

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, IC<sup>1)</sup>

## Über ein Thiophenlacton aus *Chamaemelum nobile* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

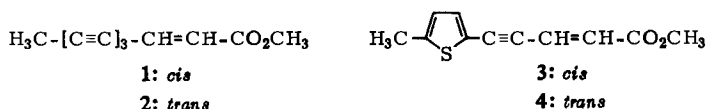
(Eingegangen am 14. Oktober 1965)

■

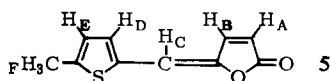
Aus den Wurzeln von *Chamaemelum nobile* L. isoliert man neben bekannten Verbindungen ein Thiophenbutenolid-Derivat, dessen Konstitution durch Synthese bewiesen und dessen Biogenese diskutiert wird.

■

Die Untersuchung der Wurzeln von *Chamaemelum nobile* L. — eine Art, die botanisch zur Sektion *Chamaemelum* der Gattung *Anthemis* L. gehört — ergibt neben den weitverbreiteten Dehydromatricariaestern **1** und **2** die biogenetisch daraus gebildeten Thiophenester **3** und **4**.



Bei der Chromatographie der etwas polareren Fraktionen isoliert man ca. 2 mg einer Substanz mit einem UV-Maximum bei 371 m $\mu$ . Die bei 117° schmelzenden Kristalle zeigen im IR-Spektrum Banden, die einem Butenolid-Derivat zugeordnet werden könnten (1795, 1765, 1645, 1100, 1065, 885/cm). Weitere Einblicke in die Struktur liefert das NMR-Spektrum. Man erkennt ein Signal für eine Methylgruppe bei 7.51  $\tau$ , die nur andeutungsweise eine Aufspaltung zeigt, und fünf olefinische Signale. Alle Daten sind am besten vereinbar mit der Formel **5**:

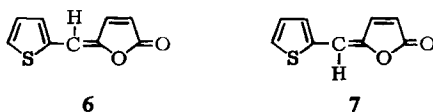


H <sub>A</sub> dd 3.91 $\tau$ ( $J_{AB} = 5.4$ ; $J_{AC} = 0.7$ Hz)	H <sub>D</sub> d (verbreitert) 2.86 $\tau$ ( $J_{DE} = 3.5$ Hz)
H <sub>B</sub> d 2.58 $\tau$ ( $J_{AB} = 5.4$ Hz)	H <sub>E</sub> dq 3.31 $\tau$ ( $J_{DE} = 3.5$ ; $J_{EF} = 0.9$ Hz)
H <sub>C</sub> s (verbreitert) 3.79 $\tau$	H <sub>F</sub> d 7.51 $\tau$ ( $J_{EF} = 0.9$ Hz)

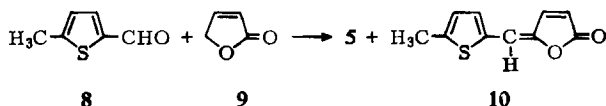
Offenbar koppeln die Methylprotonen mit beiden  $\beta$ -Thiophenwasserstoffen, obwohl das zweite Thiophenprotonendublett nicht aufgespalten ist, sondern nur verbreitert erscheint. Dadurch bedingt ist das Methylsignal kein klares Dublett. Die

<sup>1)</sup> XCVIII. Mitteil.: F. Bohlmann und H. Bornowski, Chem. Ber. **99**, 1223 (1966), vorstehend.

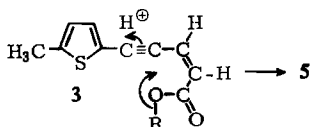
Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung folgt aus dem Vergleich mit den beiden isomeren, synthetisch dargestellten Desmethylverbindungen **6** und **7**<sup>2)</sup>. Das IR-Spektrum von **5** stimmt weitgehend mit dem von **6** überein, während es sich von dem von **7** deutlich unterscheidet. Die UV-Maxima von **5** sind gegenüber denen von **6**, wie zu erwarten, ins Langwellige verschoben.



Damit dürfte die Struktur des neuen Naturstoffs weitgehend sichergestellt sein. Zum endgültigen Beweis haben wir **5** synthetisch dargestellt. Durch Kondensation von Butenolid (**9**) mit 5-Methyl-thiophen-aldehyd-(2) (**8**) erhält man als Hauptprodukt das *trans*-Isomere **5**, das mit dem Naturstoff identisch ist.



**5** wird biogenetisch zweifellos aus **3** gebildet. Der notwendige Ringschluß scheint in der Pflanze sehr häufig abzulaufen, da schon zahlreiche derartige Butenolid-Derivate isoliert worden sind<sup>2,3)</sup>.



Bemerkenswert ist, daß bisher alle natürlichen Butenolide die *trans*-Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung zeigen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung der Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> im Varian HA 100 unter Benutzung des Varian Computers C 1024 mit TMS als innerem Standard aufgenommen.


*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Chamaemelum nobile L.*: 3400 g frische, zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:2). Der nach Eindampfen erhaltene Rückstand wurde in Benzol/Petroläther gelöst und an 100 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt.-St. II) chromatographiert. Mit Petroläther/1% Äther eluierte man ca. 10 mg **2** und 50 mg **4** sowie mit Petroläther/Äther (20:1) 6 mg **1** und 60 mg **3**. Petroläther/Äther (10:1) eluierte ein Gemisch, aus dem nach mehrfacher Rechromatographie 2 mg **5** erhalten wurden. Die Substanz war nach UV-, IR-, NMR-Spektrum und Schmp. identisch mit synthetischem Material.

<sup>2)</sup> F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Chem. Ber. **98**, 2236 (1965).

<sup>3)</sup> F. Bohlmann, K.-M. Kleine, C. Arndt und S. Köhn, Chem. Ber. **98**, 1616 (1965); P. Christensen, N. A. Sörensen, I. Bell, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, Festschrift Arthur Stoll, S. 545, Birkhäuser, Basel 1957.

*Synthese von 4-[5-Methyl-thenyliden-(2)]-buten-(2)-olid-(1.4) (5):* 1.1 g *5-Methyl-thiophen-aldehyd-(2)* wurden mit 740 mg *Buten-(2)-olid-(1.4)* und 400 mg einer gesätt. Lösung von *Piperidinacetat* in Eisessig  $2\frac{1}{2}$  Std. auf  $80^\circ$  erwärmt. Anschließend zersetzte man mit Natriumacetatlösung, nahm in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand mehrfach an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II). Mit Petroläther/5% Äther eluierte man kleine Mengen des *cis*-Isomeren **10** und anschließend 600 mg **5**, gelbe Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp.  $117^\circ$ .

UV:  $\lambda_{\text{max}} = 371, 281, 237 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 28800, 4800, 8700$ ).

IR:  1795, 1765, 1645, 1100, 1065, 885/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$  (192.2) Ber. C 62.47 H 4.20 Gef. C 62.38 H 4.17

[482/65]