

Ferdinand Bohlmann, Christian Arndt und Christa Zdero

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

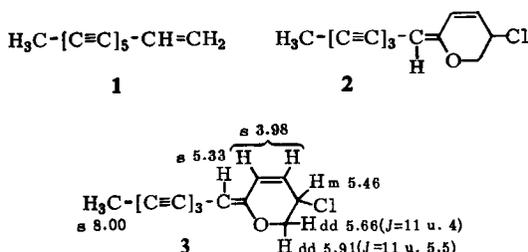
## Über neue Enolätherpolyine aus *Anaphalis*- und *Gnaphalium*-Arten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 3. Dezember 1965)

Aus verschiedenen Vertretern der Gattungen *Anaphalis* und *Gnaphalium* werden in sehr kleinen Mengen biogenetisch interessante Triacetylenverbindungen isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt.

In den bisher untersuchten 70 Arten des Tribus *Inuleae* haben wir fast immer das Tridecapentain-en **1** aufgefunden. Daneben konnten bisher nur wenige andere Acetylenverbindungen isoliert werden. In *Anaphalis margaritacea* B. et H. findet man den Enoläther **2**<sup>2)</sup>. Die Untersuchung weiterer *Anaphalis*-Arten ergibt, daß **2** typisch für diese Gattung zu sein scheint. Allerdings findet man diese Substanz auch in Vertretern der nahe verwandten Gattung *Gnaphalium*. Aus den Wurzeln von *Anaphalis triplinervis* haben wir neben **2** in kleiner Menge zwei weitere Enoläther isolieren können. Durch Dünnschichtchromatographie läßt sich von **2** eine sehr ähnliche Verbindung abtrennen, die aus Petroläther kristallisiert. Das UV-Spektrum der optisch aktiven Substanz ähnelt sehr dem von **2**, so daß zu vermuten war, daß evtl. ein Isomeres **3** von **2** vorliegt. Das NMR-Spektrum bestätigt diese Annahme<sup>3)</sup>. Das Signal des Enolätherprotons ist erwartungsgemäß zu höheren Feldern verschoben, und die Signale der Ringdoppelbindungsprotonen fallen zusammen (vgl. l. c.<sup>4)</sup>), während die übrigen Signale weitgehend denen von **2** entsprechen.



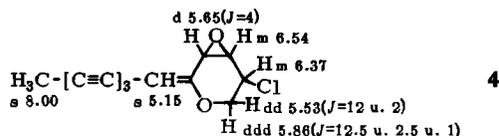
1) Cf. Mittel.: F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. **99**, 1642 (1966), vorstehend.

2) F. Bohlmann und C. Arndt, Chem. Ber. **98**, 1416 (1965).

3) Die NMR-Spektren wurden in  $\text{CCl}_4$  mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard) aufgenommen. Alle Spektren wurden mit dem Varian Computer C 1024 aufsummiert. In Klammern sind die Kopplungskonstanten in Hertz angegeben.

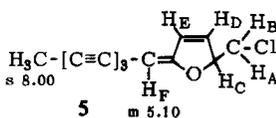
4) F. Bohlmann, C. Arndt und J. Starnick, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1605.

Aus den etwas polaren Fraktionen isoliert man eine weitere neue Substanz, deren UV-Spektrum wesentlich strukturierter ist und dem des Dehydromatricariaesters sehr ähnelt. Das IR-Spektrum zeigt jedoch, daß kein Ester vorliegt; dafür deutet eine starke Bande bei 1640/cm auf das Vorliegen eines Enoläthers hin. Das Massenspektrum ergibt ein Mol.-Gewicht von 232 mit einem für Monochlorverbindungen charakteristischen Isotopenpeak bei 234 ME. Das NMR-Spektrum zeigt nur ein olefinisches Signal bei 5.15  $\tau$ , das dem Enolätherproton entsprechen dürfte. Obwohl die zwischen 5.5 und 7  $\tau$  (5) erscheinenden Multipletts nur z. T. analysierbar sind, kann für die Verbindung nur die Struktur **4** angenommen werden. Die nochmalige Dublett-Aufspaltung des Signals für das eine Methylenproton ist nur verständlich, wenn man eine „long range“-Kopplung mit dem einen Epoxyd-Wasserstoff annimmt. Leider war für Entkopplungsversuche die Substanzmenge zu klein.



Die Formel **4** ist gut vereinbar mit dem UV-Spektrum und wäre biogenetisch als Folgeprodukt von **2** durchaus wahrscheinlich, da wir schon häufig neben dem Grundkörper das entsprechende Epoxyd isoliert haben. Eine endgültige Bestätigung der Struktur durch Abbaureaktionen war aus Substanzmangel leider nicht möglich.

Aus den Wurzeln von *Gnaphalium obtusifolium* L. haben wir neben **2** ein nur wenig polares Isomerenpaar isoliert. Die UV-Spektren der dünn-schichtchromatographisch trennbaren Substanzen sind denen von **2** und **3** sehr ähnlich, jedoch etwas mehr strukturiert. Die IR-Spektren lassen wiederum vermuten, daß es sich um Enolätherpolyine handelt (1640/cm). Die NMR-Spektren erlauben in diesem Falle eine eindeutige Aussage über die Strukturen. Es handelt sich um die *cis,trans*-isomeren Fünfring-Enoläther **5** und **6**. Die Lage der Enolätherprotonen sowie die beobachteten Kopplungen ergeben die Konfigurationen.



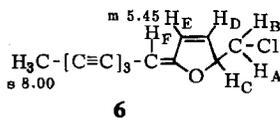
$H_A$  dd 6.58 ( $J_{AB}=10$ ;  $J_{AC}=6.5$ )

$H_B$  dd 6.33 ( $J_{AB}=10$ ;  $J_{BC}=4.5$ )

$H_C$  dddd 4.67 ( $J_{AC}=6.5$ ;  $J_{BC}=4.5$ ;  
 $J_{CD}\sim 2$ ;  $J_{CE}\sim 1.5$ )

$H_D$  ddd 3.42 ( $J_{DE}=5.5$ ;  $J_{CD}\sim 2$ ;  
 $J_{DF}=1.5$ )

$H_E$  dd 3.12 ( $J_{DE}=5.5$ ;  $J_{CE}\sim 1.5$ )



$H_A$  dd 6.56 ( $J_{AB}=10$ ;  $J_{AC}=7$ )

$H_B$  dd 6.22 ( $J_{AB}=10$ ;  $J_{BC}=4.5$ )

$H_C$  dddd 4.64 ( $J_{AC}=7$ ;  $J_{BC}=4.5$ ;  
 $J_{CD}\sim 2$ ;  $J_{CE}\sim 2$ )

$H_D$  m 3.52

$H_E$  dd 3.42 ( $J_{DE}=5.5$ ;  $J_{CE}\sim 2$ )

Alle bisher isolierten Ringverbindungen aus *Anaphalis*- und *Gnaphalium*-Arten dürften sich vom *cis*-Tetraen-epoxyd **7** ableiten, das selbst noch nicht isoliert werden



*5-Chlor-3,4-epoxy-2-[octatriin-(2.4.6)-yliden]-5,6-dihydro-2H-pyran* (4): 1.4 mg gelbliche Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 87°.

UV:  $\lambda_{\max}$  = 342.5, 319.5, 299.5, 282, 260.6, 248.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 26 500, 33 700, 23 400, 12 000, 76 600, 44 700).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240, 2200;  $-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-$  1640/cm.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Gnaphalium obtusifolium L.*: 480 g frische, zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) und chromatographierte den Extrakt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt.-St. II). Die unpolaren Anteile ergaben nach präparativer Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1:40) 4 mg 2, 10 mg 5 und 5 mg 6.

*cis-5-Chlormethyl-2-[octatriin-(2.4.6)-yliden]-2,5-dihydro-furan* (5): 3 mg gelbe Kristalle aus Petroläther, Zers. bei 90°.

UV:  $\lambda_{\max}$  = 359, 341, 279.5 und 268 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 16 800, 18 100, 23 900, 18 800).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2245, 2190;  $-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-$  1640/cm.

*trans-5-Chlormethyl-2-[octatriin-(2.4.6)-yliden]-2,5-dihydro-furan* (6): 1.4 mg gelbe Kristalle, Schmp. 69°.

UV:  $\lambda_{\max}$  = 379, 357, 336.5, 281.5, 269.5, 236.5, 227 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 14 700, 25 400, 24 000, 36 100, 27 400, 16 900, 26 800).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2220, 2180;  $-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-$  1640/cm.

[542/56]