

Ferdinand Bohlmann und Hans-Günther Kapteyn

Polyacetylenverbindungen, CIII¹⁾

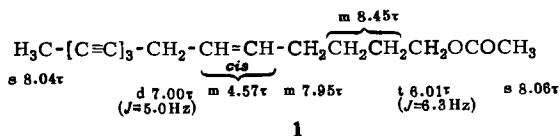
Über die Polyine aus *Chrysanthemum serotinum* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 23. Dezember 1965)

Die Untersuchung von *Chrysanthemum serotinum* L. zeigt, daß neben bekannten Inhaltsstoffen zwei interessante Triine (**1** und **3**) vorkommen, die als biogenetische Vorstufen für die anderen Verbindungen dieser Art sowie für viele weitere Polyine dieses Tribus in Betracht zu ziehen sind.

Eine orientierende Untersuchung von *Chrysanthemum serotinum* L. hatte ergeben²⁾, daß hier das Sechsring-Enolätherspiroketal **6** bzw. **7** charakteristisch zu sein scheint. Eine nochmalige eingehendere Untersuchung zeigt, daß die Inhaltsstoffe dieser Pflanze interessante biogenetische Zusammenhänge erkennen lassen. Aus den Wurzeln isoliert man nur die bereits bekannten Verbindungen **4**, **6**, **7**, **11**, **13**, **14**, **15** und **16**, während die oberirdischen Teile zwei noch nicht beschriebene Substanzen enthalten. Zusammen mit den bereits früher isolierten Acetaten **10** und **13** erhält man ein weiteres Acetat, das nach präparativer Dünnschichtchromatographie weitgehend rein erhalten wird. Im UV-Spektrum ist eine intensive Bande bei 211 m μ zu erkennen, während das IR-Spektrum neben den Acetat-Schwingungen (1750, 1245/cm) eine $\text{—C}\equiv\text{C—}$ -Schwingung (2240/cm) erkennen läßt. Banden für *trans*-Doppelbindungen fehlen. Die Lage des intensiven UV-Maximums deutet auf einen Triin-Chromophor. Das NMR-Spektrum³⁾, das sofort das Vorliegen der Gruppierungen $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ und $\text{—C}\equiv\text{C—CH}_2\text{—CH=}$ erkennen läßt, ist nur vereinbar mit der Struktur **1**:



Entsprechend ergibt die katalytische Hydrierung ein Acetat, das durch gaschromatographischen Vergleich als *n*-Tetradecanol-(1)-acetat identifiziert werden kann.

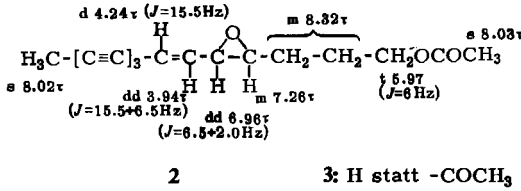
Die polareren Fraktionen enthalten einen Alkohol, mit dem typischen UV-Spektrum eines Triin-ens, das jedoch deutlich ins Langwellige verschoben ist, so daß kein einfaches Triin-en-System vorliegen kann. Das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit

¹⁾ CII. Mitteil.: F. Bohlmann, C. Arndt und C. Zdero, Chem. Ber. **99**, 1648 (1966).

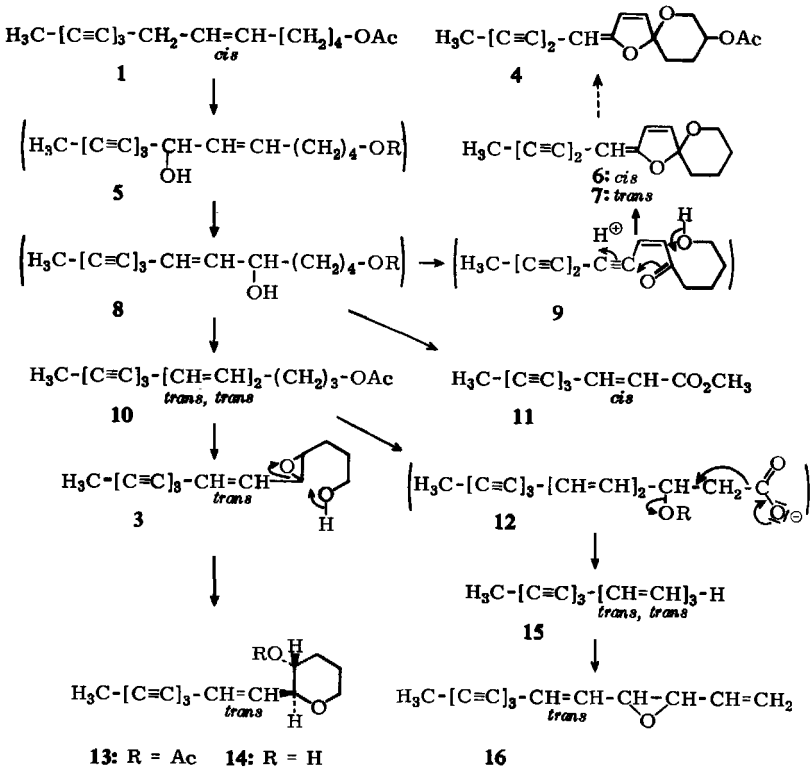
²⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski, K.-M. Kleine und P. Herbst, Chem. Ber. **97**, 1179 (1964).

³⁾ Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian HA 100 in CCl_4 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. In Klammern sind die Kopplungskonstanten in Hertz angegeben.

einer OH-Gruppe, von Dreifachbindungen und einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung. Zur Reinigung haben wir den Alkohol in das Acetat übergeföhrt, das nach Chromatographie kristallisiert erhalten wird. Das NMR-Spektrum des optisch aktiven Acetats gibt entscheidende Einblicke in die Struktur. Die olefinischen Signale zeigen, daß am C-Atom neben der Doppelbindung nur ein Wasserstoff steht, der ein Doppeldublett bei 6.96 τ liefert. Die Aufspaltung dieses Signals sowie die eines weiteren Signals bei 7.26 τ sind nur vereinbar mit der Struktur eines Epoxyds, so daß dem Acetat die Struktur **2** zukommen muß und demzufolge dem Naturstoff die Struktur **3**:



Überblickt man die in *Chrysanthemum serotinum* L. vorkommenden Acetylenverbindungen, so gewinnt man den Eindruck, daß alle Verbindungen biogenetisch aus **1** entstanden sein könnten, wie folgendes Schema zeigen möge:



Der Übergang von **1** in **8** über **5** dürfte biogenetisch leicht möglich sein. Wie wir kürzlich zeigen konnten⁴⁾, ist jedoch **8** bzw. **9** auch die Vorstufe der Spiroketale **6** bzw. **7**. Weiterhin dürfte **8** leicht in **10** übergehen, das seinerseits durch Epoxydierung **3** ergeben kann, das dann in der angegebenen Weise in **13** bzw. **14** übergeführt werden könnte. **13** und **14** sind erstmals im Tribus *Anthemideae* isoliert worden. Bisher konnten diese Tetrahydroxyranderivate nur in Vertretern des Tribus *Heliantheae* aufgefunden werden⁵⁾. Der Übergang von **8** in **11** durch oxydativen Abbau scheint ebenfalls möglich zu sein⁶⁾, ebenso wie die Bildung von **15** über **12** aus **10** durch Oxydation und Fragmentierung nach obigem Schema. Die Biogenese von **16** aus **15** konnte bereits früher gesichert werden⁷⁾.

Die Biogenese zahlreicher weiterer bekannter Acetylenverbindungen ließe sich zwanglos durch Erweiterung des Schemas einbeziehen. Bemerkenswert erscheint uns, daß Acetylenverbindungen vom Typ **1** mit einer isolierten *cis*-Doppelbindung in 9.10-Stellung, wie in der weitverbreiteten Ölsäure, in der letzten Zeit häufiger isoliert werden konnten⁸⁾, allerdings stets in sehr geringer Konzentration.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman DK 1 und die IR-Spektren in CCl₄ mit dem Beckman IR 9 aufgenommen. Für die Chromatographien verwandte man Al₂O₃ (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographien SiO₂ HF 254 (E. Merck AG). Alle bereits bekannten Substanzen charakterisierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren.

Isolierung der Polyine aus Chrysanthemum serotinum L.: 3.4 kg zerkleinerte frische Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 1) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt. Nach mehrfacher Chromatographie und präparativer Dünnschichtchromatographie erhielt man aus den Fraktionen mit Petroläther 2 mg **15**, mit Petroläther/1 % Äther 50 mg **16**, mit Petroläther/3 % Äther 60 mg **6** und 40 mg **11**. Mit 5 % Ätherzusatz erhielt man 60 mg **7** und mit 10 % Äther 60 mg **13**. Die polarerer Anteile enthielten schließlich noch 10 mg **4** und 10 mg **14**.

6.8 kg gut zerkleinerte frische oberirdische Teile wurden ebenfalls zweimal mit Äther/Petroläther extrahiert und der erhaltene Extrakt chromatographisch aufgetrennt. Man erhielt mit Petroläther/1 % Äther ca. 1 mg **16**. Die Fraktionen mit Petroläther/8 % Äther konnten erst nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie weitgehend aufgetrennt werden. Man erhielt je 15 mg **10** und **13** sowie 10 mg **1**. Im Anschluß an **1** eluierte man schließlich mit Äther/Petroläther (1 : 3) 30 mg nicht völlig reines **3**, das mit einem Begleitstoff kristallisierte.

4) F. Bohlmann und G. Florentz, Chem. Ber. 99, 990 (1966).

5) Sir E. Jones, Chem. Communications 1965, 152; S. Cascon, W. Mors, B. Tursch, R. Aplin und L. Durham, J. Amer. chem. Soc. 87, 5237 (1965).

6) Durch Verfütterung langkettiger Triinsäuren konnte inzwischen gezeigt werden, daß diese in der Pflanze tatsächlich zu Dehydromatricariaester oxydativ abgebaut werden (F. Bohlmann und Mitarbb., unveröffentlicht).

7) F. Bohlmann, U. Hinz, A. Seyberlich und J. Repplinger, Chem. Ber. 97, 809 (1964).

8) F. Bohlmann, H. Mönch und U. Niedballa, Chem. Ber. 99, 586 (1966); F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 98, 872 (1965); F. Bohlmann und Mitarbb., unveröffentlicht.

Tetradecaen-(5)-triin-(8.10.12)-ol-(1)-acetat (1): Farbloses Öl, das nicht völlig rein erhalten werden konnte.

UV: $\lambda_{\max} = 211 \text{ m}\mu$ ($\epsilon > 100000$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{OAc}$ 1750, 1245/cm.

5 mg 1 hydrierte man in Äther/1% Eisessig mit Palladium/Bariumsulfat (5-proz.). Das Hydrierungsprodukt war gaschromatographisch identisch mit *n-Tetradecanol-(1)-acetat* (Perkin Elmer F 7, Carbowax 20 M-Säule, Trägergas Wasserstoff).

4.5-Epoxy-tetradecaen-(6)-triin-(8.10.12)-ol-(1) (3): Der nicht völlig rein erhaltene Alkohol 3 zeigte UV-Maxima bei 333, 311, 291 m μ und IR-Banden bei 3620 ($-\text{OH}$); 2240 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) und 950/cm (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$).

Acetat: 15 mg 3 erwärmte man in 2 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. auf 80°. Nach Abdestillieren des Anhydrids und Chromatographie (Äther/Petroläther 1:15) erhielt man aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 45° (70%).

$$[\alpha]_{22}^{\lambda} = \frac{578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \text{ m}\mu}{+ 84.3 \quad + 95.1 \quad + 177.1 \quad + 280.5} \quad (c = 0.46 \text{ in Äther}) \\ \text{(Leitz LEP 1)}$$

UV: $\lambda_{\max} = 333, 310.5, 291, 274, 258.5, 249, 238, 234.4 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 18100, 26500, 19600, 10200, 5800, 107200, 72700, 73800$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{OCOCH}_3$ 1750, 1245; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 950; $-\text{CH}-\text{CH}-$
900/cm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (256.3) Ber. C 74.97 H 6.30 Gef. C 74.43 H 6.49

[574/65]