

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

99. Jahrg. Nr. 8

S. 2413–2717

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

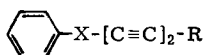
Polyacetylenverbindungen, CVII¹⁾Die Inhaltsstoffe von *Lonas annua*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

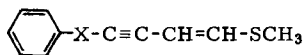
(Eingegangen am 8. Februar 1966)

Die Wurzeln und oberirdischen Teile von *Lonas annua* enthalten vorwiegend phenylsubstituierte Acetylenverbindungen. Die Strukturen von zwei neuen Vertretern werden aufgeklärt und durch Synthese bestätigt. Die biogenetische Stellung dieser Verbindungen wird diskutiert.

Im Tribus *Anthemideae* sind phenylsubstituierte Verbindungen in mehreren Gattungen aufgefunden worden²⁾. Am weitesten verbreitet ist das neben 2–8 vorkommende Capillin (1).



- 1: X = CO, R = CH₃
 2: X = CO, R = H
 3: X = CH(OAc), R = CH₃
 4: X = CH₂, R = CH₃
 5: X = CH₂, R = H



- 6: X = CO (*cis*)
 7: X = CO (*trans*)
 8: X = CH₂ (*cis*)

Mit ³H-markiertem 1 konnte gezeigt werden³⁾, daß 6 über 2 aus 1 gebildet wird. Es war daher anzunehmen, daß 1 in der Pflanze durch oxydativen Abbau der Methylgruppe in 2 übergeführt werden kann.

Während die Wurzeln von *Lonas annua* nur 1 und 3 enthalten, isoliert man aus den oberirdischen Teilen zwei neue Substanzen, die beide das typische UV-Spektrum eines Phenyl-on-diins aufweisen (293, 277 und 265 m μ). Die unpolare Verbindung

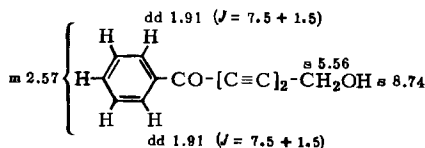
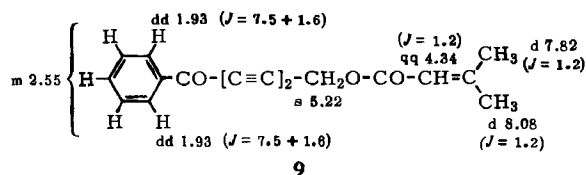
¹⁾ CVI. Mitteil.: F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 99, 2096 (1966).

²⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Fortschr. chem. Forsch. 4, 138 (1962).

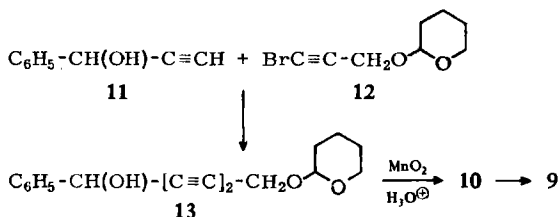
³⁾ F. Bohlmann, U. Hinz, A. Seyberlich und J. Repplinger, Chem. Ber. 97, 809 (1964); F. Bohlmann, W. v. Kap-herr, C. Rybak und J. Repplinger, ebenda 98, 1736 (1965).

zeigt im IR-Spektrum das Vorliegen der Gruppierung $-\text{CO}-\text{C}\equiv\text{C}-$ (2250, 2160, 1655/cm) sowie einer weiteren Carbonylgruppe (1735/cm). Das NMR-Spektrum der aus Petroläther kristallisierenden Verbindung zeigt die charakteristischen Signale einer Benzoyl-Verbindung neben einem CH_2 -Singulett bei 5.22 τ , einem olefinischen Multipllett bei 4.34 τ sowie zwei Methylidubletts bei 7.82 und 8.08 τ . Diese Signale sind nur vereinbar mit der Struktur 9.

Bei dem zweiten Stoff handelt es sich nach der OH-Bande bei 3615/cm im IR-Spektrum um einen Alkohol. Das NMR-Spektrum läßt sofort erkennen, daß hier der dem Ester 9 zugrundeliegende Alkohol 10 vorliegt.



Durch Synthese lassen sich die Strukturen sichern. Die Cadiot-Kupplung von 1-Phenyl-propargylalkohol (11) mit dem Tetrahydropyranyläther des Brompropargylalkohols (12) liefert das Carbinol 13, das nach Mangandioxid-Oxydation und Hydrolyse den Ketoalkohol 10 ergibt. Durch Veresterung mit β -Methyl-crotonsäure erhält man den Ester 9. Beide Verbindungen sind nach den IR- und UV-Spektren und den Schmelzpunkten identisch mit den Naturstoffen:



Demnach findet man in den oberirdischen Teilen von *Lonas annua* das fehlende Zwischenglied des Übergangs von 1 in 2 bzw. 6 oder 7. In 9 wurde erstmals ein β -Methyl-crotonsäureester eines Polyins isoliert, während bisher neben den weitverbreiteten Acetaten nur Angelicaester und Isovaleriansäureester gefunden wurden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 bzw. CHCl_3 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren im Varian HA 100 (z. T. unter Benutzung des Varian Computers 1024) in CDCl_3 aufgenommen.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Lonas annua: 500 g frische, zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt-rückstand, gelöst in Petroläther, an Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Äther/Petroläther (1 : 20) eluierte man 40 mg **1** und 2 mg **3**.

600 g zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al_2O_3 (Akt.-St. II). Mit Petroläther/Äther (10 : 1) eluierte man 20 mg **9** und mit Petroläther/Äther (1 : 1) 8 mg **10**.

β -Methyl-crotonsäure-[5-benzoyl-pentadiin-(2.4)-yl-ester] (9): Gelbliche Kristalle aus Petroläther, Schmp. 36.5°.

UV: λ_{max} 292.5, 276.5, 265, 213 m μ ($\epsilon = 10800, 14700, 11900, 24900$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2250, 2160; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1735; $>\text{C}=\text{O}$ 1655; $-\text{CH}=\text{C}$ 1620/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30 Gef. C 76.93 H 5.27

5-Benzoyl-pentadiin-(2.4)-ol-(1) (10): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 93°.

UV: λ_{max} 293.5, 277.5, 265.5 m μ ($\epsilon = 12000, 16400, 13500$).

IR: $-\text{OH}$ 3615; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2250, 2160; $>\text{C}=\text{O}$ 1700/cm.

Synthese von 10 und 9: 308 mg *1-Phenyl-propargylalkohol* (**11**) in 10 ccm Methanol/Dimethylformamid (1 : 1) versetzte man mit 20 mg Kupfer(I)-chlorid, 100 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 0.6 ccm 40-proz. Äthylamin-Lösung und dann mit 510 mg *3-Brom-propargylalkohol-tetrahydropyranyläther* (**12**) in 3 ccm Methanol. Man rührte 30 Min. bei 30°, versetzte mit Wasser und nahm in Äther auf. Die mit Wasser neutralgewaschene Lösung wurde getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt oxydierte man in 30 ccm Äther mit 5 g Mangandioxid 2 Stdn. bei 20°, erwärmte den Eindampfrückstand 15 Min. in 20 ccm Methanol und 5 ccm 2*n* H_2SO_4 auf 50°, nahm nach Zugabe von Wasser in Äther auf und isolierte den erhaltenen Ketoalkohol durch Kristallisation aus Äther/Petroläther; farblose Kristalle, Schmp. 93°, Ausb. 20% **10**.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (184.2) Ber. C 78.21 H 4.38 Gef. C 77.97 H 4.43

20 mg **10** wurden mit 20 mg *β -Methyl-crotonsäurechlorid* in 2 ccm Benzol 30 Min. auf 70° erwärmt. Nach Zugabe von Äther wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt, die Ätherphase getrocknet und eingedampft. Den Rückstand chromatographierte man an Al_2O_3 . Die mit Petroläther/Äther (10 : 1) erhaltene Fraktion ergab farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 36°, Ausb. 80% **9**.

[45/66]