

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, CXIX¹⁾

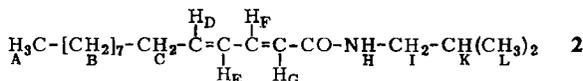
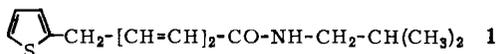
Über zwei neue Isobutylamide aus *Chrysanthemum frutescens* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 30. Juli 1966)

Aus *Chrysanthemum frutescens* L. isoliert man neben dem bereits bekannten Thiophenamid **1** zwei weitere Amide (**2** und **3**), deren Strukturen geklärt werden.

Die Wurzeln von *Chrysanthemum frutescens* L. enthalten zahlreiche Acetylenverbindungen²⁾. Daneben isoliert man das Thiophenamid **1**³⁾. Eine erneute Untersuchung der polaren Fraktionen ergibt, daß diese Pflanze weitere Amide enthält. Durch präparative Dünnschichtchromatographie gelingt es, die unpolarste Substanz C₁₈H₃₃NO in reiner Form zu gewinnen. Das UV-Spektrum mit einem Maximum bei 251 m μ ($\epsilon = 35000$) deutet auf das Vorliegen eines Dienamids. Das IR-Spektrum bestätigt diese Annahme. Banden bei 3460, 1670, 1560/cm sind charakteristisch für ein sekundäres⁴⁾ Amid und Banden bei 1625 und 1005/cm für ein *trans.trans*-Dien. Das NMR-Spektrum ist nur mit Struktur **2** vereinbar. Entsprechend erhält man bei der katalytischen Hydrierung n-Tetradecansäure-isobutylamid, das gaschromatographisch identifiziert wird.



H _A	m 9.12	H _G	d 4.13 ($J_{\text{FG}} = 15$)
H _B	m 8.74	H _H	t (breit) 3.52 ($J = 6$)
H _C	m 7.87	H _I	t 6.87 ($J = 6$)
H _D + H _E	m 3.97	H _K	m 8.20
H _F	dd 2.83 ($J_{\text{EF}} = 10$, $J_{\text{FG}} = 15$ Hz)	H _L	d 9.08 ($J = 6.5$)

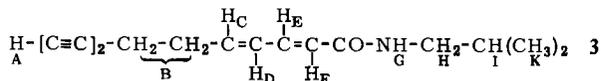
Im Anschluß an **1** erhält man ein weiteres Amid, das im IR-Spektrum das Vorliegen einer Acetylen-H-Bindung erkennen läßt (3320/cm). Nach Reinigung über das Silbersalz erhält man ein kristallisiertes Amid mit einem UV-Maximum bei 249.5 m μ und IR-Banden, die wiederum eine sekundäre Amidgruppe (3460, 1670, 1560/cm) sowie ein *trans.trans*-Dien (1640, 1000/cm) und die Gruppierung $-\text{C}\equiv\text{C}$ —H

¹⁾ CXVIII. Mitteil.: F. Bohlmann, U. Niedballa und K.-M. Rode, Chem. Ber. 99, 3552 (1966).

²⁾ F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 95, 39, 602 (1962).

³⁾ E. Winterfeldt, Chem. Ber. 96, 3349 (1963).

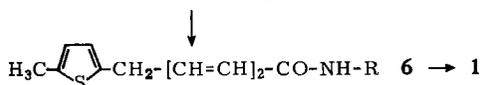
(3320, 2235, 2080/cm) vermuten lassen. Das NMR-Spektrum und die Hydrierung zu Undecansäure-isobutylamid sind nur mit der Struktur **3** vereinbar⁴⁾:



H _A	s	8.12 (verbreitert)	H _F	d	4.11 ($J_{\text{EF}} = 15$)
H _B	m	7.66	H _G	t	(breit) 3.22 ($J = 6$)
H _C + H _D	m	3.9	H _H	t	6.93 ($J = 6$)
H _E	dd	2.95 ($J_{\text{DE}} = 10$, $J_{\text{EF}} = 15$ Hz)	H _I	m	8.21
			H _K	d	9.09 ($J = 6.5$)

Damit enthalten die Wurzeln von *Chrysanthemum frutescens* L. drei Isobutylamide mit verschiedener Kettenlänge. Trotz intensiver Suche ist es nicht gelungen, die wahrscheinliche biogenetische Vorstufe von **1**, das Amid **4**, zu isolieren.

Offensichtlich sind die biogenetischen Beziehungen recht komplex, zumal bereits früher bei Verfütterung von 1-¹⁴C-Acetat gefunden wurde⁵⁾, daß die Carbonylgruppe in **1** nicht aus dem Acetat-carboxyl stammt. Es bleibt die Frage zu klären, ob für **2** und **3** das gleiche gilt oder nicht.



Möglicherweise entsteht **1** aus dem C₁₁-Derivat **5**, das wiederum durch Isomerisierung von **3** gebildet werden könnte, durch oxydative Eliminierung der ringständigen Methylgruppe von **6** (vgl. l. c.⁶⁾). Damit wäre gleichzeitig eine Deutung für die Aktivitätsverteilung in **1** bei Verfütterung von 1-¹⁴C-Acetat gegeben.

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

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl₄ gegen TMS als inneren Standard im Varian HA 100 gemessen. Alle Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Die Gaschromatogramme wurden im Perkin Elmer F 7 (Säule: Carbowachs 20 M, H₂ als Trägergas) ausgeführt.

⁴⁾ Das entsprechende Δ²-cis-Isomere haben wir aus *Echinacea*-Arten isoliert (F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. **99**, 3197 (1966), dort weitere Lit. über natürlich vorkommende Isobutylamide).

⁵⁾ F. Bohlmann und R. Jente, Chem. Ber. **99**, 995 (1966).

⁶⁾ F. Bohlmann, M. Wotschokowsky, U. Hinz und W. Lucas, Chem. Ber. **99**, 984 (1966); F. Bohlmann und U. Hinz, ebenda **98**, 876 (1965); F. Bohlmann, U. Hinz, A. Seyberlich und J. Replinger, ebenda **97**, 809 (1964).

Isolierung der Amide aus Chrysanthemum frutescens L.: Die polaren Fraktionen eines Extraktes aus 2.5 kg Wurzeln (Petroläther/25–50% Äther) wurden erneut chromatographiert und durch präparative Dünnschichtchromatographie (SiO₂ HF 254, Äther/Petroläther 1:1) gereinigt. Man erhielt als unpolare Fraktion (Petroläther/Äther 15%) ca. 50 mg **2**, anschließend 5 mg *Frutescinon*² (20% Äther), 500 mg **1** (25% Äther) und schließlich 20 mg **3** (25% Äther), das über das Silbersalz gereinigt wurde.

1 und **3** isolierte man auch aus den Wurzeln von *Chrysanthemum gracilis*.

trans.trans-Tetradecadien-(2.4)-säure-(1)-isobutylamid (2): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 84.5°.

UV: λ_{\max} 251 m μ ($\epsilon = 35000$).

IR: –CONHR 3460, 1670, 1560; *trans.trans*-[CH=CH]₂– 3085, 3025, 1625, 1005/cm.

C₁₈H₃₃NO (279.5) Ber. C 77.36 H 11.90 Gef. C 77.51 H 11.94

5 mg **2** hydrierte man in Äther mit Palladium/BaSO₄ (5-proz.). Das Hydrierungsprodukt war gaschromatographisch (Temp. 250°) identisch mit *n-Tetradecansäure-(1)-isobutylamid*.

trans.trans-Undecadien-(2.4)-diin-(8.10)-säure-(1)-isobutylamid (3): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 99/100°.

UV: λ_{\max} 249.5 m μ ($\epsilon = 33900$).

IR: –CONHR 3460, 1670, 1560; –[C≡C]₂–H 3320, 2235, 2080; *trans.trans*-[CH=CH]₂– 3080, 1640, 1000/cm.

3 mg **3** hydrierte man wie oben und erhielt *n-Undecansäure-(1)-isobutylamid*, das gaschromatographisch identifiziert wurde (Temp. 220°).

[320/66]