

Ferdinand Bohlmann, Käthe-Marie Rode und Christa Zdero

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

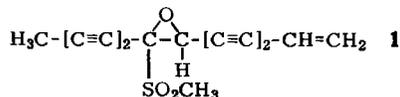
## Polyine aus dem Tribus *Helenieae*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 25. August 1966)

Die bisher untersuchten Arten des Tribus *Helenieae* zeigen, daß die botanische Unterteilung dieses Tribus gut mit den gefundenen Inhaltsstoffen übereinstimmt. Neben bereits bekannten Polyinen werden einige neue Verbindungen (1, 2, 6, 10) isoliert, die sich biogenetisch von dem weitverbreiteten Pentainen 3 ableiten.

Von den Arten des Tribus *Helenieae* sind bisher nur wenige auf Acetylenverbindungen untersucht worden. Aus den Wurzeln verschiedener *Gaillardia*-Arten haben wir zwei kristallisierte sehr instabile Verbindungen isoliert, die im IR-Spektrum intensive C≡C-Banden zeigen. Während die etwas polarere Substanz praktisch keine UV-Absorption oberhalb von 220 m $\mu$  zeigt, weist das UV-Spektrum der anderen Verbindung Maxima bei 293, 276, 260.5 und 218 m $\mu$  auf. Es könnte sich demnach um einen Diin-en-Chromophor handeln, dessen Maxima durch eine weitere Gruppe etwas ins Langwellige verschoben sind. Das IR-Spektrum mit Acetylenbanden bei 2255 und 2233/cm läßt das Vorliegen eines Sulfons vermuten (1344/cm). Banden bei 3040, 1874, 1605 und 940/cm deuten auf eine Vinyl-Endgruppe, die neben einer Dreifachbindung steht. Das NMR-Spektrum der Substanz bestätigt das Vorliegen eines Methylsulfons [ $\delta$  6.88  $\tau$  (3)] und einer Vinylgruppe [ $\delta$  4.00–4.35  $\tau$  (3)]. Ein Singulett bei 8.01  $\tau$  (3) ist einer Acetylen-Methylgruppe zuzuordnen, während ein Singulett bei 5.91  $\tau$  (1) zunächst schwierig zugeordnet werden kann. Die Elementaranalyse liefert jedoch auf C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S stimmende Werte, so daß im Molekül noch eine weitere Sauerstofffunktion enthalten sein muß. Da die Verbindung optisch aktiv ist und keine OH-Gruppe enthält, bleibt praktisch nur ein Epoxid als Möglichkeit übrig. Eine IR-Bande bei 885/cm ist damit gut vereinbar. Unter Berücksichtigung des UV-Spektrums und der Summenformel ist somit nur die biogenetisch ebenfalls recht wahrscheinliche Struktur 1 mit allen Daten für das Sulfon vereinbar:

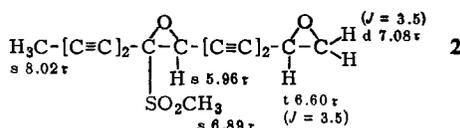


Die Lage des Signals für den Epoxid-Wasserstoff (5.91  $\tau$ ) läßt weiterhin eine *cis*-Struktur vermuten (s. u. Lage des Protons an C-2 im NMR-Spektrum von 2).

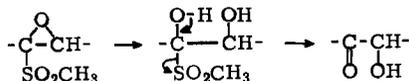
<sup>1)</sup> CXX. Mittel.: F. Bohlmann und E. Bresinsky, Chem. Ber. 100, 107 (1967).

Aus dem UV-Spektrum von **1** erkennt man, daß die Epoxy-sulfon-Gruppierung die Maxima um ca. 10 m $\mu$  ins Langwellige verschiebt. **1** ist das erste natürlich vorkommende Polyin-sulfon.

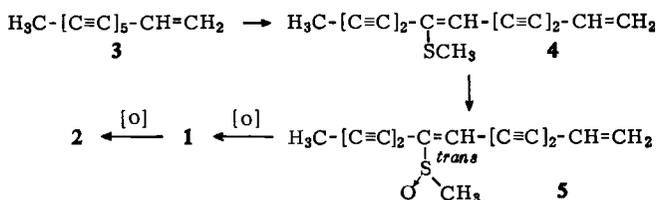
Die zweite, etwas polarere Substanz ist ebenfalls optisch aktiv und zeigt im IR-Spektrum wiederum Banden für Dreifachbindungen (2258, 2170/cm), für eine Sulfongruppe (1344/cm) und für Epoxid-Gruppierungen (887 und 846/cm). Die C,H-Analyse erfordert gegenüber **1** ein weiteres O-Atom. Diese Daten und das NMR-Spektrum sind nur vereinbar mit der Struktur **2**:



Alle Versuche, **1** oder **2** definiert aufzuspalten, sind mißlungen. Da derartige Epoxid-sulfone offenbar noch nicht bekannt sind, kann nicht entschieden werden, was als Spaltprodukt bei saurer oder alkalischer Hydrolyse zu erwarten ist. Möglicherweise bildet sich primär über das instabile Hydroxysulfon ein  $\alpha$ -Hydroxyketon, das jedoch in verschiedener Weise weiterreagieren könnte:

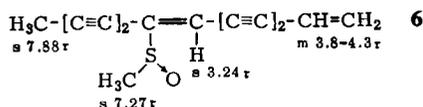


Die neuen Substanzen sind Oxydationsprodukte des aus *Flaveria repanda* Lag. isolierten Thioäthers **4**<sup>2)</sup>, der biogenetisch aus dem Pentainen **3** gebildet wird<sup>3)</sup>. Neben **4** kommt in *Flaveria repanda* Lag.<sup>2)</sup> auch das Sulfoxid **5** vor, das evtl. eine Zwischenstufe bei der biologischen Oxydation von **4** zu **1** und **2** darstellt:



**1** haben wir neben **3** auch aus *Helenium californicum* Dougl. und *Helenium aromaticum* Bailey isoliert.

Aus den Wurzeln von *Helenium hoopesii* A. Gray läßt sich neben **3** das Sulfoxid **5** und das bisher noch nicht aufgefundene *cis*-Isomere **6** isolieren:

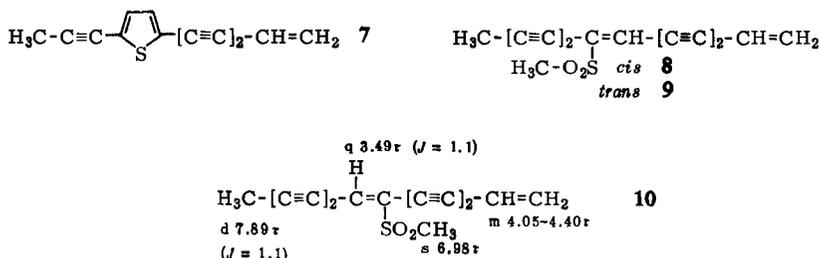


2) F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **96**, 1229 (1963).

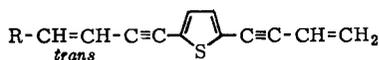
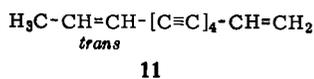
3) F. Bohlmann und U. Hinz, Chem. Ber. **98**, 876 (1965).

Wie zu erwarten, ist das NMR-Signal des olefinischen Protons neben der Sulfoxidgruppe im *cis*-Isomeren zu niederen Feldern verschoben. Durch UV-Isomerisierung läßt sich **6** in das bekannte *trans*-Isomere **5** überführen.

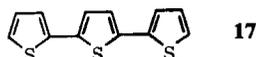
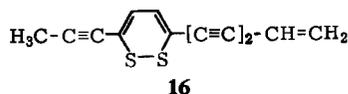
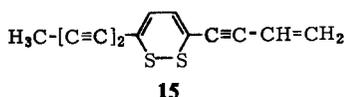
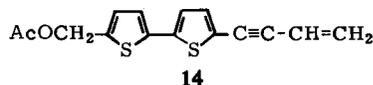
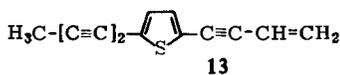
Aus den Wurzeln von *Helenium tenuifolium* Nutt. isoliert man neben **3** das Thiophenderivat **7** und in sehr kleiner Menge ein Sulfon, das nicht identisch ist mit den Sulfonen **8** bzw. **9**, die synthetisch dargestellt wurden<sup>4)</sup>. Das NMR-Spektrum ist jedoch sehr ähnlich dem von **8** bzw. **9**. Lediglich die Acetylen-Methylgruppe erscheint als Dublett bei  $d\ 7.89\tau$  ( $J = 1.1$  Hz) und entsprechend das olefinische Proton neben der Sulfongruppe als Quartett bei  $3.49\tau$  ( $J = 1.1$  Hz). Damit liegt offenbar das isomere Sulfon **10** mit *trans*-Konfiguration vor, da bei der Isomerisierung ein Quartett bei  $3.11\tau$  ( $J = 1$  Hz) zu beobachten ist, das nur bei einer *cis*-Anordnung des olefinischen Protons tiefer liegen kann.



Ordnet man die bisher untersuchten Arten aus dem Subtribus *Heleninae* des Tribus *Helenieae* nach ihren Inhaltsstoffen, so ergibt sich eine deutliche Parallele zur botanischen Systematik. Außer den bereits erwähnten Verbindungen kommen noch folgende vor:



**12** (R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OAc, CHO)



Entsprechend der Einteilung im *Engler-Prantl*<sup>5)</sup> ergibt sich folgendes Bild für die untersuchten Arten des Subtribus *Heleninae*:

<sup>4)</sup> F. Böhlmann und A. Seyberlich, Chem. Ber. **98**, 3015 (1965).

<sup>5)</sup> A. Engler und K. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, Bd. 4/5. Abtlg. S. 251.

Inhaltsstoffe in den Arten des Subtribus *Heleninae*

Gruppe <sup>5)</sup>	Gattung	Inhaltsstoffe	Zahl der Arten
Ba $\gamma$	<i>Baeria</i> F. M.	11, 12 <sup>6,7)</sup>	5
	<i>Lasthenia</i> Cass.	11, 12 <sup>6)</sup>	1
Bb $\epsilon$ I	<i>Schkuhria</i> Roth	3, 7, 16 <sup>6,8)</sup>	3
	<i>Palafoxia</i> Lag.	3, 16 <sup>7)</sup>	1
Bb $\epsilon$ II	<i>Eriophyllum</i> Lag.	3, 13, 15 <sup>8,9)</sup>	2
	<i>Chaenactis</i> DC.	3, 13, 15 <sup>7)</sup>	1
Bb $\epsilon$ IV	<i>Helenium</i> L.	1, 3, 5, 6, 7, 10	4
	<i>Gaillardia</i> Foug.	1, 2, 4	5
Bb $\alpha$	<i>Flaveria</i> Juss.	3, 4, 5, 14, 17 <sup>2)</sup>	1

Danach sind alle Gattungen recht nahe verwandt. Stets findet man Schwefelacetylenverbindungen, die sich biogenetisch von **3** und nur für die Gruppe Ba  $\gamma$  von **11** ableiten. Nur die Gruppen Bb  $\epsilon$  IV und Bb  $\alpha$  enthalten weiter oxydierte Schwefelverbindungen, das gilt besonders für die Gattung *Gaillardia*; lediglich die einjährige Art *Gaillardia pulchella* Foug. enthält **3** und **4**; aus den anderen Arten isoliert man dagegen die stark oxydierten Verbindungen **1** und **2**. Die Gattung *Flaveria* bildet gewissermaßen den Übergang zum Subtribus *Tagetinae*. Die Gattung *Tagetes* enthält praktisch nur Dithienyl-derivate<sup>10)</sup>, die sich von **14** ableiten und Terthienyl (**17**).

Leider sind uns bisher keine Arten der beiden ersten Subtribus des Tribus *Helenieae* zugänglich gewesen. Es dürfte interessant sein, zu prüfen, ob der ganze Tribus im Hinblick auf die vorkommenden Acetylenverbindungen relativ einheitlich ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen 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<sub>4</sub> oder CHCl<sub>3</sub> im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> oder CDCl<sub>3</sub> im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard gemessen. Die optischen Drehwerte wurden im Leitz LEP 1 in Äther bestimmt. Für die Säulenchromatographie verwandte man Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) Kieselgel HF 254 (E. Merck AG). Die untersuchten Wurzeln wurden frisch zerkleinert und zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) bei 20° extrahiert. Die i. Vak. eingedampften Extrakte chromatographierte man zunächst grob an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und reinigte die einzelnen Fraktionen durch präparative DC. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

*Isolierung der Polyine aus Gaillardia aristata Pursh.*: Der Extrakt (3 g) aus 1.05 kg Wurzeln ergab nach mehrfacher Chromatographie (Petroläther/20–25% Äther) sowie nach DC (Methylenchlorid als mobile Phase) 30 mg **1** und 60 mg **2**.

<sup>6)</sup> F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. **97**, 2125 (1964).

<sup>7)</sup> F. Bohlmann und Mitarbb., unveröffentlicht.

<sup>8)</sup> F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **98**, 3081 (1965).

<sup>9)</sup> J. Mortensen, J. Sørensen und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. **18**, 2392 (1964).

<sup>10)</sup> F. Bohlmann und P. Herbst, Chem. Ber. **95**, 2945 (1965); R. Atkinson, R. F. Curtis und G. T. Phillips, J. chem. Soc. [London] **1966**, 1101.

250 g Wurzeln von *Gaillardia amblyodon* J. Gray gaben 2 mg 1 und 5 mg 2; 250 g *G. drummondii* 2 mg 1 und 2 mg 2; 240 g *G. lutea* 5 mg 1 und 10 mg 2 und 100 g *G. pulchella* Foug. 1 mg 3 und 5 mg 4.

7.8-Epoxy-8-methylsulfon-tridecen-(1)-tetraen-(3.5.9.11) (1): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, die bei ca. 70° polymerisieren.

UV:  $\lambda_{\max} = 293, 276, 260.5, 218 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 10800, 14600, 11300, 72700$ ).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2255, 2233;  $-\text{SO}_2-$  1344;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  3040, 1874, 1605, 940;  885/cm.

$$[\alpha]_{25}^{\lambda} = \frac{578}{+412} \frac{546}{+476} \frac{435}{+885} \frac{405 \text{ m}\mu}{+1107^{\circ}} \quad (c = 1.305)$$

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$  (258.3) Ber. C 65.10 H 3.90 S 12.42 Gef. C 65.50 H 3.92 S 12.25

1.2.7.8-Diepoxy-8-methylsulfon-tridecatetraen-(3.5.9.11) (2): Farblose Kristalle aus  $\text{CCl}_4$ /Äther, Zers. ca. 80°.

UV:  $\lambda_{\max} = 213 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 60000$ ).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2258, 2170;  $-\text{SO}_2-$  1344;  887, 846/cm.

$$[\alpha]_{25}^{\lambda} = \frac{578}{+543} \frac{546}{+628} \frac{436}{+1140} \frac{405 \text{ m}\mu}{+1440^{\circ}} \quad (c = 0.59)$$

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$  (274.3) Ber. C 61.29 H 3.66 Gef. C 61.42 H 3.73

Isolierung der Polyine aus *Helenium hoopesii* A. Gray: Der Extrakt aus 4.7 kg Wurzeln (30 g) wurde zunächst grob chromatographiert. Die Petroläther-Eluate enthielten 30 mg 3, während die mit 20–30% Ätherzusatz 120 mg 6 und 90 mg 5 enthielten [DC: Äther/Petroläther (1:2)].

cis-8-Methylsulfon-tridecadien-(1.7)-tetraen-(3.5.9.11) (6): Gelbliches Öl.

UV:  $\lambda_{\max} = 357, 335.5, 270, 239, 226 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 23900, 25300, 10900, 24000, 29300$ ).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2245, 2200, 2130;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1860, 930;  $-\text{SO}-$  1095/cm.

$$[\alpha]_{25}^{\lambda} = \frac{578}{-68} \frac{546}{-55} \frac{436 \text{ m}\mu}{+402^{\circ}} \quad (c = 1.80)$$

10 mg 6 wurden in 10 ccm Petroläther 45 Min. mit UV-Licht bestrahlt (Heraeus-Quarzlampe). Nach DC erhielt man neben unverändertem 6 (5 mg) das trans-Sulfoxid 5 (2 mg), identisch nach IR- und UV-Spektrum mit authentischem Material<sup>2)</sup>.

Isolierung der Polyine aus *Helenium californicum* Dougl.: Der Extrakt aus 1.5 kg Wurzeln ergab ca. 1 mg 3 und 5 mg 1.

Isolierung der Polyine aus *Helenium aromaticum* Bailey: 600 g Wurzeln gaben nach Chromatographie des Extraktes ca. 5 mg 1.

Isolierung der Polyine aus *Helenium tenuifolium* Nutt.: Die Chromatographie des Extraktes von 900 g frischen, zerkleinerten Wurzeln ergab ca. 1 mg 3, 10 mg 7 und ca. 8 mg 10 (Äther/Petroläther (1:3) als Elutionsmittel). 10 konnte nach mehrfacher DC rein erhalten werden (Äther/Petroläther (1:1) als mobile Phase).

7-Methylsulfon-tridecadien-(1.7)-tetraen-(3.5.9.11) (10): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, die beim Erwärmen ohne zu schmelzen polymerisieren.

UV:  $\lambda_{\max} = 360, 343, 276, 260, (235), 227, 215 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 36400, 34400, 12350, 12500, 30800, 40500, 33600$ ).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2210, 2150;  $-\text{SO}_2-$  1345;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1870, 940/cm. [352/66]