

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 161¹⁾

Neue Acetylenverbindungen aus *Aster schreberi* Ch. G. Nees

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 11. September 1968)

Aus *Aster schreberi* Ch. G. Nees werden mehrere neue Acetylenverbindungen (**2**, **3**, **4**, **5**, **7**, **9**, **11**, **13** und **14**) isoliert und aufgeklärt. Zwei weitere Arten der Sektion *Biotia* enthalten ebenfalls nur diese und keine bisher bekannten Acetylenverbindungen. Die Biogenese wird diskutiert.

Die *Aster*-Arten der Sektion *Biotia*, die neuerdings auch als eigene Gattung angesprochen wird, sind bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Es war daher von Interesse, wieweit diese Arten sich auch in ihren Acetylenverbindungen von denen der typischen *Aster*-Arten unterscheiden. Wir haben daher drei Arten — *Aster schreberi* Ch. G. Nees, *A. macrophyllum* L. und *A. latifolia* — eingehender untersucht. In allen Fällen erkennt man sofort, daß hier die typischen Inhaltsstoffe²⁾, wie z. B. Lachnophyllumester oder Matricariaester, fehlen. Dafür findet man jedoch mehrere zum Teil schwer trennbare Verbindungen mit dem UV-Spektrum eines En-in-diens³⁾ (λ_{\max} 310 und 294 m μ).

Die unpolarsten Chromatographiefraktionen enthalten neben nicht näher untersuchten Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen ein nicht trennbares Gemisch von zwei En-in-dien-Kohlenwasserstoffen. Nach dem IR-Spektrum sind beide Substanzen *trans.trans*-Diene, die dazu noch eine *trans*-Doppelbindung und eine Vinylgruppe enthalten (990, 957 und 910/cm). Das Massenspektrum des Gemisches ergibt die Summenformeln C₁₇H₂₄ und ca. 15% C₁₇H₂₂. Das NMR-Spektrum zeigt im Bereich der olefinischen Signale, wie auch in den Spektren der weiter unten beschriebenen Verbindungen, komplizierte Multipletts, die nur z. T. interpretierbar sind. Zusammen mit dem Massenspektrum⁴⁾ kommen jedoch nur die Strukturen **1** oder **2** für die Hauptverbindung in Betracht. Nach Überführung in ein Maleinsäureanhydrid-Addukt erhält man bei der Ozonspaltung Butyraldehyd, so daß die Struktur **2** vorliegen muß.

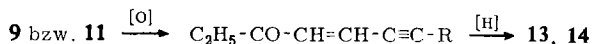
¹⁾ 160. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. **102**, 1034 (1969), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und H. Kapteyn, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

³⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. **98**, 369 (1965).

⁴⁾ Das Fragmentierungsschema von **2** und der im folgenden beschriebenen Acetylenverbindungen entspricht weitgehend dem schon früher für entsprechende Verbindungen beobachteten. Charakteristisch ist die sich immer wiederholende Acetylen- und Wasserstoff-Abspaltung. Vgl. F. Bohlmann, C. Zdero, H. Bethke und D. Schumann, Chem. Ber. **101**, 1553 (1968).

Interessant ist auch das Vorkommen von **13** und **14**, die wahrscheinlich durch nachträgliche biologische Hydrierung der entsprechenden konjugierten Ketone gebildet werden:



Daß derartige Reaktionen möglich sind, haben wir inzwischen an anderen Beispielen mit markierten Verbindungen klären können⁶⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *ERP-Sondervermögen* und der *Stiftung Volkswagenwerk* 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, die NMR-Spektren in CCl₄ mit TMS als innerem Standard im Varian HA 100 und die Massenspektren im MS 9 der AEI aufgenommen. Für die Chromatographien benutzte man Al₂O₃ (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO₂ HF 254. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektrographisch ermittelte Werte.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Aster schreberi Ch. G. Nees: 2.8 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und digerierte zunächst den erhaltenen Extrakt mit Methanol. Das Methanollösliche chromatographierte man an 200 g Al₂O₃. Petroläther eluierte Fraktionen, die 70 mg **2** und **3** enthielten. Nach erneuter Chromatographie an Al₂O₃ (Akt.-St. I) konnten die Kohlenwasserstoffe rein erhalten werden, es trat jedoch z. T. Umwandlung in ein konjugiertes Heptaen auf. Mit Petroläther/Äther (10 : 1) eluierte man ein Substanzgemisch, das nach DC (Äther/Petroläther 1 : 20) 30 mg **4** ergab. Die Fraktionen, die mit Äther/Petroläther (1 : 1) erhalten wurden, ergaben nach Rechromatographie mit Äther/Petroläther (1 : 3) ein Gemisch aus 50 mg **7**, 40 mg **9** und **11** (1 : 2) sowie anschließend 250 mg **5**, **7**, **9** und **11** ließen sich auch durch DC nicht trennen. Man oxydierte daher mit 1 g *Mangandioxid* in 10 ccm Äther 4 Stdn. bei 25°. Die Reaktionsprodukte trennte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 20). Die unpolare Zone enthielt 15 mg **10** und **12** und die polare 15 mg **8**. Durch Boranat-Reduktion konnten die ursprünglichen Alkohole zuckerhalten werden.

2.9 kg frisch zerkleinerte Blätter extrahierte man mit Äther/Petroläther (1 : 2) und erhielt nach mehrfacher Chromatographie des Extraktes 15 mg **2** und **3** (ca. 6 : 1), 4 mg **13** und **14** (2 : 1), 20 mg **9** und **11** (1 : 2), 20 mg **7** und 70 mg **5**.

Analog wurden die Wurzeln von *A. macrophyllus* L. (100 g) und *A. latifolia* (300 g) extrahiert. Die Chromatographie der Extrakte zeigte, daß hier die gleichen Verbindungen in annähernd gleicher Konzentration wie in *A. schreberi* Ch. G. Nees vorliegen.

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11) (**2**) und *Heptadecapentaen-(1.3t.7t.9t.13t)-in-(11)* (**3**): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 310, 294 m μ ($\epsilon = 33\,000, 36\,200$).

IR: *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1640, 990; *trans*-CH=CH— 957; —CH=CH₂ 910/cm.

MS: M⁺ *m/e* 228.187 und 226.171 (ber. für C₁₇H₂₄ 228.188 und für C₁₇H₂₂ 226.172).

⁶⁾ F. Bohlmann und Mitarbb., unveröffentlicht.

Decadien-(2t.6t)-in-(4)-säure-(1)-methylester (4): Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} (303), 287, (269) m μ .

IR: $-\text{C}=\text{C}-$ 2240, 2196; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1733; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 1635, 1610, 963/cm.

MS: M^+ *m/e* 178.099 (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 178.099).

Heptadecatetraen-(2c.7t.9t.13t)-in-(11)-ol-(1) (5): Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 310, 294 m μ ($\epsilon = 33400, 36900$).

IR: $-\text{OH}$ 3625; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 1640, 990; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 957/cm.

MS: M^+ *m/e* 244.183 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ 244.183).

Azobenzolcarbonsäureester: Orangefarbene Kristalle aus Petroläther, Schmp. 53°.

UV: λ_{\max} (335), 310, 294, (280) m μ ($\epsilon = 25000, 61300, 57400, 41000$).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{t}$ τ 9.08 (3) ($J = 7$ Hz), tq 8.51 (2) ($J = 7$), dt 7.85 (2) ($J = 7$), m 4.0 (1), d 4.50 (1) ($J = 15$); $\equiv\text{C}-[\text{CH}=\text{CH}]_2-[\text{CH}_2]_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OR}$ d 4.50 (1) ($J = 15$), dd 3.58 (1) ($J = 15$ und 10), m 4.0 (2), m 7.85 (2), tt 8.5 (2) ($J = 7$) m 7.9 (2), m 4.4 (2), d 5.18 (2) ($J = 5$).

MS: M^+ *m/e* 452.246 (ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ 452.246).

Heptadecatetraen-(2c.7t.9t.13t)-in-(11)-al-(1) (6): Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 310, 294 m μ ($\epsilon = 32900, 36300$).

IR: $-\text{CHO}$ 2760, 1700, 1690; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 1645, 988; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 958/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{t}$ τ 9.08 (3) ($J = 7$ Hz), tq 8.56 (2) ($J = 7$), dt 7.86 (2) ($J = 7$), m 4.0 (1), d 4.48 (1) ($J = 15$); $\equiv\text{C}-[\text{CH}=\text{CH}]_2-[\text{CH}_2]_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ d 4.48 (1) ($J = 15$), dd 3.46 (1) ($J = 15$ und 10), m 4.0 (2), dt 7.86 (2) ($J = 7$), tt 8.37 (2) ($J = 7$), dtd 7.38 (2) ($J = 7.5, 7$ und 1.5), dt 3.53 (1) ($J = 10$ und 7.5), m 4.0 (1), d 0.02 (1) ($J = 7.5$).

MS: M^+ *m/e* 242.167 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ 242.167).

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11)-ol-(3) (7): Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 310, 294 m μ ($\epsilon = 32800, 36000$).

IR: $-\text{OH}$ 3630; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 1640, 995; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 960; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 935/cm.

MS: M^+ *m/e* 244.182 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ 244.183).

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11)-on-(3) (8): Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 310, 294 m μ ($\epsilon = 33200, 36400$).

IR: $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1710, 1690, 1620; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 1640, 988; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 957/cm.

MS: M^+ *m/e* 242.167 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ 242.167).

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11)-ol-(15) (9) und Heptadecapentaen-(1.3t.7t.9t.13t)-in-(11)-ol-(15) (11): Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 310, 294 m μ ($\epsilon = 32500, 35800$).

IR: $-\text{OH}$ 3625; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 1640, 990; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 957; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 930/cm.

MS: M^+ *m/e* 244.183 und 242.167 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ 244.183 und für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ 242.167).

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11)-on-(15) (**10**) und *Heptadecapentaen-(1.3t.7t.9t.13t)-in-(11)-on-(15)* (**12**): Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 328 m μ ($\epsilon = 30900$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2180; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 1697, 1680, 1605, 965; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 1640, 990; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 910/cm.

MS: M^+ *m/e* 242.167 und 240.151 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ 242.167 und für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ 240.151).

Heptadecatetraen-(1.3t.7t.9t)-in-(11)-on-(15) (**13**) und *Heptadecatrien-(1.7t.9t)-in-(11)-on-(15)* (**14**): Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 278, 268 m μ .

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{CO}-$ 1730; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 1640, 1610, 990; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 910/cm.

MS: M^+ *m/e* 242.167 und 244.183 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ 242.167 und für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ 244.183).

Heptadecatetraen-(1.3t.7t.9t)-in-(11)-ol-(15) (**15**) und *Heptadecatrien-(1.7t.9t)-in-(11)-ol-(15)* (**16**): 4 mg **13** und **14** reduzierte man in 3 ccm Methanol mit 20 mg *Natriumboranat*. Nach Zersetzen mit verd. Schwefelsäure nahm man in Äther auf und reinigte die Reduktionsprodukte durch DC (Äther/Petroläther 1 : 1). Man erhielt 3 mg farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 278, 268 m μ .

IR: $-\text{OH}$ 3640; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 990; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 910/cm.

MS: M^+ *m/e* 244.182 und 246.197 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ 244.183 und für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$ 246.198).

Abbau von 2: 30 mg **2** erhitzte man in 2 ccm Benzol mit 100 mg *Maleinsäureanhydrid* 2 Stdn. im Rohr auf 100°. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierte man aus Äther/Petroläther und trennte das überschüssige Anhydrid durch Sublimation i. Hochvak. bei 50° ab. Das rohe Addukt ozonisierte man in 3 ccm absol. Essigester bei 0°. Nach Abdestillieren des Essigesters nahm man in 1 ccm Dioxan auf und versetzte mit 100 mg *Zinkstaub* und 10 ccm Wasser. Man destillierte ca. 5 ccm Wasser in eine Vorlage, die wäßrig-salzsäure *Dinitrophenylhydrazin*-Lösung enthält. Das ausgefallene Hydrazon kristallisierte man aus Methanol, Schmp. 120°, Ausb. 60%. Massenspektroskopisch identisch mit authent. *n-Butyraldehyd-dinitrophenylhydrazon*.

Abbau von 5: 50 mg **5** erhitzte man 1 Stde. mit 3 ccm *Acetanhydrid* auf 90°. Nach Abdestillieren des Anhydrids überführte man wie oben in das Addukt und ozonisierte in Essigester. Man erhielt wie oben *n-Butyraldehyd-dinitrophenylhydrazon*, Schmp. 121°, Ausb. 45%, identisch mit authent. Material.