

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 174¹⁾

Über neue Spiroketalenolätherpolyine aus Arten des Tribus *Anthemideae*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 27. Januar 1970)



Die Untersuchung einiger weiterer Arten des Tribus *Anthemideae* ergibt mehrere neue Acetylenverbindungen (6, 8, 17, 21, 22, 26, 27 und 28), die mit bereits bekannten Substanzen eng verwandt sind. Die biogenetischen Beziehungen werden diskutiert.

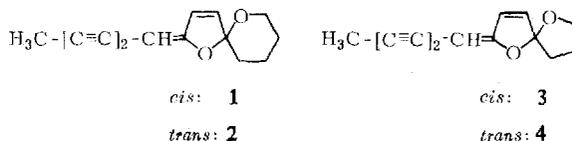
Polyacetylenic Compounds, 174¹⁾

New Spiro Ketal Enol Ether Polyynes from Species of the Tribe *Anthemideae*

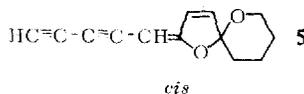
The investigation of some further species of the tribe *Anthemideae* gives several new acetylenic compounds (6, 8, 17, 21, 22, 26, 27 and 28) closely related to already known substances. Biogenetic relationships are discussed.



Die zur Sektion *Pyrethrum* der Gattung *Chrysanthemum* gehörende *Chrys. leptophyllum* D.C. enthält wie viele Arten dieser Gattung als Hauptinhaltsstoffe die Enolätherspiroketale 1–4²⁾:



Neben 1 bzw. 3 findet man jedoch zwei Verbindungen mit einer Acetylen-H-Endgruppe. Die eine der beiden Substanzen ist das schon früher in kleiner Menge isolierte Spiroketal 5³⁾:

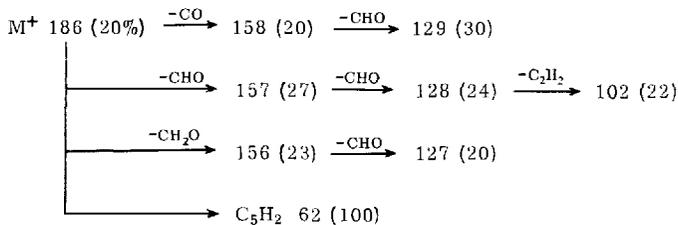
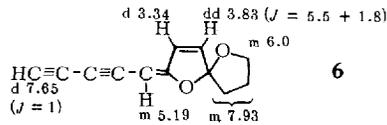


¹⁾ 173. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 103, 834 (1970).

²⁾ F. Bohlmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 15, 1 (1967).

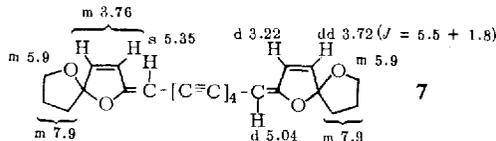
³⁾ F. Bohlmann und H. Kapteyn, Chem. Ber. 100, 1927 (1967).

Es liegt daher nahe, daß es sich bei der zweiten Substanz analog um die entsprechende 5-Ring-Verbindung handelt. In der Tat sprechen alle Daten der über das Silbersalz abgetrennten Verbindung für die Struktur **6**:



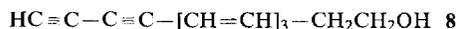
Die *cis*-Konfiguration der Enolätherdoppelbindung folgt klar aus der Lage des Signals für das olefinische Proton.

Durch Dimerisierung der sehr instabilen Substanz mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin erhält man das Tetrain **7**, jedoch als *cis-trans*-Isomeres:

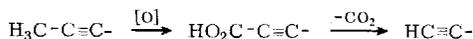


Offenbar erfolgt bei der oxydativen Dimerisierung z. T. *cis-trans*-Isomerisierung. Das sehr langwellig absorbierende Tetrain **7** ($\lambda_{\max} = 440, 405, 376, 345 \text{ m}\mu$) ist ebenfalls sehr instabil und konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

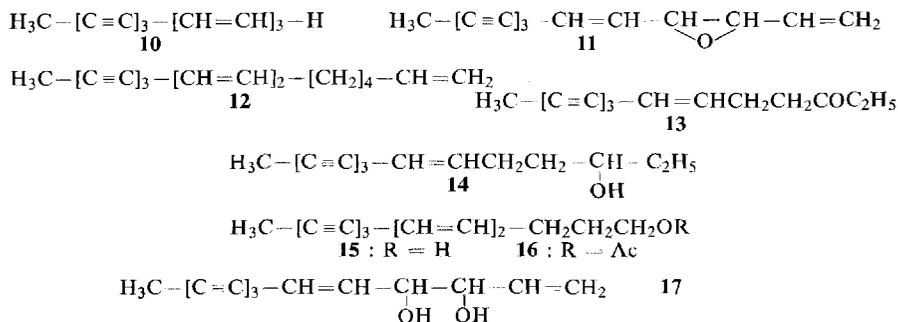
Im Anschluß an **4** isoliert man bei der Chromatographie eine Fraktion, bei der es sich nach dem IR-Spektrum um Alkohole handelt ($3620/\text{cm}$). Wiederum liegt jedoch ein Gemisch mit einer Acetylen-H-Verbindung vor. Nach dem UV-Spektrum liegen Diin-triene vor. Der als Silbersalz abgetrennten Substanz muß nach dem Massenspektrum die Struktur **8** zukommen, der zweiten Verbindung, die schon früher isoliert worden ist²⁾, entsprechend die Struktur **9**:



Charakteristisch für diese Pflanze ist also der hohe Gehalt an Acetylen-H-Verbindungen, die wahrscheinlich alle durch Abbau aus den entsprechenden Methyl-Derivaten gebildet werden (vgl. l. c.²⁾):

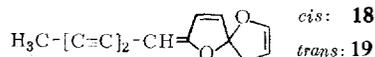


Von der südafrikanischen Gattung *Pentzia*, die ebenfalls zum Tribus *Anthemideae* gehört, haben wir zwei Vertreter näher untersucht: *P. pilulifera* und *P. grandiflora*. Beide Arten enthalten als Hauptinhaltsstoffe **1**, **2** und das Ponticaepoxid (**11**)²⁾. Daneben findet man das Triin-trien **10**²⁾, die biogenetische Vorstufe von **11**, Centaur X₃ (**12**)²⁾, Artemisiaketon (**13**)²⁾, den entsprechenden Alkohol **14**²⁾ sowie das Triindien **15**²⁾ und das entsprechende Acetat **16**²⁾. *P. grandiflora* enthält außerdem noch das bisher nicht als Naturstoff isolierte Diol **17**, das identisch ist mit dem durch Hydrolyse von **11** erhaltenen:



P. pilulifera enthält schließlich noch das Epoxid von **1**²⁾. Alle Inhaltsstoffe sind charakteristisch für gewisse Gruppen der *Chrysanthemum*- und *Artemisia*-Arten, Gattungen, die mit *Pentzia* im gleichen Subtribus stehen.

Die bisher nicht untersuchte *Chrysanthemum monspeliense* L. enthält wiederum Spiroketalenolätherpolyine. Aus den oberirdischen Teilen isoliert man neben wenig **10** die beiden *cis-trans*-Isomeren **18**²⁾ und **19**²⁾ und anschließend ein nur teilweise



trennbares Gemisch von vier Enolätherepoxiden, deren Strukturen sich jedoch klar aus dem NMR- und Massenspektrum des Gemisches ergeben. Es handelt sich um die Ester **20**, **21**, **22** und **23**; nur **22** und **23** lassen sich aus den polareren Fraktionen rein isolieren. Die Ätherfraktionen enthalten schließlich noch den Alkohol **24**⁴⁾. Während **20** und **23** schon früher aus *Chrys. maximum* isoliert wurden⁴⁾, sind die Ester **21** und **22** bisher noch nicht in der Natur aufgefunden worden.

Im Hinblick auf die noch unbekanntete Konfiguration an den Asymmetriezentren ist die Lage der Signale der Epoxid-Wasserstoffe in den NMR-Spektren der Ester **20**–**23** von Bedeutung. Während das eine H-Atom stets ein Dublett bei $\tau = 5.58$ ppm zeigt, ist die Lage des anderen von der Art des Esterrestes abhängig, was vermuten läßt, daß dieser Rest räumlich dem Epoxid-H-Atom nahe kommt. Modellbetrachtungen zeigen, daß damit von den vier möglichen Konfigurationen zwei auszuschließen sind. Wenn man annimmt, daß bei der Biogenese aus **18** zunächst der entsprechende Ester gebildet wird, würde die Epoxid-Bildung von der weniger behinderten Seite zur Konfiguration A (bzw. zu den Antipoden) führen.

⁴⁾ F. Bohlmann, L. Fanghänel, K. M. Rode, H. Kramer, H. Mönch und J. Schubert, Chem. Ber. **98**, 2596 (1965).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für das uns überlassene Massenspektrometer.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 bzw. CDCl_3 mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren mit dem MS 9 (Direkteinlaß) aufgenommen. Für die Säulenchromatographien verwandte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Alle bereits bekannten Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren sowie durch DC-Vergleich. Wegen der Instabilität bzw. nicht völligen Reinheit der oft nur in sehr kleinen Mengen isolierten neuen Substanzen waren C,H-Analysen ebenso wie quantitative UV-Spektren meistens nicht durchführbar. Die Summenformeln wurden in diesen Fällen massenspektroskopisch ermittelt.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Chrysanthemum leptophyllum D.C.: 1.4 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den Extrakt zunächst grob an Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II). Nach Rechromatographie erhielt man mit Petroläther/Äther (20 : 1) nacheinander Gemische von 100 mg **1** mit ca. 5 mg **5** und von 500 mg **3** mit 40 mg **6**. Mit 10% Ätherzusatz eluierte man ca. 20 mg **2** und 20 mg **4** und anschließend mit 30% Ätherzusatz 5 mg **9** und 1–2 mg **8**. Die Verbindungen **5**, **6** und **8** wurden jeweils als Silbersalze isoliert und nach Freisetzen der Substanzen durch DC gereinigt. Die oberirdischen Teile enthielten keine Acetylenverbindungen.

Spiroketalenoläther 6: Farbloses, schnell dunkel werdendes Öl.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 316.5, 264, 249, 238, 226.5 \text{ m}\mu$.

IR: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ 3320, 2210/cm.

MS: M^+ 186.067 (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 186.068).

Dimerisierung: Zu 1 g Kupfer(II)-acetat und 0.1 g Cu_2Cl_2 in 3 ccm Pyridin und 3 ccm Wasser gab man 30 mg **6** in 3 ccm Methanol. Nach 5 Min. Stehenlassen bei 25° versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Die neutralgewaschene Lösung wurde i. Vak. eingeeengt und der Rückstand durch DC (Äther/Petroläther 1 : 3) gereinigt. Die sehr instabile Verbindung **7** konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

IR: $-\text{C}=\text{C}-$ 2195, 2110, 2070; $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$ 1630/cm.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 440, 405, 376, 345 \text{ m}\mu$.

Dodecadiin-(9.11)-trien-(3t. 5t. 7t)-ol-(1) (8): Farbloses, sehr instabiles Öl.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 335, 318, 302, 286, 250, 241 \text{ m}\mu$.

IR: $-\text{OH}$ 3620; $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ 3320, 2200; *all-trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_3-$ 1000/cm.

M^+ 172.089 (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ 172.089).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Pentzia grandiflora: 350 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den Extrakt an Al_2O_3 . Mit Petroläther eluierte man 1 mg **10** und 1 mg **12**, mit 1% Ätherzusatz 50 mg **11**, mit 5% Äther 70 mg **1**, 6 mg **13** und 1 mg **16**, mit 30% Äther 4 mg **14** und 1 mg **15** sowie mit Äther/1% CH_3OH 4 mg **17**.

8.0 kg oberirdische Teile ergaben, wie oben aufgearbeitet, nach Chromatographie 450 mg **1**, 80 mg **2**, 3 mg **14** und 3 mg **17**.

Tridecatiin-(7.9.11)-dien-(1.5t)-diol-(3.4) (**17**): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 70°.

UV: λ_{\max} = 329, 309, 289, 273, 257, 243, 231 m μ (ϵ = 14000, 20100, 15100, 8200, 4300, 120500, 76800).

IR: —OH 3630, 3440; —C=C— 2230; *trans*-CH=CH— 960; —CH=CH₂ 938/cm.

MS: M⁺ 200.084 (ber. für C₁₃H₁₂O₂ 200.084) (1%). — C₂H₅ 171 (3), — CH₂=CHCHO 144 (70), — —CHCH=CH₂ 143 (100); 143 — CO 115 (80); 115 — C₂H₂ 89 (35).

OH

Identisch mit dem durch Öffnung des Epoxidringes von **11** erhaltenen Diol.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Pentzia pilulifera: 75 g Wurzeln ergaben, wie oben aufgearbeitet, 1 mg **10**, 0.5 mg **12**, 7 mg **11**, 4 mg **1**, 1 mg **13**, 1 mg **14** und Spuren von **15** und **16**.

940 g oberirdische Teile lieferten 3 mg **12**, 1 mg **11**, 38 mg **1**, 11 mg **2** und 14 mg des *Epoxids* von **1**.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Chrysanthemum monspeliense L.: 5.7 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) und chromatographierte den Extrakt zunächst grob an SiO₂ (Akt.-St. II). Mit Petroläther eluierte man Spuren von **10**, mit 5% Ätherzusatz 150 mg **18** und mit 10% Ätherzusatz 20 mg **19**. Mit 25% Ätherzusatz isolierte man 0.8 g eines Gemisches von **20**—**22**, das sich auch nach mehrfacher Chromatographie an Al₂O₃ sowie durch DC und Kristallisation nicht vollständig auftrennen ließ. Die mit 50% Ätherzusatz eluierten Fraktionen enthielten noch 200 mg **22** und 400 mg **23**. Mit Methanol erhielt man hieraus Kristalle, die nach Umkristallisieren reines **22** darstellten. Schließlich eluierte man noch mit Äther 60 mg **24**.

300 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al₂O₃. Mit Petroläther/5% Äther erhielt man 180 mg **18**, 20 mg **3** und 6 mg **26**, das als Silbersalz abgetrennt wurde. Mit 10% Ätherzusatz eluierte man 30 mg **28** und 40 mg **4**. Mit 20% Ätherzusatz erhielt man 100 mg **25** und 5 mg **27**, letzteres wurde wiederum als Silbersalz abgetrennt. Schließlich erhielt man beim Eluieren mit Äther 7 mg **29**.

Senecioester 22: Farblose Nadeln aus Äther/Petroläther, Schmp. 132°.

UV: λ_{\max} = 292, 277, 264, 222 m μ (ϵ = 15200, 18100, 12700, 36400).

IR: —C=C— 2180; — $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{R}$ 1730, 1665; — $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$ 1635/cm.

C₁₈H₁₆O₅ (312.3) Ber. C 69.25 H 5.17 Gef. C 68.84 H 5.22

Isovaleriansäureester 21: Nicht frei von **20** und **22** erhaltene Kristalle.

UV: λ_{\max} = 292, 277, 264, 222 m μ .

IR: —C=C— 2180; —CO₂R 1745; — $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$ 1635/cm.

MS: M⁺ 314.115 (ber. für C₁₈H₁₈O₅ 314.115). — O=C=CH—CH(CH₃)₂ 230, — COR 229, — OCOR 213, — HO₂CR 212.

Spiroketalenoläther 26: Gelbliches, instabiles Öl.

UV: λ_{\max} = 316, 264.5, 249 m μ .

IR: HC≡C—C=C— 3320, 2210, 2160; — $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$ 1640, 1630, 1590/cm; Fingerprintgebiet praktisch identisch mit dem von **18**.

MS: M⁺ 184.051 (ber. für C₁₂H₈O₂ 184.052).

Spiroketalenolätheracetat 27: Nicht völlig rein erhaltenes Öl.

UV: λ_{\max} = 313, 266.5, 249 m μ .

IR: HC \equiv C—C \equiv C— 3320, 2210, 2160; —OAc 1750; — $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}$ —OR 1640, 1625, 1585/cm;
Fingerprintgebiet praktisch identisch mit dem von **25**.

Isovaleriansäureester 28: Farblose Nadeln aus Petroläther, Schmp. 66°.

UV: λ_{\max} = 314, 265.5, 249 m μ (ϵ = 19300, 6500, 6600).

IR: —C \equiv C— 2150; —CO₂R 1750; — $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}$ —OR 1640, 1585/cm.

MS: M⁺ 298.121 (ber. für C₁₈H₁₈O₄ 298.121).

[33/70]