

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 184<sup>1)</sup>

## Die Inhaltsstoffe aus *Anthemis fuscata* Brot.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 27. April 1970)

Neben den *cis,trans*-isomeren Thiophenestern **2** und **3** enthält *Anthemis fuscata* Brot. Dehydroanacyclin (**10**), Capillarin (**6**) und zwei weitere Isocoumarin-Derivate (**7** und **8**), die mit **6** biogenetisch eng verwandt sind.

Polyacetylenic Compounds, 184<sup>1)</sup>

Constituents of *Anthemis fuscata* Brot.

Besides the *cis,trans*-isomeric thiophene esters **2** and **3** *Anthemis fuscata* Brot. contains dehydroanacyclin (**10**), capillarin (**6**), and two other isocoumarine derivatives (**7** and **8**) biogenetically closely related to **6**.

Vor einiger Zeit haben wir bei der Untersuchung verschiedener *Anthemis*-Arten eine Probe von *Anthemis fuscata* Brot. untersucht<sup>2)</sup>. Dabei konnte nur der Thiophenester **2** eindeutig identifiziert werden. Eine genauere Untersuchung mit mehr Pflanzenmaterial zeigt, daß diese zur Sektion *Ormenis* gehörende Art weitere Verbindungen enthält, deren Strukturen geklärt werden.

Neben Dehydromatricariaester (**1**) und **2** isoliert man aus dem Wurzelextrakt auch das schon synthetisch dargestellte *cis*-Isomere **3**<sup>3)</sup> zusammen mit einem schwer trennbaren Gemisch weiterer Verbindungen. Nach Boranat-Reduktion läßt sich hieraus das Carbinol **5** abtrennen, so daß das Gemisch das Keton **4**<sup>4)</sup> enthalten muß. Durch Dünnschichtchromatographie erhält man aus dem verbleibenden Gemisch neben Capillarin (**6**)<sup>5)</sup> eine etwas polarere Substanz der Summenformel C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Das UV-Spektrum dieser Verbindung ist dem von **6** sehr ähnlich, jedoch sind die Maxima längerwellig. Das NMR-Spektrum zeigt, daß die Seitenkette CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH- vorhanden sein muß, während im übrigen die gleichen Signale wie bei **6** zu beobachten sind, so daß alle Daten nur mit der Struktur **7** vereinbar sind.



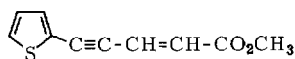
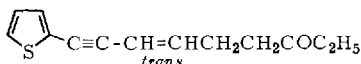
<sup>1)</sup> 183. Mittel.: F. Bohlmann und C. Zdero, Tetrahedron Letters 1970, 2465.

<sup>2)</sup> F. Bohlmann, L. Fanghänel und C. Arndt, Chem. Ber. 98, 1411 (1965).

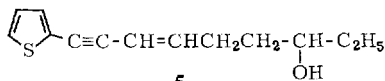
<sup>3)</sup> F. Bohlmann, H. Bornowski und H. Schönowsky, Chem. Ber. 95, 1733 (1962).

<sup>4)</sup> N. A. Sørensen, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 98.

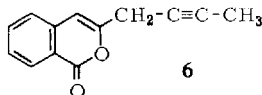
<sup>5)</sup> F. Bohlmann und K. M. Kleine, Chem. Ber. 95, 39 (1962).

2: *trans*3: *cis**trans*

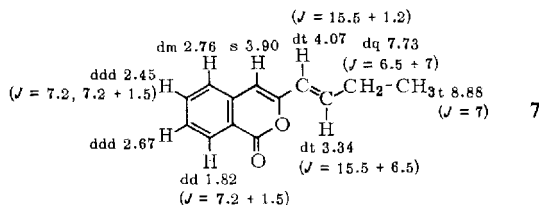
4



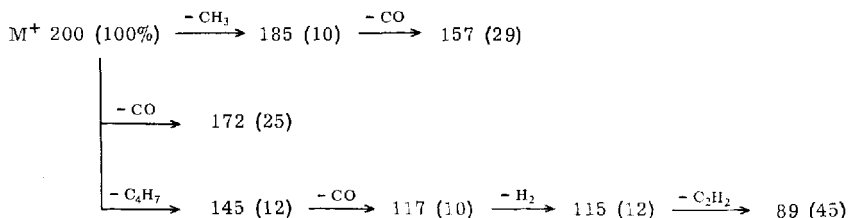
5



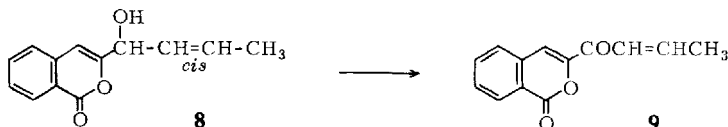
6



7

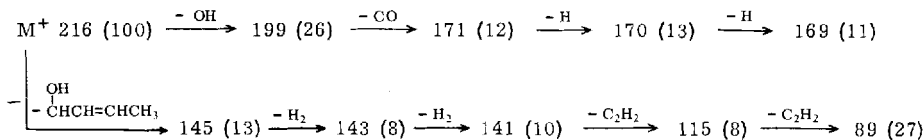


Etwas polarer als 7 ist eine weitere Substanz, bei der es sich nach dem IR-Spektrum um einen Alkohol handelt. Das UV-Spektrum entspricht dem von 6, während mit Mangandioxid sofort Oxydation erfolgt. Zusammen mit den übrigen Daten ist somit nur Struktur 8 für dieses Carbinol möglich:



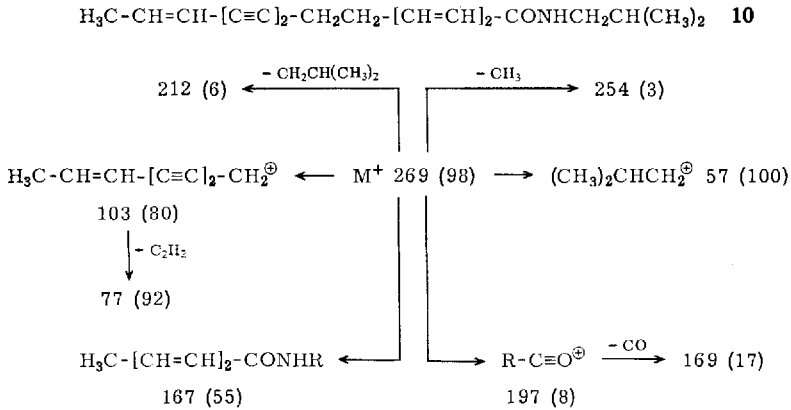
8

9



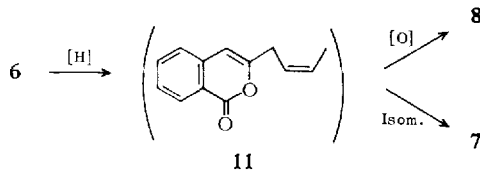
Aus den polarsten Fraktionen isoliert man schließlich noch eine Verbindung mit dem typischen UV-Spektrum eines Diin-ens, das jedoch einem breiten Maximum bei

ca. 250 m $\mu$  überlagert ist. Die spektralen Daten zeigen klar, daß es sich um Dehydroanacyclin (**10**) handelt, das wahrscheinlich identisch ist mit dem schon früher aus *Anacyclus pyrethrum* DC isolierten Amid<sup>6)</sup>:



Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls **2**, **6**, **7** und **8**.

Die Isolierung von **7** und **8** neben **6** läßt vermuten, daß diese beiden Isocumarine aus **6** oder wie dieses aus entsprechenden Polyinen<sup>7)</sup> entstehen:



Bemerkenswert ist das gemeinsame Vorkommen von **2**, **6** und **10**, was die besondere Stellung von *Anthemis fuscata* Brot. in der Gattung *Anthemis* unterstreicht. Bisher wurde **2** nur aus dieser Art isoliert, während das entsprechende 5-Methyl-Derivat häufiger vorkommt. **6** wurde nur in *Chrysanthemum*- und *Artemisia*-Arten und **10** nur in *Anacyclus pyrethrum* DC aufgefunden. Möglicherweise sind jedoch derartige Amide verbreiteter, da sie relativ schwierig zu identifizieren sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für den uns überlassenen Massenspektrographen.

<sup>6)</sup> L. Crombie, J. chem. Soc. [London] **1955**, 999; **1957**, 2767.

<sup>7)</sup> F. Bohlmann, R. Jente, W. Lucas, J. Laser und H. Schulz, Chem. Ber. **100**, 3183 (1967).

## Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren mit dem MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Die Summenformeln bestimmte man durch Hochauflösung. Für die Säulenchromatographie verwandte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC)  $\text{SiO}_2$  PF 254. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von *Anthemis fuscata* Brot.:* 450 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt zunächst grob an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Petroläther/Äther (20 : 1) eluierte man 3 mg **1** und 75 mg **2**. Mit 10% Ätherzusatz erhielt man ein Gemisch, das in Methanol mit *Natriumborant* reduziert wurde. Anschließend gelang durch DC (Äther/Petroläther 1 : 10 als Laufmittel) eine Auftrennung. Man erhielt 10 mg **7**, 5 mg **6**, 5 mg **3**, 5 mg **8** und 2 mg **5**. Die mit Äther/Petroläther (1 : 1) eluierten Fraktionen ergaben nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) 10 mg **10**.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus den oberirdischen Teilen:* 2.7 kg frisch zerkleinerte Teile extrahierte man mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Man erhielt mit 5% Ätherzusatz 100 mg **2** und mit 10% Ätherzusatz 5 mg **6**, 10 mg **7** und 5 mg **8**.

*3-[Buten-(1*t*)-yl]-isocumarin (7):* Gelbliche Kristalle aus Petroläther, Schmp. 48°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  = 342.5, 324, 304.5, 291.5, 281.5, 250, 242, 230.5, 223.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 6850, 6700, 19300, 20800, 15100, 17200, 17600, 17100, 17300).

IR: Isocumarin 1745, 1660; *trans*-CH=CH— 1625, 965/cm.

MS:  $\text{M}^+$  200.084 (100%) (ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$  200.084); —  $\text{CH}_3$  185 (10); — CO 172 (25); —  $\text{C}_4\text{H}_7$  145 (12); 185 — CO 157 (29); 145 — CO 117 (10); 117 —  $\text{H}_2$  115 (12); 115 —  $\text{C}_2\text{H}_2$  89 (45).

*3-[1-Hydroxy-buten-(2*c*)-yl]-isocumarin (8):* Gelbliches nicht rein erhaltenes Öl.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  = 322, 276, 240, 228 m $\mu$ .

IR: — OH 3620; Isocumarin 1755, 1630/cm.

MS:  $\text{M}^+$  216.078 (100) (ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$  216.079); — H 215 (66); — OH 199 (26); —  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  145 (13); 199 — CO 171 (12); 171 — H 170 (13); 145 —  $\text{H}_2$  143 (8); 143 —  $\text{H}_2$  141 (10); 143 —  $\text{CH}_3$  128 (15); 141 —  $\text{C}_2\text{H}_2$  115 (8); 115 —  $\text{C}_2\text{H}_2$  89 (27).

2 mg **8** in 3 ccm Äther rührte man 15 Min. mit 50 mg *MnO*<sub>2</sub>: Gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 111°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  = (320), 302, 291, 254, 246, 228.5 m $\mu$ .

IR: Isocumarin 1755, 1633; —COCH=CH— 1712, 1610/cm.