

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 189¹⁾

Über neue Polyine aus *Psilothonna tagetes*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 12. November 1970)



Die zum Tribus *Senecioneae* gehörende Art enthält zwei neue C₁₁-Polyin-Kohlenwasserstoffe (1 und 4). Die Strukturen werden durch ihre spektralen Daten sowie durch Synthese sichergestellt. Die biogenetischen Beziehungen werden diskutiert.

Polyacetylenic Compounds, 189¹⁾

On the New Polyynes from *Psilothonna tagetes*

The species belonging to the tribe *Senecioneae* contains two new C₁₁-polyne hydrocarbons (1 and 4). The structures are elucidated by spectral data and confirmed by synthesis. Biogenetic relationships are discussed.

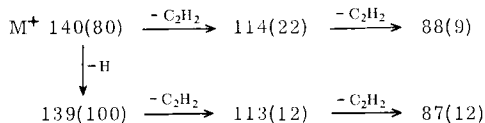
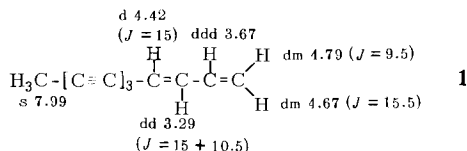


Der Tribus *Senecioneae* nimmt bei den Compositen in gewisser Weise eine Sonderstellung ein, da hier Alkaloide relativ verbreitet sind und Polyine bisher nur aus den Gattungen *Arnica*, *Doronicum* und *Gynura* isoliert werden konnten. Man findet hier vor allem das weitverbreitete Tridecaen-(1)-pentaen-(2.4.6.8.10). Aus den bisher untersuchten Arten der Gattungen *Cacalia*, *Crassocephalum*, *Emilia*, *Erechtites*, *Homogyne*, *Ligularia*, *Petasites*, *Senecio* und *Tussilago* konnten keine Acetylenverbindungen isoliert werden.

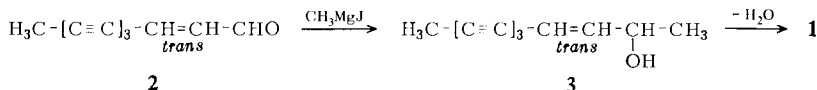
Psilothonna tagetes, die zur Gattung *Gamolepis* gezählt wird, enthält jedoch in den oberirdischen Teilen eindeutig Polyine. Nach Chromatographie erhält man zwei Kohlenwasserstoffe, die durch Dünnschichtchromatographie getrennt werden können. Die weniger polare Substanz zeigt UV-Maxima bei 344, 321, 301, 284, 263 und 253 m μ , was typisch ist für ein Triindien. Die Lage der Banden ist jedoch um ca. 4 m μ ins Kurzwellige verschoben. Dieses steht im Einklang mit dem NMR-Spektrum, das erkennen läßt, daß es sich um eine Substanz mit endständiger Vinylgruppe handelt, so daß die kürzerwellige Lage der Maxima auf das Fehlen eines Alkylrestes zurückzuführen ist.

Die übrigen Signale und das Massenspektrum sind nur vereinbar mit der Struktur 1:

¹⁾ 188. Mittel.: F. Bohlmann und H. Bethke, Chem. Ber. **104**, 11 (1971).

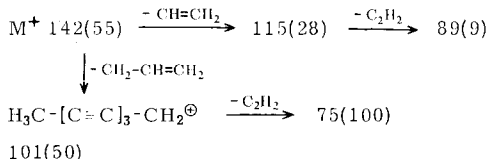
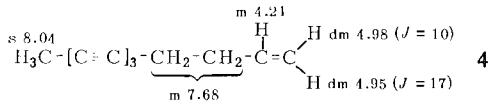


1 haben wir ausgehend von Dehydromatricarinal (**2**) synthetisch dargestellt:

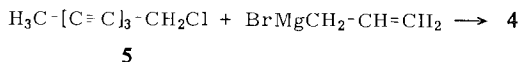


Der aus **3** durch Wasserabspaltung erhaltene Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem Naturstoff.

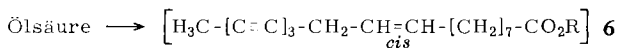
Der etwas polarere Kohlenwasserstoff hat kein charakteristisches UV-Spektrum. NMR- und Massenspektrum sind jedoch nur mit der Struktur **4** vereinbar:



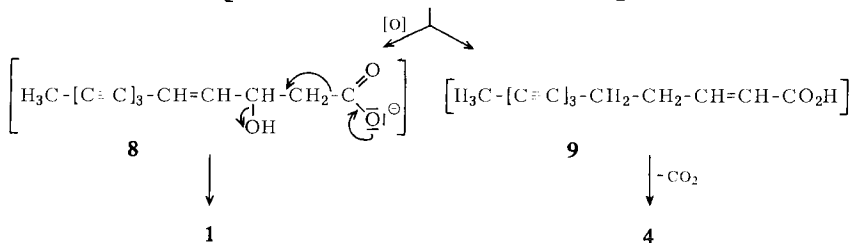
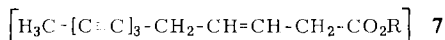
4 erhält man durch Umsetzung des Chlorids **5** mit Allylmagnesiumbromid:



Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem Naturstoff.



↓ 3x β-Oxydation



Bei **1** und **4** handelt es sich um C_{11} -Verbindungen, die bisher praktisch nicht aus höheren Pflanzen isoliert worden sind. Wahrscheinlich werden jedoch auch diese Polyine biogenetisch analog gebildet. Das vorstehende Schema dürfte wahrscheinlich sein.

1 und **4** würden also aus der gemeinsamen Vorstufe **7** durch unterschiedliche Folgereaktionen gebildet werden. Untersuchungen mit markierten Substanzen müssen jedoch diese Vermutung bestätigen.

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 CCl_4 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Chromatographie verwandte man Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Psilothonna tagetes: 80 g frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt. Die mit Petroläther eluierten Anteile trennte man durch DC (Petroläther (Sdp. 40–60°) als Laufmittel). Die weniger polare Zone enthielt 12 mg **1** und die polarere 10 mg **4**.

Der Extrakt aus 20 g *Wurzeln* enthielt keine Acetylenverbindungen.

Undecadien-(1.3t)-triin-(5.7.9) (1): Farbloses, nicht kristallin erhaltenes Öl.

UV: λ_{max} 344, 321, 301, 284, 263, 253 $m\mu$.

IR: $-C\equiv C-$ 2230, *trans*- $[CH=CH]_2-H$ 1000, 940, 915/cm.

MS: M^+ 140.062 (ber. für $C_{11}H_8$ 140.0626).

Undecaen-(1)-triin-(5.7.9) (4): Farbloses, nicht völlig von **1** getrenntes Öl.

UV: λ_{max} 212 $m\mu$.

IR: $-C\equiv C-$ 2230, $--CH=CH_2$ 1650, 920/cm.

MS: M^+ 142.078 (ber. für $C_{11}H_{10}$ 142.078).

Synthese von 1: 110 mg *Dehydromatricarinal* (**2**) in 5 ccm absol. Äther tropfte man zu einer Grignard-Lösung aus 0.7 g *Methyljodid* in 10 ccm absol. Äther. Das Reaktionsprodukt erhitzte man in 10 ccm Benzol 10 Min. mit 50 mg *p-Toluolsulfonsäure* zum Sieden. Nach Neutralwaschen und Eindampfen chromatographierte man an Al_2O_3 . Mit Petroläther eluierte man **1** (52%, bez. auf **2**). Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 34°.

UV: λ_{max} 344, 321, 301, 284, 263, 253 $m\mu$ ($\epsilon = 27000, 36100, 24200, 11700, 135500, 58800$).

IR: $-C\equiv C-$ 2230, *trans*- $[CH=CH]_2--H$ 1000, 940, 915/cm.

$C_{11}H_8$ (140.2) Ber. C 94.24 H 5.75 Gef. C 94.09 H 5.94

Synthese von 4: 1.8 g *Octatriin-(2.4.6)-ol-(1)* in 10 ccm absol. Äther erwärmte man 1 Sde. mit $SOCl_2$ zum Sieden. Nach Zersetzen des überschüssigen $SOCl_2$ und Neutralwaschen wurde der Eindampfrückstand in Petroläther über Al_2O_3 filtriert. Man erhielt 1 g **5**. -- NMR: τ 8.00 (3); τ 5.81 (2). -- 0.9 g **5** in 10 ccm absol. Äther versetzte man mit 12 mMol *Allyl-*

magnesiumbromid in 10 ccm Äther. Anschließend fügte man 50 mg Cu_2Cl_2 hinzu. Nach Abklingen der Reaktion zersetzte man mit verd. Schwefelsäure und reinigte das Reaktionsprodukt durch Filtration über Al_2O_3 in Petroläther. Zur Abtrennung von Nebenprodukten und unumgesetztem **5** reinigte man durch DC und erhielt schließlich in 20proz. Ausbeute **4**. Farbloses, sich rasch braun färbendes Öl, Sdp._{0.1} 70° (Badtemp., Kugelrohr).

IR: $-C \equiv C-$ 2230, $-CH=CH_2$ 1650, 920/cm.

$C_{11}H_{10}$ (142.2) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.46 H 7.23

Synthetisches **1** und **4** stimmten in den Spektren (UV, IR, NMR) und im chromatographischen Verhalten mit den Naturstoffen überein.

[395/70]