

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 1971¹⁾

Über zwei neue Phenylpolyine aus *Anthemis fuscata* Brot.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 28. Dezember 1970)

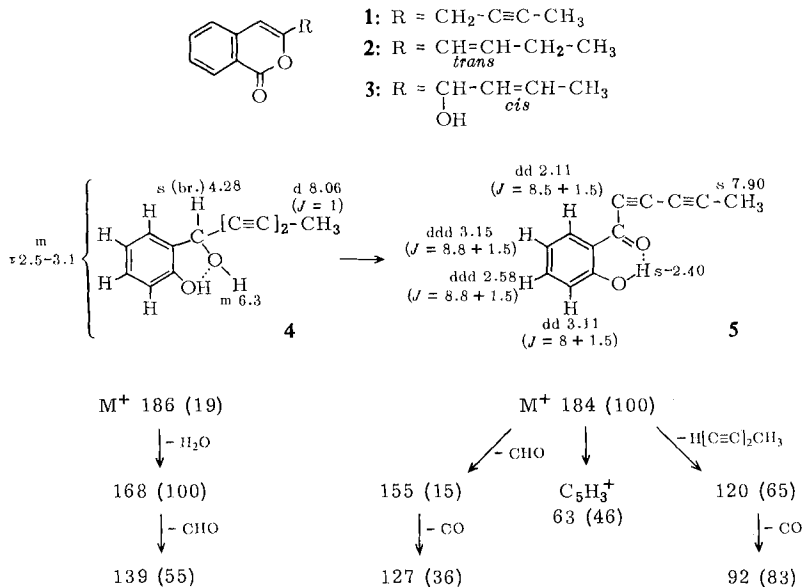
Die Struktur von zwei weiteren Phenylpolyinen (**4** und **6**) wird durch spektroskopische Methoden sowie durch Synthese sichergestellt. Die biogenetischen Beziehungen werden diskutiert.

Polyacetylenic Compounds, 1971¹⁾

On two new Phenylpolyynes from *Anthemis fuscata* Brot.

The structure of two further phenylpolyynes (**4** and **6**) is elucidated by spectral methods and by synthesis. Biogenetic relationships are discussed.

Bei der Untersuchung der oberirdischen Teile von *Anthemis fuscata* Brot. haben wir neben den Isocumarinderivaten **1–3**²⁾ in kleiner Menge weitere Verbindungen isoliert, deren Strukturen jedoch aus Substanzmangel nicht geklärt werden konnten.



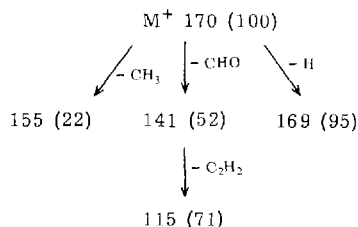
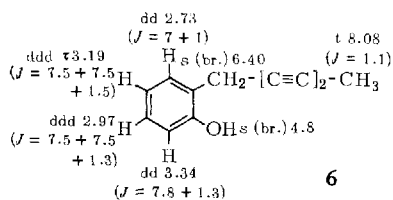
¹⁾ 196. Mitteil.: F. Bohlmann und R. Miethe, Chem. Ber. **104**, 1362 (1971), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. **103**, 2856 (1970).

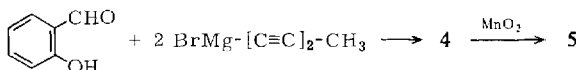
Wir haben daher noch einmal eine etwas größere Menge der oberirdischen Teile eingehender untersucht. Im Anschluß an **3** isoliert man zwei weitere Verbindungen, die durch Dünnschichtchromatographie rein erhalten wurden. Die polarere Verbindung läßt sich mit Mangandioxid in ein Keton überführen, das UV-Maxima bei 359, 299.5, 284, 271, 243 und 212.5 μ zeigt, während die Ausgangsverbindungen beide nur ein relativ uncharakteristisches Maximum bei 275 μ aufweisen. Die spektralen Daten des Ketons sind nur vereinbar mit der Struktur **5**, so daß dem Naturstoff die Struktur **4** zukommen muß.

Die NMR-Daten für **4** sind nicht so eindeutig interpretierbar wie die von **5**, da die aromatischen Protonen ein Multipllett ergeben.

Die weniger polare Verbindung zeigt jedoch ein sehr klar interpretierbares NMR-Spektrum, so daß zusammen mit den übrigen spektralen Daten nur die Struktur **6** für diesen Naturstoff in Betracht kommt.



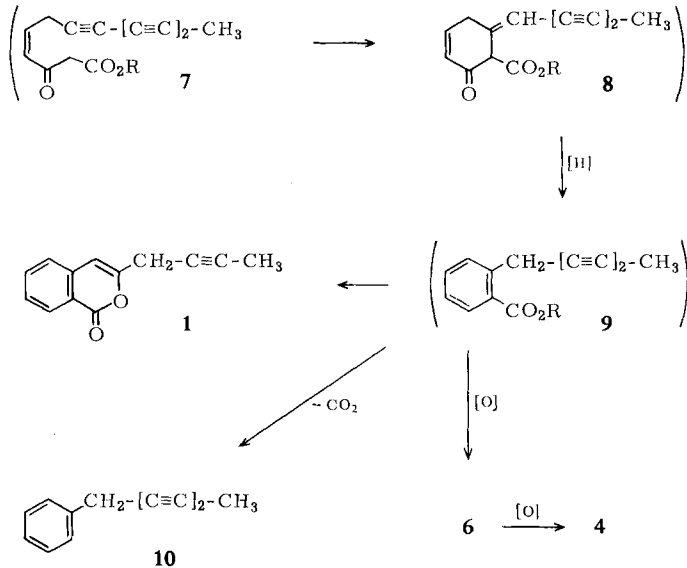
Zur endgültigen Sicherung der Struktur **4** haben wir dieses Phenol synthetisch dargestellt. Zunächst haben wir versucht, Salicylaldehydacetat mit Pentadiin-(1.3)-ylmagnesiumbromid umzusetzen. Dabei reagiert jedoch primär die *O*-Acetyl-Gruppierung, so daß man nach der Aufarbeitung Salicylaldehyd zurückerhält. Wir haben daher Salicylaldehyd direkt mit zwei Mol des Pentadiinylmagnesiumbromids umgesetzt und so in mäßiger Ausbeute das Diol **4** erhalten, das mit dem Naturstoff übereinstimmt. Auch das daraus erhaltene Keton **5** ist identisch mit dem aus natürlichem Material.



Da diese Pflanze Capillarin (**1**) enthält, dessen Biogenese geklärt ist³⁾, kann man wohl annehmen, daß auch **6** und **4** aus der gleichen Vorstufe wie **1** gebildet werden. Es ist also wahrscheinlich, daß diese Pflanze in der Lage ist, die Carboxylgruppe in **9** oxydativ zu eliminieren, so daß man folgendes Biogenese-Schema vermuten könnte (s. S. 1377).

Wahrscheinlich entstehen **2** und **3** aus **1**, während **10** in dieser Gattung bisher nicht isoliert wurde, jedoch in *Artemisia*-Arten vorkommt.

³⁾ F. Bohlmann, R. Jente, W. Lucas, J. Laser und H. Schulz, Chem. Ber. **100**, 3183 (1967).



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 DK1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR9, die NMR-Spektren in CCl_4 mit TMS als innerem Standard im Varian HA100 (τ -Werte) und die Massenspektren im MS9 der Firma AEI (Direkteinlaß) aufgenommen. Für die Säulenchromatographie verwandte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte.

Isolierung von 4 und 6: 7.5 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile von *Anthemis fuscata* Brot. extrahierte man mit Äther/Petroläther (1:2) und digerierte den erhaltenen Extrakt zunächst mit Methanol. Den methanollöslichen Anteil trennte man durch Säulenchromatographie. Mit Äther/Petroläther (1:20) eluierte man 15 mg 5-[Thienyl-(2)]-pentadiin-(2.4)-säure-methylester²⁾, mit 10% Ätherzusatz 40 mg 2²⁾ und 10 mg 1²⁾ und mit 25% Äther 12 mg 3²⁾. Mit Äther/Petroläther (1:1) eluierte man 15 mg 6 und anschließend 10 mg 4. Die 6 bzw. 4 enthaltenden Fraktionen wurden durch DC (Äther/Petroläther 1:1) weiter gereinigt.

2-[1-Hydroxy-hexadiin-(2.4)-yl]-phenol (4): Farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 3100$). — IR: —OH (brückengebunden) 3600—3000 (10 und 0.1 proz.), Aromat 1630, 860/cm. $\text{M}^+ 186.068$ (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 186.068).

5 mg 4 in 5 ccm Äther rührte man 15 Min. mit 100 mg MnO_2 . Das erhaltene Keton reinigte man durch Chromatographie. Mit Äther/Petroläther (1:10) eluierte man 3.5 mg 2-[1-Oxo-hexadiin-(2.4)-yl]-phenol (5), lange gelbe Nadeln aus Petroläther, Schmp. 87°. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 359, 299.5, 284, 271, 243, 212.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6750, 18800, 17600, 13700, 7500, 24000$). — IR:

—OH (brückengebunden) 3200 (10 und 0.1 proz.), —C≡C— 2240, 2150, —CO— 1630, Aromat 1600/cm.

M⁺ 184.052 (ber. für C₁₂H₈O₂ 184.052).

2-[Hexadiin-(2.4)-yl]-phenol (6): Farbloses Öl, Sdp._{0.1} 120° (Badtemp., Kugelrohr). — UV: λ_{max} = 279, 271 mμ (ε = 2950). — IR: —OH 3600, Aromat 1600, 1460/cm.

M⁺ 170.072 (ber. für C₁₂H₁₀O 170.073).

Synthese von 4: 0.55 g *Salicylaldehyd* in 10 ccm absol. THF tropfte man zu einer Lösung von *Pentadiin-(1.3)-yl-magnesiumbromid* [aus 640 mg *Pentadiin-(1.3)*] in 20 ccm Äther/THF (1:1). Man erwärmte anschließend 30 Min. zum Sieden, zersetzte mit verd. *Schwefelsäure* und dampfte den neutralgewaschenen und getrockneten Ätherextrakt i. Vak. ein. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch Säulenchromatographie und erhielt mit Äther/Petroläther (1:1) mit 26% Ausb. **4**, das nach dem UV-, IR- und NMR-Spektrum identisch war mit natürlichem Material.

20 mg synth. **4** oxydierte man wie oben mit MnO₂ und erhielt in 74 proz. Ausb. das Keton **5**. Gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 87°. (Keine Depression mit dem aus natürlichem Material erhaltenen Keton.) UV-, IR-, NMR- und MS-Spektren stimmten überein mit denen des aus natürlichem Material erhaltenen Ketons.

C₁₂H₈O₂ (184.2) Ber. C 78.25 H 4.38 Gef. C 77.88 H 4.36

[479/70]