

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

106. Jahrg. Nr. 12

S. 3775—3999

Polyacetylenverbindungen, 223¹⁾

Über die Inhaltsstoffe von *Chrysanthemum crassifolium* (Lange) P. Fourn.

Ferdinand Bohlmann*, Christa Zdero und Jean Kocur

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 13. August 1973

Die oberirdischen Teile von *Chrysanthemum crassifolium* enthalten neben bereits bekannten Acetylenverbindungen die beiden *cis,trans*-Isomeren **8** und **9**. Die Struktur von **8** wird durch Synthese sichergestellt.

Polyacetylenic Compounds, 223¹⁾

On the Constituents of *Chrysanthemum crassifolium* (Lange) P. Fourn.

The aereal parts of *Chrysanthemum crassifolium* contain besides already known acetylenic compounds the *cis,trans*-isomers **8** and **9**. The structure of **8** has been established by synthesis.

Die große Gattung *Chrysanthemum* (Fam. *Compositae*, Tribus *Anthemideae*) ist bereits relativ intensiv auf ihre Acetylenverbindungen untersucht worden. Für viele Arten, besonders die der *Leucanthemum*-Gruppe, sind die Spiroketalenoläther **2**—**4** charakteristisch²⁾. Auch die Wurzeln von *Chrysanthemum crassifolium* (Lange) P. Fourn. enthalten **1**—**5**:

¹⁾ 222. Mitteil.: F. Bohlmann und P.-D. Hopf, Chem. Ber. **106**, 3772 (1973).

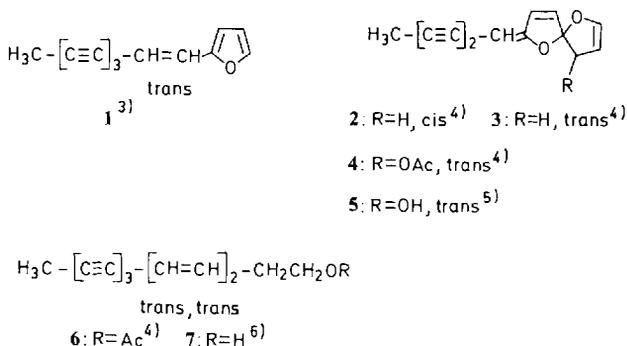
²⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

³⁾ F. Bohlmann, W. v. Kap-herr, L. Fanghänel und C. Arndt, Chem. Ber. **98**, 1411 (1965).

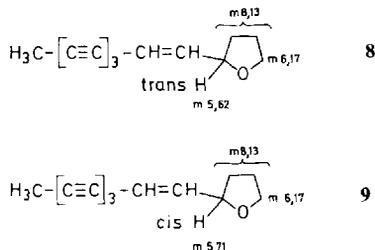
⁴⁾ F. Bohlmann, P. Herbst, C. Arndt, H. Schönowsky und H. Gleinig, Chem. Ber. **94**, 3193 (1961).

⁵⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski, K. M. Kleine und P. Herbst, Chem. Ber. **97**, 1179 (1964).

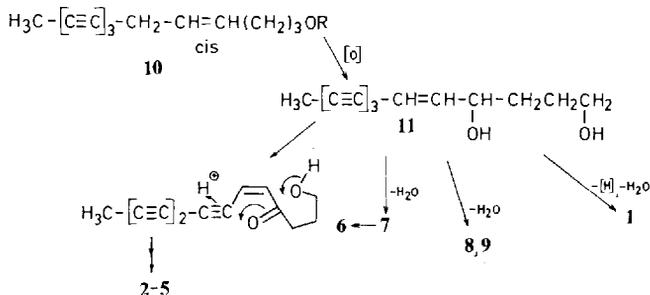
⁶⁾ F. Bohlmann, L. Fanghänel, K. M. Kleine, H. D. Kramer, H. Mönch und J. Schuber, Chem. Ber. **98**, 2596 (1965).



Aus den oberirdischen Teilen isoliert man neben **2** die beiden Triin-diene **6** und **7** sowie in kleiner Menge ein Isomerenmisch mit dem für Triinene charakteristischen UV-Spektrum. Massenspektroskopisch ermittelt man die Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$. Da das IR-Spektrum weder eine Carbonyl- noch OH-Bande zu erkennen gibt, muß es sich um einen Äther handeln. Das NMR-Spektrum zeigt, daß *cis,trans*-isomere Methyltriin-ene vorliegen [s τ 8.02 (3) bzw. s 7.98 (3), dd 4.29 (1) ($J = 16 + 1$ Hz) bzw. d (br) 4.54 (1) ($J = 11$), dd 3.68 (1) ($J = 16 + 4.5$) bzw. dd 3.78 (1) ($J = 11 + 4.5$)]. Die übrigen Signale erfordern zusammen mit den übrigen Daten die Strukturen **8** und **9**:



Es handelt sich also um Triine, die biogenetisch sehr wahrscheinlich wie **1**--**7**) über **10** aus **11** gebildet werden:

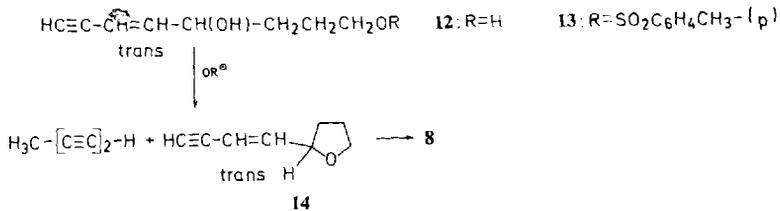


Zur Bestätigung der Strukturen von **8** und **9** haben wir **8** synthetisch dargestellt. Ausgehend von dem Diol **12**⁸⁾ erhält man über das Monotosylat **13** mit Kalium-*tert*-

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

⁸⁾ F. Bohlmann und G. Florentz, Chem. Ber. **99**, 990 (1966).

butylat das Tetrahydrofuran-Derivat **14**, das durch oxidative Dimerisierung mit 1,3-Pentadiin neben den symmetrischen Verbindungen das Triinen **8** liefert, das in allen spektroskopischen Eigenschaften mit denen des Naturstoffs übereinstimmt:



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

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 (τ -Werte, TMS als innerer Standard) mit dem Varian HA 100 und die Massenspektren mit dem Varian MAT 711 (Direkteinlaß) aufgenommen.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Chrysanthemum crassifolium (Lange) P. Fourn.: 500 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (Ä/PÄ) und trennte den erhaltenen Extrakt durch Chromatographie an Al_2O_3 (Akt.-St. II). Mit Ä/PÄ (1:50) eluierte man 3 mg **1**, mit Ä/PÄ (1:10) 50 mg **2** und 10 mg **3**, mit Ä/PÄ (1:3) 12 mg **4** und mit Ä/PÄ (1:1) 3 mg **5**. Der analog aufgearbeitete Extrakt aus 3.5 kg frisch zerkleinerten oberirdischen Teilen ergab mit Ä/PÄ (1:20) 25 mg **2** und 12 mg **8** und **9** (im Verh. 2:3), die durch mehrfache Dünnschichtchromatographie weitgehend getrennt werden konnten. Mit Ä/PÄ (1:3) eluierte man 10 mg **6** und mit Ä/PÄ (1:1) 3 mg **7**.

2-(1t-Nonen-3,5,7-triänyl)tetrahydrofuran (8): Farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 330, 308, 290, 273, 241, 231 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10100, 14900, 11300, 6400, 102000, 73000$). — IR: $\text{C}=\text{C}$ 2230; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ 960 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e$ 184.0874 (100%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ 184.0888); — CH_3 169 (53); — C_2H_4 156 (51); 169 — CO 141 (44); 156 — CO 128 (24); 141 — C_2H_2 115 (55).

2-(1c-Nonen-3,5,7-triänyl)tetrahydrofuran (9): Farbloses Öl. — UV: 330, 309, 290, 273, 242, 231 nm. — MS: $\text{M}^+ m/e$ 184.088 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ 184.089).

Synthese von 2-(1t-Nonen-3,5,7-triänyl)tetrahydrofuran (8): 1.3 g **12**⁸⁾ und 1.5 g *p*-Toluol-sulfochlorid in 50 ml CHCl_3 versetzte man bei 0°C mit 2 ml Pyridin. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. gab man Eiswasser zu, wusch neutral und reinigte durch Chromatographie an Al_2O_3 (Akt.-St. II). Mit Ä/PÄ (1:2) eluierte man in 47proz. Ausb. **13**, farbloses Öl. — IR: OH 3600; $\text{C}=\text{CH}$ 3300, 2100; Aromat 1600; SO_2O 1365; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ 965 cm^{-1} . — NMR: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-$ d τ 7.13 (1) ($J = 2.5 \text{ Hz}$); ddd 4.37 (1) ($J = 16, 2.5 + 1.5$); dd 3.84 (1) ($J = 16 + 6$); dt (br) 5.36 (1) ($J = 5 + 5$); — $[\text{CH}_2]_3-\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (p) m 8.35 (4); t 5.92 (2) ($J = 6$); d 2.22 (2) ($J = 8$); d 2.66 (2) ($J = 8$); s 7.56 (3).

249 mg **13** in 5 ml *tert*-Butylalkohol erwärmte man mit 152 mg Kalium-*tert*-butylat 2 h auf 65–70°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und reinigte durch Chromatographie. Mit PÄ eluierte man in 45proz. Ausb. **14**, farbloses Öl. — NMR: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$ d τ 7.13 (1) ($J = 2.5 \text{ Hz}$); ddd 4.31 (1) ($J = 16, 2.5 + 1$); dd 3.74 (1) ($J = 16 + 5$); Tetrahydrofuryl dt 5.61 (1) ($J = 6 + 6$); m 8.07 (4); m 6.13 (2).

0.75 g **14** und 1.18 g 1,3-Pentadiin in 20 ml Methanol gab man zu einer Lösung von 13.2 g Cu_2Cl_2 und 9.82 g CuCl_2 in 58.9 g Äthanolamin und 180 ml 80proz. Methanol, das mit konz. Salzsäure auf pH 3 eingestellt war. Nach 6 h versetzte man mit verd. Schwefelsäure und nahm in Äther auf. Man reinigte durch Chromatographie und erhielt mit PÄ ein Gemisch des Dimethyl-octatetrains und **8**. Nach Rechromatographie reinigte man das erhaltene rohe **8** (Ausb. ca. 30%) durch Dünnschichtchromatographie (SiO_2 PF 254) (Ä/PÄ 1:10), farbloses instabiles Öl. — IR: C=C 2230; *trans*-CH=CH 960 cm^{-1} . — NMR und UV-Spektren identisch mit denen des Naturstoffs. — MS: M^+ *m/e* 184.089 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ 184.089).

[312/73]