

Polyacetylenverbindungen, 226¹⁾

Neue Acetylenverbindungen aus südafrikanischen Vertretern der Tribus *Anthemideae*

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 30. November 1973

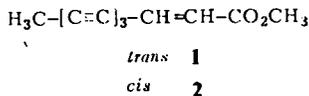
Aus Vertretern der Gattungen *Peyrousia* und *Thaminophyllum* werden zwei neue C₁₅-Acetylenverbindungen (**3** und **14**) isoliert und in ihrer Struktur geklärt. Die Struktur von **3** wird durch Synthese gesichert. Die Verwandtschaft der Gattungen wird diskutiert.

Polyacetylenic Compounds, 226¹⁾

New Acetylenic Compounds from Southafrican Representatives of the Tribe *Anthemideae*

From representatives of the genera *Peyrousia* and *Thaminophyllum* two new C₁₅-acetylenic compounds (**3** and **14**) are isolated and their structures are elucidated. The structure of **3** is established by synthesis. The relationship of the genera is discussed.

Die monotypische südafrikanische Gattung *Peyrousia* ist bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Wir haben daher *Peyrousia umbellata* (L. f.) Fourc.²⁾ näher untersucht. Die Wurzeln enthalten *cis*- und *trans*-Dehydromatricariaester (**2** und **1**), die in dieser Tribus weit verbreitet sind. Die polaren Anteile ergeben nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie in geringer Menge ein Diol mit dem typischen

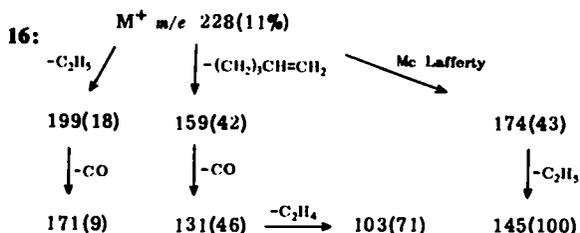


UV-Spektrum eines Diin-diens. Durch FT-NMR-Spektroskopie sowie durch das Massenspektrum ergibt sich als wahrscheinliche Struktur **3**. Entsprechend erhält man mit Mangandioxid zunächst ein Diin-dien-on ($\lambda_{\text{max}} = 335, 316, 298 \text{ nm}$) und anschließend ein On-diin-dien-on ($\lambda_{\text{max}} = 344, 323 \text{ nm}$).

Durch Synthese von **3** haben wir die Struktur des Naturstoffs sichergestellt. Die oxidative Kupplung von Pentinol **4** mit dem Aldehyd **5** liefert ein Gemisch des Diols **6**, des Hydroxyaldehyds **7** und des Dialdehyds **8**, wobei die Ausbeute an **7** durch einen großen Überschuß an **4** gegenüber **8** gesteigert wird.

¹⁾ 225. Mitteil.: F. Bohlmann, C. Zdero und A. Suwita, Chem. Ber. 107, 1038 (1974), vorstehend.

²⁾ Herrn C. Geldenhuys, Saasveld Forest Research Station, George, danken wir für die Hilfe bei der Beschaffung des Pflanzenmaterials.



Neben **14** isoliert man in Spuren ein Diin-dien, das etwas polar ist. Eventuell handelt es sich um das Diacetat von **3**. Die Menge reichte jedoch nicht für eine eindeutige Klärung.

Das gemeinsame Vorkommen von **11** und den sonst relativ seltenen C_{15} -Verbindungen in den Gattungen *Peyrouisia* und *Thaminophyllum* deutet auf eine enge Verwandtschaft hin. Auch die Inhaltsstoffe der Gattung *Lidbeckia* scheinen sehr ähnlich zu sein. Neben **11** und dem entsprechenden Alkohol enthält *Lidbeckia pectinata* Berg. auch das Lacton **13**⁴⁾. Daneben enthält diese Pflanze in sehr geringen Mengen verschiedene Diin-ene, die jedoch aus Substanzmangel nicht in ihren Strukturen geklärt werden konnten.

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, wenn nicht anders angegeben, in CCl_4 mit dem IR9, 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 Varian-MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß) aufgenommen. Für die Säulenchromatographie (SC) verwandte man SiO_2 (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C)-Gemische (=Ä/PÄ). Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus *Peyrouisia umbellata* (L. f.) Fourc.: 1 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man mit Ä und trennte den erhaltenen Extrakt durch SC. Mit Ä/PÄ (1:20) eluierte man 1 mg **1** und 3 mg **2** (durch DC getrennt), mit Ä/PÄ (1:3) Spuren eines Diin-ens ($\lambda_{max} = 284, 268, 254$ nm) und mit Ä/PÄ (1:1) ein Gemisch, das durch mehrfache DC (Ä/PÄ 1:1) aufgetrennt werden konnte. Man erhielt in der Reihenfolge der Polarität ca. 1 mg eines Diin-ens, das mit MnO_2 ein Diin-en-on ergab, 3 mg **3** und 2 mg **12**³⁾. Der Extrakt der oberirdischen Teile (1 kg) ergab nach SC und DC 1 mg **11** und 0.5 g **13**⁴⁾.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus *Thaminophyllum multiflorum* Harv.: Der Ä-Extrakt aus 500 g frisch zerkleinerten Wurzeln ergab nach SC und DC (Ä/PÄ 1:10) 1 mg **11** und mit Ä/PÄ (1:3) 3 mg **14** und ca. 1 mg eines Diin-diens sowie sehr geringe Mengen verschiedener Diin-ene.

8t,10t,14-Pentadecatrien-4,6-diin-3,12-diol (3): Farbloses Öl. — UV: $\lambda_{max} = 311, 294, 237, 226$ nm. — IR: OH 3630; $[C=C]_2$ (*trans,trans*) 1643, 990; $C=C$ 2230; $CH=CH_2$ 3090, 925 cm^{-1} . — MS: M^+ m/e 230.132 (ber. für $C_{15}H_{18}O_2$ 230.131).

0.2 mg **3** in 2 ml Ä schüttelte man ca. 10 s mit 50 mg MnO_2 . Im UV-Spektrum beobachtete man Maxima bei 335, 316 und 298 nm, die nach 30 s weiterem Schütteln in Maxima bei 344 und 323 nm übergingen.

Synthese von 3: 263 mg **5** und 2.5 g **4** in 100 ml Methanol versetzte man mit 10 g Cu_2Cl_2 und 30 g NH_4Cl in 100 ml Wasser (mit HCl auf pH 5 eingestellt) und schüttelte 3 h mit Sauerstoff. Nach Zugabe von Wasser und verd. Schwefelsäure nahm man in 100 ml Ä auf. Beim Stehenlassen bei -20°C kristallisierte der Dialdehyd **8** aus (Ausb. 15%), gelbe Kristalle aus $\text{CHCl}_3/\text{P}\ddot{\text{A}}$, die oberhalb 150°C polymerisieren. — UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 378, 360.5, 341.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 35600, 40300, 35200$). — IR (KBr): CHO 1665; $[\text{C}=\text{C}]_2$ (*trans,trans*) 1610, 988 cm^{-1} . — MS: m/e M^+ 210 (16%); — CHO 181 (9); 181 — CO 153 (48); 181 — CHO 152 (54); C_{10}H_8 128 (100).

Den Eindampfrückstand der Ä-Lösung reinigte man durch SC (Ä/PÄ 1:2) und eluierte ein Gemisch von **6** und **7** (Ausb. nach UV 79%), das auch nicht durch DC oder durch Verteilung trennbar war. Man löste in 20 ml Methanol und versetzte mit 100 mg NaBH_4 . Nach 2 min zersetzte man mit verd. Schwefelsäure, nahm in Ä auf und trennte den Eindampfrückstand durch SC. Mit Ä/PÄ (1:2) eluierte man 2 g **6** und nach einer Mischfraktion mit Ä/PÄ (1:1) 110 mg **9**, farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 84.5°C . — UV: $\lambda_{\text{max}} = 311, 294, 237, 226 \text{ nm}$ ($\epsilon = 27000, 33200, 40400, 26700$). — IR: OH 3610; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2215; $[\text{C}=\text{C}]_2$ (*trans,trans*) 1648, 988 cm^{-1} . — MS: M^+ m/e 190 (40%); — H_2O 172 (11); — C_2H_5 161 (10); C_9H_7 115 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.41 H 7.70

100 mg **9** in 20 ml Ä schüttelte man ca. 30 s mit 1 g MnO_2 (die Reaktion wurde UV-spektroskopisch verfolgt) und trennte nach sofortigem Abfiltrieren des MnO_2 durch SC. Mit Ä/PÄ (1:10) eluierte man 15 mg **10**, gelbbraune, sehr instabile Kristalle aus Ä/PÄ, die sich ohne zu schmelzen beim Erwärmen zersetzten. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 343, 321, (307), 267, 253 \text{ nm}$ ($\epsilon = 16500, 22200, 17700, 12800, 11400$). — IR: CHO 2740, 1686; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2210, 2137; CO 1686; $[\text{C}=\text{C}]_2$ (*trans,trans*) 1617, 987 cm^{-1} . — MS: M^+ m/e 186 (18%); — C_2H_5 157 (100); 157 — CO 129 (46); 129 — C_2H_4 101 (81).

Mit Ä/PÄ (1:1) eluierte man 60 mg **7**, gelbliches Öl. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 333, 314, (298) \text{ nm}$. — IR: OH 3630; CHO 2745, 1695; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2210, 2150; $[\text{C}=\text{C}]_2$ (*trans,trans*) 1620, 990 cm^{-1} .

60 mg **7** in 10 ml THF versetzte man mit 20 ml einer äther. Lösung von 3 mmol Allylmagnesiumbromid. Nach 5 min zersetzte man mit verd. Schwefelsäure. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch DC (Ä/PÄ 1:1) und erhielt in 72proz. Ausb. **3**, farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 311, 294, 237, 226 \text{ nm}$ ($\epsilon = 27000, 33100, 40400, 26700$). — IR: OH 3630; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2230; $[\text{C}=\text{C}]_2$ (*trans,trans*) 1640, 990; $\text{CH}=\text{CH}_2$ 3090, 925 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 77.89 H 8.03

6,13-Diacetoxy-1,7t-pentadecadien-9,11-diin (14): Farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 284, 268, 253 \text{ nm}$. — IR: $\text{C}\equiv\text{C}$ 2240; OAc 1750, 1250; $\text{C}=\text{C}$ (*trans*) 1650, 960; $\text{CH}=\text{CH}_2$ 925 cm^{-1} . — MS: M^+ m/e 316.167 (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 316.167); — CH_3CO 273 (9); — OAc 255 (15); C_9H_7 115 (100).

3 mg **14** in 1 ml Methanol erwärmte man 5 min mit 1 ml 2 N KOH auf 60°C . Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 2 mg **15**, das in 5 ml Ä nach 10 min Rühren mit 50 mg MnO_2 1.2 mg **16** ergab, gelbliches Öl. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 319, 303, (287) \text{ nm}$. — MS: M^+ m/e 228.114 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 228.115).

[464/73]