

Polyacetylenverbindungen, 233¹⁾

Über die Inhaltsstoffe von *Chrysanthemum macrotum* (Dur.) Ball.

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 28. August 1974

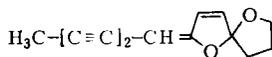
Chrysanthemum macrotum (Dur.) Ball. enthält neben bereits bekannten Verbindungen vier neue Acetylenverbindungen, deren Konstitutionen durch spektroskopische Methoden geklärt werden (**8**–**10** und **16**). Die Isolierung von **10** ist biogenetisch interessant, da derartige Typen bisher nicht beobachtet wurden.

Polyacetylenic Compounds, 233¹⁾

On the Constituents of *Chrysanthemum macrotum* (Dur.) Ball.

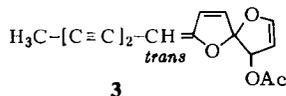
Chrysanthemum macrotum (Dur.) Ball. contains besides already known compounds four new acetylenic compounds, their structures being elucidated by spectroscopic methods (**8**–**10** and **16**). The isolation of **10** is of biogenetical interest, as such types have not been recognized until now.

Die oberirdischen Teile von *Chrysanthemum macrotum* (Dur.) Ball. (Fam. *Compositae*, Tribus *Anthemideae*) enthalten die bereits bekannten Polyine **1**–**5**²⁾ und die Cumarine **6** und **7**:

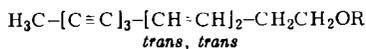


1: *cis*

2: *trans*

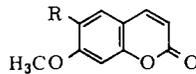


3



4: R = Ac

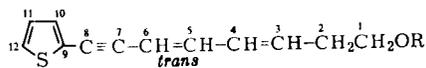
5: R = H



6: R = H

7: R = OCH₃

Schwer trennbar von **4** isoliert man ein weiteres Acetat, das nach dem IR- und NMR-Spektrum ein Thiophenderivat sein muß. Das UV-Spektrum spricht für das Vorliegen eines Thiophen-in-diens. Zusammen mit dem Massenspektrum ergibt sich somit die Struktur **8**. Auch der entsprechende Alkohol (**9**) läßt sich aus den oberirdischen Teilen isolieren:



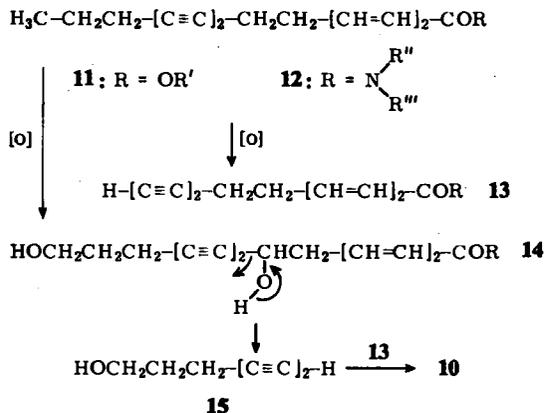
8: R = COCH₃

9: R = H

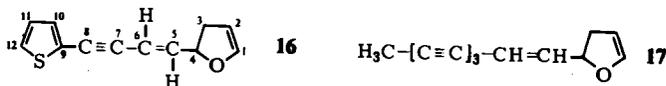
¹⁾ 232. Mitteil.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 108, 735 (1975), vorstehend.

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

Verbindungen vom Typ **10** sind bisher nicht isoliert worden. Lediglich bei einigen schon früher isolierten Amidinen²⁾ vom Typ **13** ist ein analoges Strukturelement vorhanden. Wie durch Fütterungsversuche gezeigt werden konnte³⁾, entstehen diese Amide durch Abbau aus **11** bzw. **12**. Möglicherweise wird **10** auf ähnlichem Wege durch Abbau aus **11** nach folgendem Schema gebildet:



Die Wurzeln enthalten ebenfalls **8** und **9** sowie eine unpolare Substanz, bei der es sich nach dem UV-Spektrum um ein Thiophen-in-en handeln kann. Das NMR-Spektrum ist nur vereinbar mit der Struktur **16**. Die wahrscheinliche biogenetische Vorstufe **17** haben wir schon früher aus anderen *Chrysanthemum*-Arten isoliert²⁾.



16: 1-H s(br) $\tau = 3.78$; 2-H ddd 6.21 ($J = 2.5, 2.5, 2 \text{ Hz}$); 3-H dddd 7.21 ($J = 15, 11, 2, 2$); 3-H dddd 7.61 ($J = 15, 7.5, 2.5, 2.5$); 4-H m 4.7; 5-H dd 3.82 ($J = 16, 5.5$); 6-H dd 4.16 ($J = 16, 1$); 10- und 12-H m 2.86; 11-H dd 3.11 ($J = 5.2, 4$).

Die Inhaltsstoffe von *Chrysanthemum macrotum* (Dur.) Ball. und der Habitus der Pflanze lassen vermuten, daß sie botanisch in die *Kremeria*-Gruppe einzuordnen ist²⁾.

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

Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, Äther. IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; NMR: Varian HA 100 bzw. XL 100, CCl_4 , TMS als innerer Standard, τ -Werte; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direkteinlaß, 70 eV.

Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahiert man mit Äther/Petroläther (30–60°C) (=Ä/PÄ) (1:2), befreit die erhaltenen Extrakte durch Digerieren mit Methanol von gesättigten Kohlenwasserstoffen und trennte zunächst grob durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Akt.-St. II, schwach sauer). Die einzelnen Fraktionen wurden dann durch Dünnschichtchromatographie (DC) weiter aufgetrennt. Als Laufmittel dienen Ä/PÄ-Gemische.

³⁾ F. Bohlmann und E. Dehmlow, Chem. Ber. **107**, 2120 (1974).

Die Chromatographie des Extraktes aus 2.2 kg oberirdischen Teilen ergab mit Ä/PÄ (1:20 und 1:10) ein Gemisch von 10 mg **1**, 4 mg **2**, 30 mg **4**, 15 mg **8**, 10 mg **10** und 2 mg **3**. Durch mehrfache DC (Ä/PÄ 1:10) ließen sich die Gemische trennen. Lediglich **8** und **10** waren nicht völlig trennbar. Daher wurde **10** in das Silber Salz übergeführt (ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in Methanol), das nach Abzentrifugieren und Waschen mit Äther mit Kaliumcyanid-Lösung gespalten wurde. Die mit Ä/PÄ (1:1) eluierten Anteile ergaben nach DC 15 mg **9** und 2 mg **5** sowie 60 mg **6** und 30 mg **7** (Ä/PÄ 1:1).

Der Extrakt aus 140 g Wurzeln ergab 4 mg **16** (DC Ä/PÄ 1:20), 2 mg **8** und 4 mg **9**.

*8-(2-Thienyl)-3*t*,5*t*-octadien-7-in-1-ol-acetat* (**8**): Farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\max} = 337, 316$ nm ($\epsilon = 21\,200, 27\,000$). — IR: C=C 2210; OAc 1745, 1245, *trans,trans*-[C=C]₂ 1640, 982; Thiophen 850 cm⁻¹. — MS: $M^+ m/e = 246.070$ (10%) (ber. für C₁₄H₁₄O₂S 246.071); — CH₃CO⁺ 203 (25%); — AcOH 186 (64%); CH₃CO⁺ 43 (100%).

*8-(2-Thienyl)-3*t*,5*t*-octadien-7-in-1-ol* (**9**): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl. — UV: $\lambda_{\max} = 337, 316$ nm. — IR: OH 3600; C=C 2210; *trans,trans*-[C=C]₂ 985 cm⁻¹. — MS: $M^+ m/e = 204.061$ (58%) (ber. für C₁₂H₁₂OS 204.061), — CO 176 (100%).

10 mg **9** in 1 ml Benzol und 0.1 ml Pyridin erwärmte man 30 min mit 100 mg Azobenzol-carbonylchlorid zum Sieden. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch DC (Ä/PÄ 1:10). Orange gefärbte Kristalle, Schmp. 129°C (PÄ), Ausb. 80%. — UV: $\lambda_{\max} = 337, 315.5$ nm ($\epsilon = 54\,800, 60\,600$). — IR: C=C 2210; CO₂R 1730; *trans,trans*-[C=C]₂ 990 cm⁻¹. — NMR: Thiophen-H $m\tau = 2.75$ (2) und $d\ 3.08$ (1) ($J = 5 + 3.5$ Hz); =C[CH=CH]₂CH₂CH₂OR $d\ 2.46$ (1), $dd\ 3.35$ (1) ($J = 15 + 10.5$), $dd\ 3.73$ (1) ($J = 15 + 10$), $dt\ 4.15$ (1) ($J = 15 + 6$), $dt\ 7.40$ (2) ($J = 6 + 6$), $t\ 5.60$ (2) ($J = 6$). — MS: $M^+ m/e = 412.1241$ (4%) (ber. für C₂₅H₂₀N₂O₂S 412.1245).

*2*t*,4*t*-Undecadien-8,10-diinsäure-4,6-heptadiinylester* (**10**): Farblose Kristalle aus PÄ, Schmp. 35°C. — UV: $\lambda_{\max} = 255$ nm ($\epsilon = 32\,000$). — IR: H[C=C]₂ 3315, 2240, 2070; [C=C]₂CO₂R 1725, 1650, 1620, 1005 cm⁻¹. — MS: $M^+ -$; — H[C=C]₂CH₂⁺ $m/e = 201.092$ (19%); — H[C=C]₂CH₂CH₂⁺ 187.076 (5); H[C=C]₂CH₂CH₂[CH=CH]₂CO⁺ 157.065 (33); 157 — CO 129 (34); H[C=C]₂CH₂⁺ 63 (100).

5 mg **10** in 10 ml Äther hydrierte man mit Palladium/BaSO₄ (5%) und erhielt in quantitativer Ausb. Undecansäure-heptylester. — MS: $M^+ m/e = 284.272$ (ber. für C₁₈H₃₆O₂ 284.2715).

*1-(2,3-Dihydro-2-furyl)-4-(2-thienyl)-1*t*-buten-3-in* (**16**): Farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\max} = 310, 293$ nm ($\epsilon = 14\,500, 19\,100$). — IR: C=C 2210; O=C=C 1623, *trans*-C=C 958, Thiophen 855 cm⁻¹. — MS: $M^+ m/e = 202.044$ (33%) (ber. für C₁₂H₁₀OS 202.045); — H 201 (100); — CHO 173 (35).

[343/74]