

FERDINAND BOHLMANN und KÄTHE-MARIE KLEINE

Polyacetylenverbindungen, XLVI¹⁾

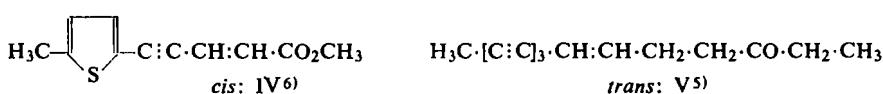
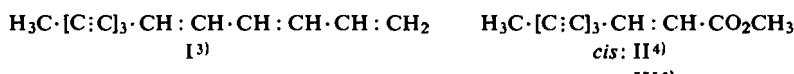
Die Polyine aus *Anacyclus radiatus* Lois.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 16. August 1962)

Aus *Anacyclus radiatus* Lois. wird neben bereits bekannten Polyinen eine neue Verbindung isoliert und deren Konstitution aufgeklärt.

Während bereits viele Vertreter des Tribus *Anthemideae* L. eingehend untersucht sind, ist aus der Gattung *Anacyclus* L. nur *Anacyclus Pyrethrum* DC. untersucht worden²⁾. Die Pflanze enthält stark insekticid wirksame ungesättigte Isobutylamide. Nur zwei dieser Amide sind Polyine, deren Wirkung jedoch gering ist.

Wir haben jetzt die Wurzeln von *Anacyclus radiatus* Lois. genau untersucht, um ihre Inhaltsstoffe kennenzulernen und die evtl. botanische Verwandtschaft mit den Nachbargattungen im Hinblick auf die vorhandenen Polyine zu klären. Nach sorgfältiger Chromatographie des Wurzelextraktes erhält man schließlich folgende bereits bekannte Polyine in reiner Form:



I, II, III und V sind im Tribus *Anthemideae* L. weit verbreitet. Eine weitere Verbindung liegt als Ester vor. Nach Verseifung konnte ein kristalliner Azobenzolcarbonsäureester erhalten werden. Die Struktur dieser Verbindung mit UV-Maxima bei 289, 276 und 266 m μ ist jedoch noch nicht geklärt.

Neben diesen Verbindungen eluiert man im Anschluß an V eine optisch inaktive Substanz, die nach mehrfacher Chromatographie kristallin erhalten wird. Die Konzentration bezogen auf lufttrockene Wurzeln ist etwa 0.002 %. Die bei 78.5° schmelzenden Kristalle geben auf C₁₄H₁₄O₂ stimmende Analysenwerte. Das wenig charakteristische UV-Spektrum mit einem Hauptmaximum bei 292 m μ gibt zunächst keinen Einblick

¹⁾ XLV. Mitteil.: F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und D. KRAMER, Chem. Ber. 96, 584 [1963], vorstehend.

²⁾ L. CROMBIE, J. chem. Soc. [London] 1955, 999.

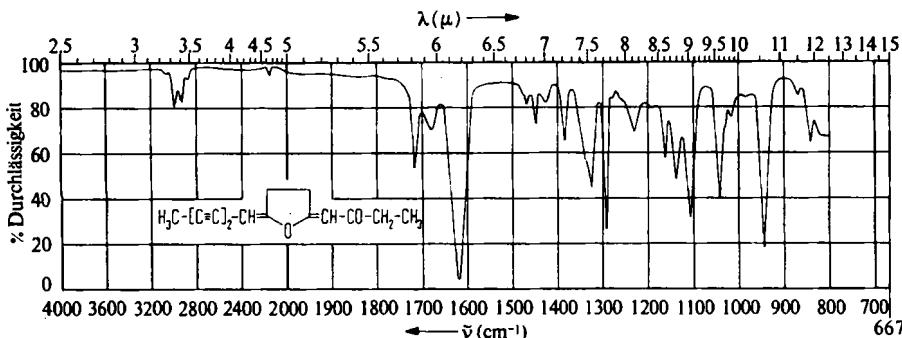
³⁾ F. BOHLMANN, CHR. ARNDT, H. JASTROW und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 95, 1320 [1962].

⁴⁾ K. STAVHOLT und N. A. SØRENSEN, Acta chem. scand. 4, 1567 [1950].

⁵⁾ J. S. SØRENSEN, T. BRUUN, D. HOLME und N. A. SØRENSEN, Acta chem. scand. 8, 26 [1954].

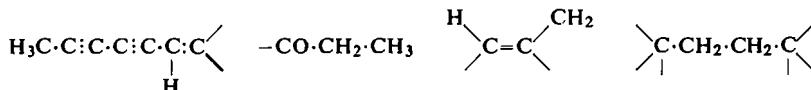
⁶⁾ F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und H. SCHÖNOWSKY, Chem. Ber. 95, 1733 [1962].

in die Art des Chromophors, während das IR-Spektrum (s. Abbild.) deutlich das Vorliegen von Acetylenbindungen erkennen lässt. Die Bande bei 1620/cm ist evtl. einer sehr stark verschobenen Ketocarbonylbande zuzuordnen, während die beiden weniger intensiven Banden C=C-Bindungen zugehören, die jedoch ungewöhnlich kurzwellig liegen. Zur Klärung der Carbonylfunktion haben wir den Naturstoff mit Natriumboratan reduziert. In Methanol erhält man ein sehr komplexes Gemisch, in Dioxan gibt die Reduktion jedoch glatt einen Alkohol mit dem typischen UV-Spektrum eines Diin-en-enoläthers. Mit Mangandioxyd lässt sich dieser Alkohol in den Naturstoff zurückverwandeln. Somit dürfte es sich um ein Enolätherpolyin mit einer Ketogruppe handeln, die in Konjugation zu einer Doppelbindung steht. Die ungewöhnlich langwellige Lage der CO-Bande erfordert jedoch eine ganz besonders stark polarisierte C=O-Gruppe. Mit verdünnter Säure wird der Naturstoff in wenigen Minuten in eine Verbindung ohne UV-Maximum verwandelt.



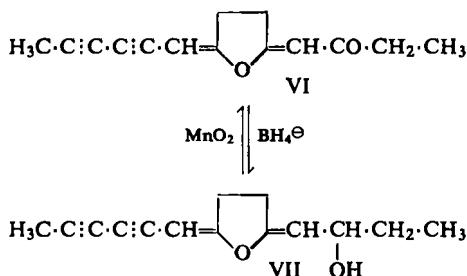
IR-Spektrum von VI in Tetrachlorkohlenstoff

Im NMR-Spektrum⁷⁾ erkennt man deutlich das Vorliegen der Gruppierung -CO-CH₂-CH₃ (Quartett bei ~7.6 (2) und Triplet bei 9.0 (3)). Das Doublett bei ~8.0(3) mit sehr kleiner Kopplungskonstante dürfte einer Methylgruppe an einem Diin-System entsprechen, die über die Dreifachbindungen mit einem olefinischen Proton gekoppelt ist. Dieses Proton erscheint als überlagertes Quartett mit gleicher Kopplungskonstante, wodurch diese Annahme gestützt wird. Die Überlagerung des Quartetts erfordert eine weitere Kopplung des olefinischen Protons mit Wasserstoffen, die nicht am Nachbar-C-Atom stehen. Ein zweites olefinisches Proton erscheint als Triplet mit kleiner Kopplungskonstante, muß also mit einer CH₂-Gruppe in Wechselwirkung stehen. Schließlich beobachtet man bei ca. 7.0 (4) ein Multiplett, das einem A₂B₂-System zuzuordnen ist, jedoch durch weitere schwache Kopplungen sehr kompliziert wird. Nach der Analyse des NMR-Spektrums müssen also folgende Strukturlemente in dem neuen Naturstoff vorhanden sein:

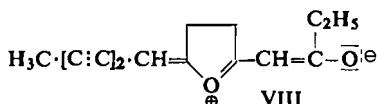


Unter Berücksichtigung der Summenformel und der spektralen Daten muß demnach dem Polyin die Konstitution VI zukommen. Beim oxydativen Abbau lässt sich im Einklang mit dieser Annahme Bernsteinsäure isolieren.

Offen ist die Frage der Konfiguration, da theoretisch vier *cis-trans*-Isomere der Konstitution VI denkbar sind. Biogenetisch steht VI offenbar dem Artemisiaketon sehr nahe.



Interessant ist das spektrale Verhalten von VI. Während VII praktisch das gleiche UV-Spektrum zeigt wie ein normaler Diinen-enoläther, ist das Maximum im Spektrum von VI um $13 \text{ m}\mu$ ins Langwellige verschoben. Im letzten Falle ist also eine gewisse Resonanz des Chromophors über den Enoläthersauerstoff mit der ungesättigten CO-Gruppierung vorhanden. Die polare Grenzform VIII dürfte für den Grundzustand von VI besonders bedeutsam sein. Das stünde im Einklang mit der ungewöhnlich langwelligen Lage der CO-Bande im IR-Spektrum.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman IR 4 und die UV-Spektren in Äther mit dem Beckman DK 1 gemessen. Für die Chromatographie verwandte man Kieselgel (Akt.-St. II).

Isolierung der Polyine aus Anacyclus radiatus Lois.: 8.8 kg lufttrockene Wurzeln wurden zerkleinert und dreimal mit Petroläther/Äther (3 : 1) extrahiert. Der erhaltene Extrakt (12.7 g) wurde an 300 g SiO₂ chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man eine Fraktion, die nach der UV-Extinktion ca. 180 mg *Tridecatrien-trin* (I) enthielt. Mit Petroläther/1% Äther erhielt man ein Gemisch, aus dem nach Rechromatographie ca. 400 mg *trans-Dehydromatricariaester* (III) sowie eine kleine Menge *5-[2-Methyl-thienyl-(5)]-penten-(2)-in-(4)-säure-methylester* (IV) und eine nicht aufgeklärte Verbindung, die nach Verseifung als Azobenzolcarbonsäure-ester kristallin erhalten wurde. Orangefarbene Kristalle, Schmp. 107.5° (aus Petroläther), UV-Spektrum: 321, (287.5), 279 $\text{m}\mu$ ($E_{\text{cm}}^{1\%} = 680, (990), 1030$). IR-Spektrum: CO₂R 1735, Aromat 3070, 1620/cm.

C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (334.4)	Ber. C 75.42	H 6.63
C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ₂ (416.5)	Ber. C 74.97	H 6.77
Gef. C 75.41, 75.10	H 6.84, 6.66	

Mit Petroläther/2 – 3% Äther eluierte man ein Gemisch von *cis-Dehydromatricariaester* (II) und *Artemisiaketon* (V), aus dem nach Rechromatographie 400 mg kristallines Artemisiaketon erhalten werden konnten.

Die Fraktion mit Petroläther/Äther (20:1) ergab nach mehrfacher Rechromatographie 150 mg Kristalle (*VI*) vom Schmp. 78.5° (aus Petroläther). λ_{\max} 291.5, (282.5), 229.5 m μ (ϵ = 27900, (25200), 11800); IR-Spektrum s. Abbild. NMR-Spektrum⁷⁾: —CO—CH₂—CH₃ Triplet bei 8.97 (J = 7 Hz) und Quartett mit Zentrum bei 7.6 (J = 7 Hz); ≡C—CH₃ Dublett bei 7.99 (J = 1.2 Hz); —CH₂—CH₂—Multiplett mit Zentrum bei 7.02; ≡C—CH= überlagertes Quartett bei 5.32 (J = 1.2 Hz); =CH—CO— Triplett bei 3.99 (J = 1.5 Hz).



Boranat-Reduktion von VI und anschließende Mangandioxyd-Oxydation: 14.3 mg *VI* in 2 ccm Dioxan wurden unter Zusatz von 0.2 ccm Wasser mit 30 mg *Natriumborhydrid* 10 Min. auf 80° erwärmt. IR-Spektrum des erhaltenen *Alkohols VII*: —OH 3640, 3300, —C≡C— 2240, 2150, Enoläther 1660/cm. UV-Spektrum: λ_{\max} 292, 278, 265, 225 m μ .

Ohne weitere Reinigung wurde *VII* in Äther mit aktivem Mangandioxyd 3 Stdn. oxydiert und das erhaltene Reaktionsprodukt an SiO₂ chromatographiert. Mit Petroläther/Äther konnte *VI* eluiert werden, in allen Eigenschaften identisch mit dem Naturstoff.

Oxydativer Abbau von VI: 23.6 mg *VI* wurden in 7 ccm Essigester ozonisiert. Das Ozonid wurde in 0.5 ccm Pyridin mit *Kaliumpermanganat* bis zur bleibenden Rotfärbung oxydiert. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Mangandioxyds wurde eingedampft, mit Salzsäure angesäuert, wiederum eingedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach Veresterung mit *Diazomethan* konnte gaschromatographisch eindeutig *Bernsteinsäure-dimethyl-ester* nachgewiesen werden.

⁷⁾ Das Spektrum wurde in Tetrachlorkohlenstoff im Varian DP 60 gemessen. Die τ -Werte sind auf Tetramethylsilan als innerer Standard bezogen, die Ziffern in Klammern geben die Protonenzahl nach Integration der Banden und die Kopplungskonstanten an.