

FERDINAND BOHLMANN und KÄTHE-MARIE KLEINE

Polyacetylenverbindungen, XLVI¹⁾Die Polyine aus *Anacyclus radiatus* Lois.

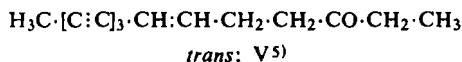
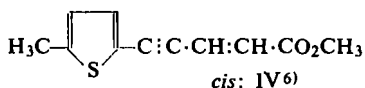
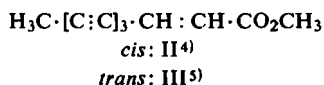
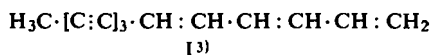
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(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 insektizid 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 Azobenzol-carbonsäureester erhalten werden. Die Struktur dieser Verbindung mit UV-Maxima bei 289, 276 und 266 mμ 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 mμ 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.

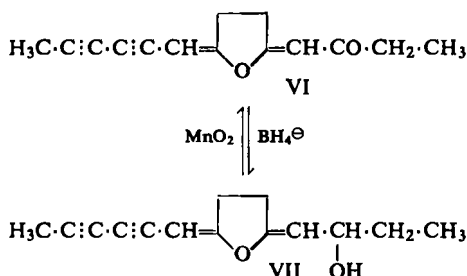
³⁾ F. BOHLMANN, CHR. ARNDT, H. JASTROW und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. **95**, 1320 [1962].

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

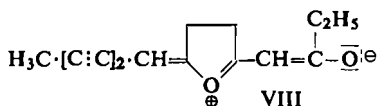
⁵⁾ J. S. SÖRENSEN, T. BRUUN, D. HOLME und N. A. SÖRENSEN, Acta chem. scand. **8**, 26 [1954].

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

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 μ 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 (12.7g) wurde an 300 g SiO₂ chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man eine Fraktion, die nach der UV-Extinktion ca. 180 mg *Tridecatrien-triin* (I) enthält. 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 μ . ($E_{\text{cm}}^{1\%}$ = 680, (990), 1030). IR-Spektrum: CO₂R 1735, Aromat 3070, 1620/cm.

C₂₁H₂₂N₂O₂ (334.4) Ber. C 75.42 H 6.63

C₂₆H₂₈N₂O₂ (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⁾: $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Triplett bei 8.97 (J = 7 Hz) und Quartett mit Zentrum bei 7.6 (J = 7 Hz); $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ Dublett bei 7.99 (J = 1.2 Hz); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Multiplett mit Zentrum bei 7.02; $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{}$ überlagertes Quartett bei 5.32 (J = 1.2 Hz); $=\text{CH}-\text{CO}-$ Triplett bei 3.99 (J = 1.5 Hz).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (214.3) Ber. C 78.48 H 6.58 Gef. C 78.84 H 6.72

Borant-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: $-\text{OH}$ 3640, 3300, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 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 SiO_2 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-dimethylester 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.