

Maleinsäure-anhydrid-Addukt von XIX: 20 mg der erhaltenen Verbindung vom Schmp. 75° in 3 ccm absol. Benzol erwärmte man im Rohr mit 200 mg *Maleinsäure-anhydrid* 5 Stdn. auf 95°. Nach dem Erkalten engte man etwas ein und spritzte mit Petroläther an. Dabei kristallisierte das *Addukt* zusammen mit Maleinsäure-anhydrid, das bei 50° i. Hochvak. absublimiert wurde. Die aus Äther umkristallisierten Kristalle wurden i. Hochvak. sublimiert, Schmp. 200°.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.2) Ber. C 73.68 H 5.26 Gef. C 73.04 H 5.25

FERDINAND BOHLMANN, SIMON POSTULKA und JOACHIM RUHNKE

Polyacetylenverbindungen, XXIV¹⁾

Die Polyine der Gattung *Centaurea* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 29. April 1958)

Die systematische Untersuchung der Polyine aus verschiedenen *Centaurea*-Arten ergibt, daß die meisten Arten als Hauptbestandteil das auch aus anderen Compositen isolierte Tetrain-dien III enthalten. Daneben läßt sich in kleinen Mengen das bereits synthetisch dargestellte¹⁾ Trideca-trien-(1.3.11)-triin-(5.7.9) (XIX), ein Polyin-Keton sowie eine Reihe von polaren Verbindungen isolieren, die anscheinend in naher Beziehung zu den von N. LÖFGREN isolierten Verbindungen Centaur X₁ und X₂ stehen. Die Auftrennung ergab zwei Paare X₁ und X₁' sowie X₂ und X₂', die jeweils identische UV-Spektren zeigen. Die Konstitution von Centaur X₂ (XIV) wird aufgeklärt und die Struktur von X₁' (XVIII) wahrscheinlich gemacht. Die Sektion *Centaureum* der Gattung *Centaurea* L. enthält andere Polyine, deren Strukturen (V, VII, VIII und XIII) aufgeklärt werden konnten. Bemerkenswert ist das Vorhandensein der Chlorhydrin-Gruppierung in VII und VIII. Stereochemische Probleme werden diskutiert. Die unterschiedlichen Polyine in den einzelnen Sektionen der Gattung *Centaurea* L. dürften möglicherweise für die Pflanzensystematik von Interesse sein.

Die Polyine bilden sich bereits bei der Keimung unter Lichtausschluß.

Vor kurzem haben wir die Konstitution der Kohlenwasserstoffe aus den Wurzeln von *Artemisia vulgaris* L. aufgeklärt²⁾ (I und II). Die gleichen Verbindungen finden sich in den oberirdischen Teilen von *Centaurea cyanus*^{2,3)}. N. LÖFGREN³⁾ hat jedoch noch drei andere Polyine — Centaur X₁, X₂ und X₄ — spektroskopisch nachgewiesen.



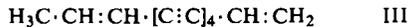
I: *trans, trans*; II: *trans, cis*

1) XXIII. Mittel.: F. BOHLMANN und P. HERBST, Chem. Ber. 91, 1631 [1958], vorstehend.

2) F. BOHLMANN, E. INHOFFEN und P. HERBST, Chem. Ber. 90, 124, 1661 [1957].

3) N. LÖFGREN, Acta chem. scand. 3, 82 [1949]; B. HELLSTRÖM und N. LÖFGREN, ebenda 6, 1024 [1952].

Der Gehalt an Polyinen in den oberirdischen Teilen der Kornblume ist sehr gering. Sehr viel mehr enthalten die Wurzeln. Wir haben daher zunächst die Wurzeln von *Centaurea cyanus* L. untersucht. Die Polyine befinden sich hier in den sog. Ölgängen, so daß relativ grob geschnittene Wurzelstücke leicht mit Petroläther/Äther extrahierbar sind. Nahezu alle Polyine gehen mit den pflanzlichen Fetten in Lösung. Den Extrakt haben wir zwischen Petroläther und 80-proz. Methanol verteilt, wonach sich in der Oberphase hauptsächlich unpolare Polyine und in der wäßrigen Phase die polaren Polyine vorfinden. Nach dieser groben Vortrennung werden der unpolare und der polare Teil getrennt chromatographiert. Aus dem unpolaren Teil erhält man aus den ersten Fraktionen das auch schon aus anderen Compositen isolierte Tridecadien-(1.11)-tetrain-(3.5.7.9)⁴⁾ (III):



Die weiteren Fraktionen geben nach mehrfacher Chromatographie drei weitere Verbindungen mit charakteristischen UV-Spektren (vgl. Versuchsteil). Die Mengen sind jedoch so klein, daß eine Reindarstellung nicht gelingt.

Die Chromatographie der polaren Anteile gibt ein schwer trennbares Gemisch von Polyinen, deren UV-Spektren identisch sind mit den von N. LÖFGREN³⁾ für Centaur X₁ und X₂ beschriebenen. Offenbar sind jedoch noch mehr Verbindungen in diesem polaren Anteil enthalten. Da auch hier die isolierbaren Mengen für eine eindeutige Charakterisierung zu klein sind, muß für zukünftige Untersuchungen mehr Ausgangsmaterial beschafft werden.

Inzwischen haben wir eine größere Zahl verschiedener *Centaurea*-Arten auf ihren Polyin-Gehalt untersucht. Insgesamt haben wir die Extrakte von über 50 verschiedenen *Centaurea*-Arten geprüft (s. Versuchsteil). Mit Ausnahme von drei Arten (s. unten) enthalten alle untersuchten Vertreter dieser Gattung als Hauptbestandteil das Tetraein-dien III.

Drei Arten (*Centaurea ruthenica* LAM., *Centaurea tagana* BROT. und *Centaurea alpina* L.) enthalten kein Tetraein-dien, dafür jedoch in relativ großer Konzentration andere Polyine. Für die Pflanzensystematik dürfte diese Tatsache von Interesse sein, denn die drei Arten gehören zur Sektion *Centaureum* der Gattung *Centaurea* L. Diese Sektion ist die älteste der Gattung⁵⁾ und nimmt somit nicht nur botanisch, sondern auch bezüglich der chemischen Inhaltsstoffe eine gewisse Sonderstellung ein. Die Gattung *Centaurea* L. gehört botanisch zum Tribus *Cynareae* und zum Subtribus *Centaureinae*. Zahlreiche Arten, die zu diesem Subtribus gehören, enthalten wie die meisten Vertreter der Gattung *Centaurea* L. das Tetraein-dien III, so daß die einzelnen Gattungen dieses Subtribus chemisch näher miteinander verwandt sind als die Sektion *Centaureum* mit den übrigen Sektionen der Gattung *Centaurea* L.

Da uns die Konstitution der Polyine der Sektion *Centaureum* interessierte, haben wir *Centaurea ruthenica* LAM. angebaut und etwa 5 kg der Wurzeln dieser Pflanze erhalten. Auch hier befinden sich die Polyine in den typischen Ölgängen der relativ

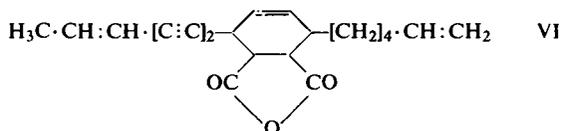
⁴⁾ J. S. SÖRENSEN und N. A. SÖRENSEN, Acta chem. scand. 8, 1741 [1954].

⁵⁾ A. V. HAYEK, Die Pflanzenareale, I. Reihe, Heft 5; Verlag G. Fischer, Jena 1927.

starken Pfahlwurzeln, so daß deren Extraktion mit Petroläther/Äther leicht gelingt. Der Extrakt, der etwa 5 g Polyine enthält, wird zwischen Petroläther und 80-proz. Methanol verteilt, wobei ein unpolares und ein polares Polyin-Gemisch erhalten wird.

Die Petrolätherlösung des unpolaren Teils gibt bereits beim Abkühlen auf -10° ein kristallines Polyin. Die reine Verbindung schmilzt bei 49° und wird weiter unten näher charakterisiert. Durch Chromatographie des verbleibenden öligen Anteils erhält man aus den ersten Fraktionen 25 mg einer Verbindung vom Schmp. $27-29^{\circ}$. Anschließend läßt sich eine Substanz eluieren, bei der es sich offenbar um ein Polyen handelt. Es ist jedoch nicht weiter untersucht worden. Mit Petroläther/Äther erhält man schließlich eine weitere Menge des bereits direkt kristallin angefallenen Polyins vom Schmp. 49° .

Die Verbindung vom Schmp. $27-29^{\circ}$ zeigt ein UV-Spektrum, das vollkommen mit dem von N. LÖFGREN³⁾ für Centaur X₄ beschriebenen übereinstimmt (s. Abbild. 1). Das IR-Spektrum (s. Abbild. 2) zeigt, daß die Substanz eine endständige Vinyl-Gruppe und ein konjugiertes Dien-System enthalten muß. Mit Maleinsäure-anhydrid erhält man ein Addukt, das jetzt nur noch das charakteristische UV-Spektrum eines En-diins zeigt (VI). Es kommen demnach in Analogie zur Konstitution des Centaur X₃ die Strukturen IV und V in Betracht. Nach Ozonisierung des Adduktes läßt sich papierchromatographisch keine Adipinsäure nachweisen, die man aus dem Polyin selbst erhält. Die wahrscheinlichste Struktur ist daher V:

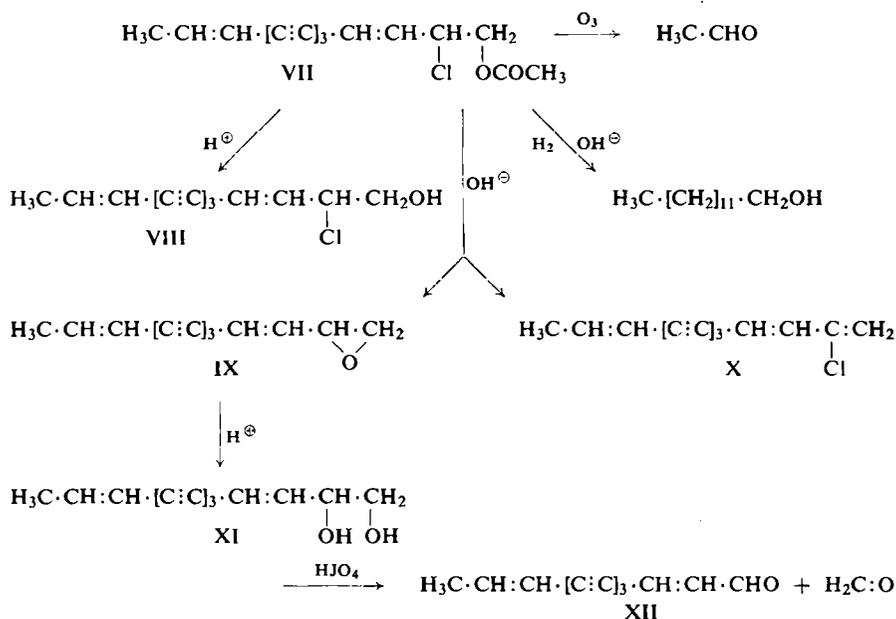


Die verfügbare Menge reichte nicht aus, um die Konstitution V eindeutig sicherzustellen.

Das bei 49° schmelzende Polyin zeigt ein UV-Spektrum (s. Abbild. 1), das auf den Chromophor eines En-triin-ens hindeutet¹⁾.

Nach der Verbrennung muß außer C, H und O noch ein Hetero-Atom vorhanden sein. Wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, handelt es sich um Chlor. Die Analysenergebnisse stimmen am besten auf die Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$. Das IR-Spektrum (s. Abbild. 2) zeigt die Anwesenheit einer Estergruppe. Wir haben die Verbindung alkalisch verseift und dabei nach chromatographischer Trennung zwei Verbindungen erhalten, deren IR-Spektren zeigen, daß bei der Verseifung kein Alkohol entsteht. Die zuerst eluierte Substanz enthält noch Halogen und weist ein UV-Spektrum auf, das weitgehend identisch ist mit dem eines En-triin-diens¹⁾. Die gleiche Substanz entsteht bereits bei der Chromatographie des Esters an nicht desaktiviertem Al_2O_3 (BROCKMANN), in guter Ausbeute jedoch nur, wenn man den Ester in Petroläther mit Al_2O_3 ca. 1 Stde. kocht. Offenbar wird bei der Alkali-Behandlung Essigsäure ab-

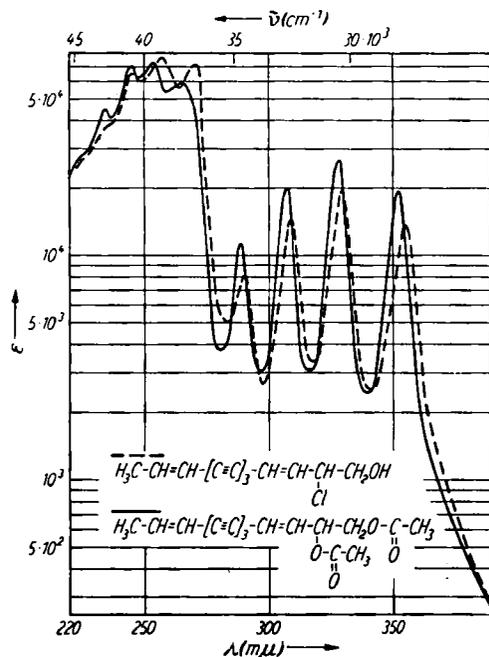
reits beschrieben worden ist. Die Mischung mit der synthetisch dargestellten Verbindung gibt keine Schmp.-Depression. Demnach dürfte im Ester vom Schmp. 49° ein verestertes Chlorhydrin vorliegen. Nach saurer Umesterung erhält man das freie Chlorhydrin, das mit Alkali das gleiche Epoxyd liefert wie der Ester. Die Perhydrierung dieses Chlorhydrins gibt einen Alkohol, dessen Azobenzol-carbonsäureester in allen Eigenschaften identisch ist mit dem Ester von n-Tridecanol-(1); auch im Mischchromatogramm trennen sich die beiden Verbindungen nicht. Die Oxydation des erhaltenen Alkohols liefert n-Tridecansäure. Es handelt sich demnach, wie schon die Verbrennungs-Ergebnisse vermuten lassen, um eine C₁₃-Kette. Die Ozonisierung des Esters liefert Acetaldehyd. Die Verbindung muß demnach eine endständige CH₃-Gruppe neben einer Doppelbindung enthalten. Da man bei der Hydrierung einen prim. Alkohol erhält und weiterhin das chlorhaltige Verseifungsprodukt, wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht, das Halogen nicht endständig gebunden enthält, bleibt für die Deutung der durchgeführten Reaktionen und für die Struktur des Esters vom Schmp. 49° nur folgende Möglichkeit (VII):



Es handelt sich demnach bei diesem Polyin um ein verestertes Chlorhydrin, das ein asymmetrisches C-Atom enthält. Hierdurch wird die optische Aktivität erklärt (vgl. Tab. 1).

Die chromatographische Auftrennung des polaren Teils aus *Centaurea ruthenica* LAM. ergibt neben einer restlichen Menge des oben beschriebenen Esters VII zwei weitere Polyine. Bei der zuerst eluierten Verbindung handelt es sich, wie das IR-Spektrum zeigt, um einen Ester. Die Verbrennung deutet auf ein Diacetat hin. Die zweite Verbindung enthält eine OH-Gruppe, wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht.

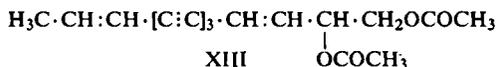
Die UV-Spektren beider Verbindungen (vgl. Abbild. 3) stimmen weitgehend mit dem des Esters VII überein, so daß das chromophore System in allen Fällen das gleiche sein dürfte. Die geringfügige langwellige Verschiebung der UV-Maxima von VII gegenüber denen des Diesters ist auf das allylständige Chloratom zurückzuführen.



Abbild. 3. UV-Spektren von VIII (---) und XIII (—) in Äther

Der Alkohol gibt mit Alkali wiederum das oben beschriebene Epoxyd, das nach Überführung in das Diol und Perjodsäure-Spaltung ebenfalls den Polyin-Aldehyd XII ergibt. Bei diesem Alkohol handelt es sich demnach um das freie Chlorhydrin (VIII). Es ist identisch mit dem Umesterungsprodukt aus VII.

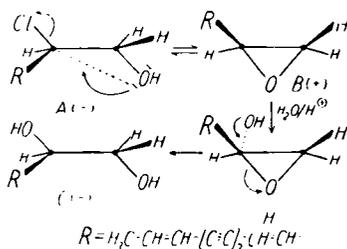
Der zuerst eluierte rechtsdrehende polare Stoff ergibt bei der sauren Umesterung ein rechtsdrehendes Diol, das in seinen Eigenschaften praktisch identisch ist mit den beiden anderen Diolen aus VII und VIII. Die Drehung und der Schmelzpunkt sind jedoch verschieden (zur Deutung dieser Differenzen s. unten). Bei der Glykolspaltung gibt dieses Diol aber den gleichen Polyin-Aldehyd (XII) wie VII. Damit dürfte die Konstitution dieses Polyins (XIII) sichergestellt sein.



Tab. 1. Eigenschaften der En-triin-ene

	VII	VIII	IX	XI	XIII	XI aus XIII
Schmp.	49°	64–70°	76.5°	112°	64°	126°
$[\alpha]_D^{20}$	–10.3°	–45.5°	+63°	–17°	+102°	+25°

Die Betrachtung der stereochemischen Verhältnisse führt zu folgenden Schlußfolgerungen. Das linksdrehende Chlorhydrin (VIII, Teilformel A) gibt bei der Alkali-Behandlung ein rechtsdrehendes Epoxyd (IX, vgl. B). Die Reaktion verläuft also nach dem Mechanismus einer S_N2 -Reaktion unter Waldenscher Umkehrung. Die Aufspaltung des Epoxyds gibt ein linksdrehendes Diol (XI, vgl. C), das jedoch nicht so stark dreht wie das rechtsdrehende Diol, das durch Umesterung aus dem rechtsdrehenden Diacetat XIII erhalten wird (vgl. Tab. 1, XI aus XIII). Demnach dürfte die Epoxyd-Spaltung teilweise nach dem Mechanismus einer S_N2 -Reaktion und zum Teil, bedingt durch die Allyl-Stellung, über einen S_N1 -Mechanismus verlaufen.



Damit lassen sich auch die Schmelzpunktsunterschiede der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Diole deuten. Die Umesterung von XIII verläuft wahrscheinlich ohne Racemisierung, während im anderen Falle ein Gemisch von Racemat und optisch aktiver Verbindung vorliegt. Bemerkenswert ist ferner, daß XIII rechtsdrehend ist, was damit vereinbar wäre, daß XIII durch eine S_N2 -Reaktion aus VII entstünde.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß alle drei Polyine mit En-triin-en-Chromophor eine C_{13} -Kette enthalten, wie sie auch in dem Tetraen-dien der anderen *Centaurea*-Arten vorliegt. Es erhebt sich die Frage, ob evtl. alle Verbindungen auch den gleichen biogenetischen Vorläufer haben.

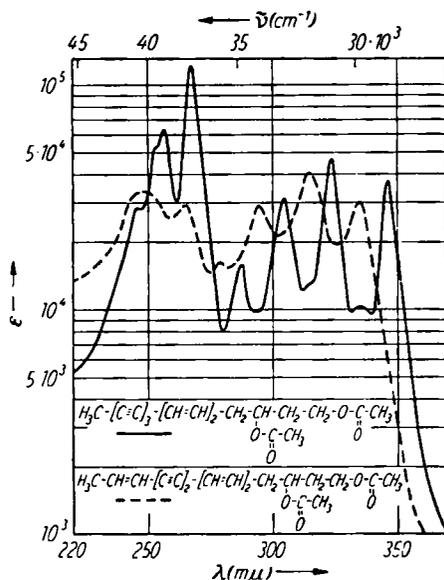
Da die aus *Centaurea cyanus* L. isolierten Mengen an Polyinen für eine Konstitutionsaufklärung nicht ausreichen, haben wir von den anderen untersuchten Arten *Centaurea macrocephala* PUSCHK. ausgewählt und angebaut. Wir haben insgesamt 100 kg frische Wurzeln mit Petroläther und Äther extrahiert. Der erhaltene Extrakt enthielt nur insgesamt etwa 4–5 g Polyine, also etwa um eine Zehnerpotenz weniger als bei *Centaurea ruthenica* LAM. Zunächst haben wir auch hier in eine polare und eine unpolare Fraktion aufgeteilt.

Die chromatographische Auftrennung des polaren Anteils ist ziemlich schwierig, da die vorhandenen Polyine offenbar sehr ähnlich sind. Man erhält schließlich vier Fraktionen mit charakteristischen UV-Maxima (vgl. Versuchsteil).

Mengenmäßig überwiegt hierbei das Centaur X_2 *) , dann folgt X_2' , und X_1' , während von X_1 nur sehr kleine Mengen isoliert wurden.

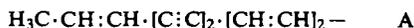
*) Die Verbindungen werden in Anlehnung an N. LÖFGREN³⁾ mit Centaur X bezeichnet, obwohl eine Identität mit den oberirdischen Polyinen nicht sicher ist.

Zunächst haben wir daher die X₂-Fraktion näher untersucht. Die Verbindung kristallisiert aus Äther, schmilzt bei 54–56° und ist linksdrehend. Das UV-Spektrum (vgl. Abbild. 4) spricht eindeutig für das Vorliegen eines En-diin-dien-Chromophors.



Abbild. 4. UV-Spektren von Centaur X₂ (XIV) (— — —) und Centaur X₁, (XVIII) (—) in Äther

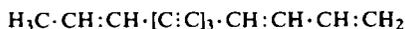
Demzufolge läßt sich auch glatt ein Maleinsäure-anhydrid-Addukt darstellen. Die Ozonisierung dieses Adduktes liefert Acetaldehyd, der als Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert wird. Daher kann nur die Gruppierung A und nicht B vorliegen:



Das IR-Spektrum von X₂ zeigt die Anwesenheit einer Estergruppe. Die Elementaranalyse deutet auf das Vorliegen von vier O-Atomen hin, so daß zwei Estergruppen wahrscheinlich sind. Die saure Umesterung liefert in der Tat ein Diol, dessen Analyse am besten auf ein C₁₅-Diol paßt. Dieses Diol läßt sich nicht mit Perjodsäure spalten und auch nicht mit Mangandioxyd oxydieren. Die OH-Gruppen können also nicht benachbart sein, und offenbar ist auch keine allylständige OH-Gruppe vorhanden. Bei der Wasserabspaltung erhält man dagegen eine Verbindung mit dem UV-Spektrum eines En-diin-triens, so daß eine zum Chromophor β-ständige OH-Gruppe anzunehmen ist. Wenn eine C₁₅-Kette vorliegt, muß demnach die zweite OH-Gruppe endständig in 1.3-Stellung zur anderen stehen. Die Annahme läßt sich durch folgendes Ergebnis weiter stützen. Nach Perhydrierung des Diesters, Verseifung zum Diol und Oxydation mit Chromsäure erhält man ein Keton, daß nur entstehen kann, wenn die OH-Gruppen in 1.3-Stellung stehen und intermediär eine β-Ketosäure

für das Vorliegen eines Tetra-*en*s. Charakteristisch sind die extremen Extinktionsunterschiede der ersten und zweiten Bandengruppe (vgl. Versuchsteil).

Als nächste Fraktion isoliert man dann einen Kohlenwasserstoff mit dem UV-Spektrum eines *En-triin*-diens. Aus Petroläther erhält man Kristalle, die bei 50° schmelzen und mit dem synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoff XIX¹⁾ keine Depression geben. Auch die IR-Spektren sind identisch.



XIX

Die Verbindung unterscheidet sich also von III nur durch den Ersatz einer Dreifachbindung durch eine Doppelbindung.

Beim weiteren Eluieren mit Petroläther läßt sich dann noch eine Verbindung isolieren, die in wenigen Milligramm kristallin erhalten wird. Das IR-Spektrum zeigt das Vorliegen einer C=O-Gruppe, die mit Natriumborantat reduzierbar ist und daher eine Ketogruppe sein muß. Weitere Aussagen lassen sich jedoch nicht machen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die bisher aus *Centaurea*-Arten isolierten, in ihrer Struktur aufgeklärten Polyine Kettenlängen von 13, 15 und 17 C-Atomen haben, also in allen Fällen ungeradzahlig sind. Diese Tatsache dürfte biogenetisch von Wichtigkeit sein. Es liegt die Vermutung nahe, daß alle diese Verbindungen durch Decarboxylierung entsprechender Carbonsäuren entstanden sind, denn die bisher isolierten Polyin-carbonsäuren bzw. ihre Derivate haben geradzahlige Kohlenstoffketten.

Zur Bildung der Polyine ist noch zu bemerken, daß in unserem Falle die Polyine sofort bei der Keimung gebildet werden, auch unter Lichtausschluß. In den Samen findet man dagegen keine Spur von Polyinen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS der CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Unicam-Gerät und mit dem Beckman-Spektrophotometer DK 2 in Äther und die IR-Spektren mit dem Leitz-Gerät gemessen. Alle Operationen wurden unter weitgehendem Ausschluß von Luft und Licht bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt. Die erhaltenen Extrakte chromatographierte man bis zur spektralen Einheitlichkeit der Einzelfractionen mehrfach an Aluminiumoxyd (BROCKMANN). Für die polaren Verbindungen benutzte man die Akt.-St. II–III und für die unpolaren I–II. Als Lösungsmittel für die Chromatographie wurde Petroläther (Sdp. 40–60°) und Mischungen mit Äther verwandt. Die Kristallisationen wurden bei –70° durchgeführt. Die Schmp. sind auf der Kofler-Bank bestimmt worden. Die Analysen verdanken wir den Herren Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach und A. BERNHARD, Mülheim(Ruhr).

Aufarbeitung der Polyine aus den Wurzeln von Centaurea cyanus L.: 9 kg lufttrockene Wurzeln wurden grob geschnitten und zunächst mit Petroläther und dann mit Aceton extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. nahm man in Petroläther auf und schüttelte 5mal mit 80-proz. Methanol (das mit Petroläther gesättigt war) aus. Die vereinigten methanol. Extrakte wurden nochmals mit Petroläther ausgeschüttelt.

Die Petrolätherphasen wurden i. Vak. eingedampft und chromatographiert. Zunächst eluierte man fettartige Substanzen und anschließend das *Tetrain-dien III*, gelbe Kristalle vom Schmp. 87° (aus Petroläther), UV-Spektrum: λ_{\max} 389.5, 360.5, 336, 314.5, 287, 271, 258 m μ (in Äther); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2190, 2120; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1850, 965, 925; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1615, 945 cm $^{-1}$ (in Tetrachlorkohlenstoff).

Die nächsten Fraktionen waren nach dem UV-Spektrum nicht einheitlich und wurden noch mehrfach chromatographiert. Man erhielt schließlich drei Fraktionen mit UV-Maxima bei:

1. 377, 350, 326 m μ
2. 366, 341, 319 m μ
3. 377, 350, 326 m μ

Die Menge, die in diesen 3 Fraktionen enthalten war, gestattete jedoch keine Reindarstellung dieser Verbindungen.

Mit Äther wurden aus der Säule polare Substanzen eluiert, die mit den Polyinen des methanol. Extraktes vereinigt wurden.

Der wäßrige methanol. Extrakt wurde nach Zugabe von Wasser mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mehrfach mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Durch Chromatographie ließen sich 2 Rohfraktionen isolieren mit folgenden UV-Maxima:

1. 335, 314, 295 m μ
2. 347, 325, 305 m μ

Auch hier reichte die Menge für eine weitere Charakterisierung nicht aus.

Systematische Untersuchung verschiedener Centaurea-Arten auf ihren Polyin-Gehalt: Samenproben aus verschiedenen Botanischen Gärten wurden im hiesigen Botanischen Institut *) angepflanzt und die Wurzeln mit Petroläther extrahiert. Durch Messung des UV-Spektrums dieser rohen Lösungen war bereits zu erkennen, ob die betreffende Art als Hauptbestandteil das Tetrain-dien III enthielt oder nicht. In folgenden Arten und drei Arten von Nachbar-gattungen wurde III spektroskopisch nachgewiesen:

<i>Centaurea alpina</i> L.	<i>Centaurea Kosaninii</i> HAYEK
<i>Centaurea aspera</i> L.	<i>Volutarella Lippii</i> CASS. (<i>Centaurea Lippii</i> L.)
<i>Centaurea atropurpurea</i> WALDST. und KIT.	<i>Centaurea macrocephala</i> PUSCHK.
<i>Centaurea austriaca</i> WILLD.	<i>Centaurea maculosa</i> LAM.
<i>Centaurea calcitrapa</i> L.	<i>Centaurea melitensis</i> L.
<i>Centaurea crocodylium</i> L.	<i>Centaurea montana</i> L.
<i>Centaurea csatoii</i> BORBÁS	<i>Centaurea moschata</i> L.
<i>Centaurea cynaroides</i> LINK	<i>Volutarella muricata</i> BENTH. und HOOK
<i>Centaurea dealbata</i> WILLD.	(<i>Centaurea muricata</i> L.)
<i>Centaurea dealbata</i> WILLD. „steenbergii“	<i>Centaurea napifolia</i> L.
<i>Centaurea diluta</i> AIT.	<i>Centaurea nigra</i> L.
<i>Centaurea eriophora</i> L.	<i>Centaurea nigrescens</i> WILLD.
<i>Centaurea ferox</i> DESF.	<i>Centaurea orientalis</i> L.
<i>Centaurea Fritschii</i> HAYEK	<i>Centaurea ornata</i> WILLD.
<i>Centaurea glastifolia</i> L.	<i>Centaurea ossica</i> C. KOCH
<i>Centaurea gymnocarpa</i> MORIS und DE NOT.	<i>Centaurea oxylepis</i> HAYEK
<i>Centaurea imperialis</i> HAUSSKN.	<i>Centaurea phrygia</i> L.
<i>Centaurea jacea</i> L.	<i>Centaurea Preissmanni</i> HAYEK

*) Wir möchten Herrn Prof. Dr. BOGEN, Botan. Inst. d. Techn. Hochschule Braunschweig, auch an dieser Stelle für das Entgegenkommen vielmals danken.

Centaurea pulcherrima WILLD.
Centaurea pullata L.
Centaurea Rhaponticum L.
Centaurea rupestris L.
Centaurea ruthenica LAM.
Centaurea Sadleriana JANKA
Centaurea salmantica L.
Centaurea scabiosa L.
Centaurea sempervirens L.
Centaurea solstitialis L.
Centaurea sphaerocephala L.

Centaurea splendens L.
Centaurea Stoebe L.
Centaurea sublanata BOISS.
Centaurea sulphurea WILLD.
Centaurea tagana BROT.
Centaurea uliginosa BROT.
Centaurea uniflora L.
Crupina vulgaris CASS.
Serratula radiata BIEB.
Serratula tinctoria L.

Bei 3 Vertretern der Sektion *Centaureum* der Gattung *Centaurea* (*C. ruthenica* LAM., *C. tagana* BROT., *C. alpina* L.) fanden wir jedoch keine Spur von III. Nach den UV-Spektren waren jedoch offensichtlich neue Polyine vorhanden.

Isolierung der Polyine aus Centaurea ruthenica LAM.: Nach Aufzucht einiger hundert Pflanzen wurden die Wurzeln (5 kg) zerschnitten und mit Petroläther und Äther extrahiert. Der Extrakt wurde i. Vak. eingedampft und zwischen Petroläther und 80-proz. Methanol verteilt. Die unpolare Phase nahm man in Petroläther auf, trennte ungelöstes harziges Produkt, das praktisch keine Polyine enthielt, ab und ließ bei -10° im Eisschrank stehen. Nach einiger Zeit waren gelbliche Kristalle ausgefallen, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 49.5° schmolzen (VII), $[\alpha]_D^{20}$: -10.3° (in Methanol), UV-Spektrum s. Abbild. 1, IR-Spektrum s. Abbild. 2.

$C_{15}H_{13}ClO_2$ (260.6) Ber. C 69.12 H 5.03 Cl 13.61 O 12.28
 Gef. C 69.06 H 5.12 Cl 11.90 O 12.56 Mol.-Gew. 250

Die Petroläther-Mutterlauge wurde i. Vak. eingeengt und chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man eine Verbindung mit UV-Maxima bei 335, 314, 295 m μ . Nach erneuter Chromatographie konnte die Verbindung bei -70° aus Petroläther krist. erhalten werden, Ausb. 25 mg (V), Schmp. $27-29^{\circ}$, UV-Spektrum s. Abbild. 1, IR-Spektrum s. Abbild. 2.

Beim weiteren Eluieren mit Petroläther erhielt man eine Fraktion mit dem Spektrum eines Polyens, λ_{max} 318, 305, 290 m μ (in Petroläther). Mit Ätherzusatz erhielt man schließlich eine weitere Menge des oben beschriebenen Esters (VII) vom Schmp. 49.5° , Gesamtausb. 3 g VII.

Der polare Anteil wurde in Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Lösungsmittels chromatographiert. Nach mehrfacher Chromatographie erhielt man 2 Verbindungen:

1. Farblose Kristalle vom Schmp. 64° (aus Äther) (XIII), $[\alpha]_D^{20}$: $+102.2^{\circ}$ (in Chloroform), UV-Spektrum s. Abbild. 3, IR-Spektrum: $-C\equiv C-$ 2180, 2155; $-OAc$ 1725; $-CH=CH-$ 1610, 945 cm^{-1} (in Chloroform).

$C_{17}H_{16}O_4$ (284.3) Ber. C 71.81 H 5.68 Gef. C 71.54 H 5.95

2. Farblose Kristalle vom Schmp. $64-70^{\circ}$ (aus Äther) (VIII), $[\alpha]_D^{20}$: -54.5° (in Chloroform), UV-Spektrum s. Abbild. 3, IR-Spektrum: OH 3520; $-C\equiv C-$ 2200, 2170, 2150; $-CH=CH-$ 1606, 945 cm^{-1} .

$C_{13}H_{11}ClO$ (218.7) Ber. C 71.39 H 5.04 Gef. C 71.14 H 4.85

Alkalische Verseifung von VII: 200 mg VII in 7.5 ccm Methanol schüttelte man 15 Min. mit 100 mg Kaliumhydroxyd in 3 ccm Wasser. Nach Zugabe von Wasser wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde chromatographiert. Mit Petroläther ließ sich eine sehr instabile Verbindung eluieren, die nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 60° schmolz (X), UV-Spektrum: λ_{max} 367, 341.5, 329,

319, 309.5, 288, 273, 242, 233, 225.5 μ ($\epsilon = 21300, 28200, 13700, 21600, 14200, 57500, 62500, 27300, 28000, 29400$) (in Äther), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210, 2185, 2155; $\text{>C}=\text{CH}_2$ 880; $-\text{CH}=\text{CH}_2-$ 3030, 1612, 1590, 945, 935 cm^{-1} (in Tetrachlorkohlenstoff).

Die Substanz verwandelte sich in wenigen Min. in ein braunes Polymerisat. Die Verbrennung lieferte infolgedessen zu niedrige Werte.

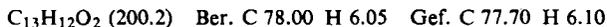


Mit Petroläther/Äther (20:1) erhält man eine weitere Verbindung, die nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 76.5° schmilzt (IX). $[\alpha]_D^{20}$: +63° (in Chloroform), UV-Spektrum: λ_{max} 354.5, 330.5, 309.5, 291, 271, 256, 246 μ (in Äther), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2180, 2155; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1610, 1592, 945; $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 837, 1130 cm^{-1} (in Tetrachlorkohlenstoff).



Das gleiche Epoxyd IX wurde auch durch alkalische Behandlung von XIII erhalten.

Spaltung von IX: 150 mg IX in 10ccm Dioxan wurden mit 5ccm 5-proz. Schwefelsäure 90 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von Wasser nahm man in Äther auf und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Äther/Petroläther; farblose Kristalle vom Schmp. 112° (XI), $[\alpha]_D^{20}$: -17° (in Methanol), UV-Spektrum: λ_{max} 353, 329, 308, 289.5, 266, 254.5, 245.5, 235 μ ($\epsilon = 20000, 29000, 21600, 12400, 62500, 77500, 72700, 50200$) (in Äther), IR-Spektrum: OH 3550, 3400; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2180, 2155; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1610, 945 cm^{-1} (in Chloroform).



Perjodsäure-Spaltung von XI: 90 mg Diol XI in 10ccm Dioxan wurden mit 5ccm 5-proz. Perjodsäure-Lösung 30 Min. bei 20° stengelassen. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Äther isoliert und der Eindampfrückstand an Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Petroläther gelbe Kristalle vom Schmp. 107°. Keine Depression mit *Dodeca-dien-(2.10)-triin-(4.6.8)-al-(1)* (XII)¹⁾. Auch das IR-Spektrum und UV-Spektrum waren identisch mit denjenigen des synthetisch dargestellten Aldehyds XII¹⁾.

Die wäbr. Lösung der Perjodsäure-Spaltung wurde destilliert. Das Destillat versetzte man mit Dimedon in Äthanol. Man erhielt farblose Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 190° schmolzen und mit dem Kondensationsprodukt von *Formaldehyd* mit Dimedon keine Depression gaben.

Ozonisierung von VII: 50 mg VII wurden in 10ccm Essigester unter Eiskühlung ozonisiert. Man versetzte mit Dioxan und destillierte den Essigester i. Vak. ab. Nach Zugabe von Zinkpulver und Wasser wurden etwa 10ccm Wasser abdestilliert und das Destillat mit Dinitrophenylhydrazin umgesetzt. Der Niederschlag wurde aus Äthanol umkristallisiert und konnte durch Misch-Schmp. und Papierchromatographie (Schleicher & Schüll, 2043 b acetyliert, mobile Phase: Äthanol/Petroläther (3:2)) als *Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon* identifiziert werden.

Umesterung von VII: 50 mg VII in 5ccm Methanol wurden mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anschließend nahm man nach Zugabe von Wasser in Äther auf und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Äther/Petroläther. Das erhaltene *Chlorhydrin* wurde durch das IR-Spektrum mit VIII identifiziert.

Perhydrierung von VII: 35 mg VII in 10ccm Methanol wurden unter Zusatz von 50 mg Platin-oxyd bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde eingedampft, im Kugelrohr destilliert und mit Azobenzol-carbonsäurechlorid in den

Ester übergeführt; orangefarbene Kristalle vom Schmp. 61° (aus Äther), keine Depression mit dem Ester von *n*-Tridecanol. IR-Spektrum: —COOR 1710, 1265 cm⁻¹ (in Tetrachlorkohlenstoff).



10 mg des oben erhaltenen Alkohols oxydierte man mit Chromsäure. Die erhaltene Carbon säure war im Papierchromatogramm nicht zu trennen von authent. *Tridecansäure*.

Acetylierung von VIII: 30 mg VIII wurden in Benzol mit Acetanhydrid 45 Min. zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man nach 3 maligem Umkristallisieren aus Petrol äther schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 49°, die mit VII keine Depression gaben. Auch das IR-Spektrum war mit dem von VII identisch.

Umesterung von XIII: 50 mg XIII wurden in Methanol mit *p*-Toluolsulfonsäure 5 Stdn. zum Sieden erhitzt und wie bei der Umesterung von VII aufgearbeitet. Aus Chloroform erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 126°. Der Misch-Schmp. mit XI aus IX lag bei ca. 116°. $[\alpha]_D^{20}$: +25° (in Methanol). IR-Spektrum und UV-Spektrum sind identisch mit denen von XI aus IX.



Die Perjodsäure-Spaltung lieferte ebenfalls XII und Formaldehyd.

Ozonisierung von V: 15 mg V wurden in Essigester bis zum Verschwinden des charakteristischen UV-Spektrums ozonisiert. Nach Zugabe von etwas Dioxan dampfte man den Essigester ab, versetzte mit Wasserstoffperoxyd und erwärmte unter Zusatz von Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbad. Nach Eindampfen der Lösung ließ sich durch Papierchromatographie *Adipinsäure* nachweisen (Schleicher & Schüll, 2043 b M, mobile Phase: 80% Äthanol, 16% konz. Ammoniak und 4% Wasser).

Ozonisierung des Maleinsäure-anhydrid-Adduktes von V: 5 mg V wurden in das Addukt übergeführt. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 119°. UV-Spektrum: λ_{max} 282.5, 267, 252.5, 240, 229 m μ ($\epsilon = 14300, 17500, 13500, 11000, 9000$) (in Äther).

3 mg des Adduktes wurden wie oben ozonisiert und aufgearbeitet. Durch Papierchromatographie (s. o.) ließ sich keine *Adipinsäure* nachweisen.

Aufarbeitung der Polyine aus Centaurea macrocephala PUSCHK.: *C. macrocephala* wurde angebaut, die Wurzeln (100 kg) zerschnitten und mit Petroläther und Äther extrahiert. Der Extrakt wurde im Umlaufverdampfer eingeengt und schließlich i. Vak. völlig eingedampft. Den Extrakt verteilte man zwischen Petroläther und 80-proz. Methanol. Die polare Phase wurde i. Vak. eingedampft und zur Fettabtrennung mit 95-proz. Methanol mehrfach extrahiert. Die methanol. Extrakte enthielten etwa 90% der Polyine. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf. Die mit Wasser gewaschene und getrocknete Lösung wurde i. Vak. eingedampft und chromatographiert. Nach mehrfacher Chromatographie, wobei die im UV-Spektrum nahezu einheitlichen Fraktionen vereinigt wurden, erhielt man schließlich folgende Fraktionen:

1. ca. 400 mg III.
2. Wenige Milligramm einer nicht näher charakterisierten Fraktion. UV-Spektrum: λ_{max} 377, 351, 328, 307, 286, 270, 265, 257 m μ ($\log \epsilon = 0.46, 0.48, 0.38, 0.35, 11.8, 13.0, 15.2, 11.1$).
3. Etwa 30 mg gelbliche Kristalle aus Petroläther, die bei 50° schmolzen und keine Depression mit *Trideca-trien-(1.3.11)-triin-(5.7.9)* (XIX) gaben. Auch die IR-Spektren und UV Spektren waren identisch.
4. 10 mg gelbliche Kristalle vom Schmp. 80° (aus Petroläther), UV-Spektrum: λ_{max} 376, 350, 327, 307, 278, 263 m μ ($\log \epsilon = 0.22, 0.3, 0.26, 0.22, 1.4, 1.3$) IR-Spektrum: —C≡C— 2195; >CO 1700; —CH=CH— 1610, 943 cm⁻¹ (in Tetrachlorkohlenstoff).

Die polaren Anteile aus *Centaurea macrocephala* PUSCHK., die sich in der 80-proz. methanol. Phase befanden, wurden in Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Lösungsmittels chromatographiert. Nach mehrfacher Chromatographie erhielt man folgende Fraktionen:

1. Wenige Milligramm einer nicht kristallinen erhaltenen Verbindung (*Centaur X₁*) mit UV-Maxima bei 347, 325, 305 m μ . IR-Spektrum: $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2210; —COOR 1730, 1220; $\text{—[CH=CH]}_2\text{—}$ 977 cm $^{-1}$ (in Tetrachlorkohlenstoff).

2. Farblose Kristalle vom Schmp. 54–56° (aus Äther), $[\alpha]_D^{20}$: $\text{—}5^\circ$ (in Methanol) (*Centaur X₂*), Ausb. 500 mg Rohprodukt, UV-Spektrum s. Abbild. 4, IR-Spektrum: $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2190, 2125; —CH=CH— 1615, 945; $\text{—[CH=CH]}_2\text{—}$ 980; —OCOCH_3 1725, 1375, 1240 cm $^{-1}$ (in Chloroform).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (314.3) Ber. C 72.57 H 7.05 Gef. C 71.99 H 6.63

3. 10 mg farblose Kristalle vom Schmp. 52–54° (aus Petroläther), (*Centaur X_{1'}*), UV-Spektrum s. Abbild. 4.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (312.3) Ber. C 73.04 H 6.45 Gef. C 72.75 H 5.95

4. 300 mg eines nicht kristallisierenden Öls mit UV-Maxima bei 335, 314, 295 m μ (*Centaur X_{2'}*), IR-Spektrum: OH 3550, 3440; $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2190; >CO 1720; $\text{—[CH=CH]}_2\text{—}$ 977; —CH=CH— 950 cm $^{-1}$ (in Chloroform). 100 mg dieses Öls wurden in den Azobenzol-carbonsäureester übergeführt. Nach Chromatographie erhielt man orangefarbene Nadeln vom Schmp. 81°, UV-Maxima bei: 334, 314, 295, 266, 245 m μ ($\epsilon = 56000, 68000, 50000, 38000, 42000$).

Maleinsäure-anhydrid-Addukt (XVI) von XIV: 18 mg XIV wurden mit 200 mg Maleinsäureanhydrid in 1.5ccm Benzol 4 Std. im Rohr auf 95° erwärmt. Nach Anspritzen mit Petroläther erhielt man ein Gemisch des Adduktes mit überschüss. Maleinsäureanhydrid, das durch Absublimieren i. Vak. abgetrennt wurde.

Ozonisierung des Adduktes XVI: In gleicher Weise wie bei VII wurde in Essigester ozonisiert und wie bei VII aufgearbeitet. Man erhält das *Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. 165°, keine Depression mit einem authent. Präparat.

Umesterung von XIV: 20 mg XIV wurden, wie bei VII beschrieben, in Methanol mit *p*-Toluolsulfonsäure umgeestert. Aus Chloroform/Petroläther erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 63° (*XV*), UV-Spektrum: λ_{max} 334.5, 313.5, 295, 278, 265, 248 m μ ($\epsilon = 29000, 39500, 29300, 17000, 28600, 33600$) (in Äther). IR-Spektrum: OH 3550, 3420; $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2185, 2110; —CH=CH— 1610, 945; $\text{—[CH=CH]}_2\text{—}$ 977 cm $^{-1}$ (in Chloroform).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 77.83 H 8.11

Das Diol XV reagierte nicht mit Perjodsäure oder Mangandioxyd. Beim Kochen mit einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol erhielt man eine Verbindung mit UV-Maxima bei 357, 334, 319 m μ in Äther.

Perhydrierung von XIV: 50 mg XIV wurden in Methanol mit 100 mg Palladium/Bariumsulfat (5-proz.) hydriert. Es wurden 7 Moll. Wasserstoff aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde mit wäbr. Natronlauge verseift und das entstandene hydrierte Diol mit Äther isoliert.

32 mg des hydrierten Diols wurden in 1.5ccm Eisessig mit einer Lösung von 33 mg Chromsäure in 0.75ccm 25-proz. Schwefelsäure 90 Min. auf 80° erwärmt. Der nach der Aufarbeitung zurückbleibende Teil würde im Kugelrohr destilliert, Sdp._{0,1} 75–100°. Das IR-Spektrum entsprach dem eines gesättigten Ketons. Mit Dinitro-phenylhydrazin erhielt man ein Hydrazon, das sich papierchromatographisch wie das *Dinitro-phenylhydrazon von Tetradecanon-(2)* verhält.