

*Azobenzolcarbonsäureamid von XI*: Schmp. 90–93° (aus Petroläther). Das Präparat war nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit authent. Material identisch.

*3-[N-Formyl-piperidyl-(2)]-chinolizidin (XIII)*: 280 mg des *Hydrochlorids von IIIb* wurden in 5 ccm Pyridin/Wasser (1:1) gelöst und 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde in Methanol aufgenommen und mit 200 mg Natriumborantat reduziert. Mit verd. Salzsäure wurde angesäuert, das Methanol abdestilliert, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand (198 mg) wurde an 10 g Aluminiumoxyd (Akt.-St. III) chromatographiert. Mit Petroläther/20–40% Äther wurden 117 mg (58% d. Th.) reines *XIII* eluiert, das mit authent. Material identisch war.

## FERDINAND BOHLMANN, WOLFGANG SUCROW, HORST JASTROW und HANS-JOACHIM KOCH

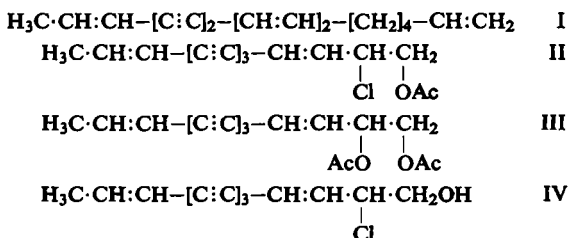
### Polyacetylenverbindungen, XXXII<sup>1)</sup>

### Über weitere Polyine aus *Centaurea ruthenica* LAM.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg  
(Eingegangen am 15. Mai 1961)

Bei sorgfältiger Untersuchung der Inhaltsstoffe von *Centaurea ruthenica* LAM. werden neben den bekannten Polyinen I, II, III, IV in den Wurzeln neue Verbindungen mit En-diin-dien-Chromophor (XI und XII) und mit En-triin-en-Chromophor (XV und XVI) gefunden. Die Blätter enthalten keine Verbindungen des En-diin-dien-Chromophors, dafür aber ein Epoxyd (XVIII) und ein Chlorhydrin (XVII) eines neuen Tetraen-Chromophors sowie das Acetat des letzteren. Ferner kommen in den Blättern ein En-triin-en-epoxyd (XXI) vor und ein Tetraen-ester, der mit LÖFGRENS „Centaur Y“ identisch sein kann und dessen Konstitution zum Teil aufgeklärt wird.

Die Sektion *Centaureum* der Gattung *Centaurea* L. enthält andere Polyacetylenverbindungen als die übrigen Arten der Gattung<sup>2)</sup>, und zwar findet man in den Wurzeln der *Centaurea ruthenica* LAM. als Hauptkomponenten in der Reihenfolge ihrer Polarität die folgenden Polyine:



Inzwischen haben wir die Inhaltsstoffe der gleichen Pflanze in der Hoffnung, Substanzen zu finden, die als Vorstufen oder Folgeprodukte der Polyine anzusehen wären,

<sup>1)</sup> XXXI. Mittel.: F. BOHLMANN, CH. ARNDT, H. BORNOWSKI und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 94, 958 [1961].

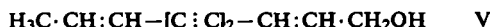
<sup>2)</sup> F. BOHLMANN, S. POSTULKA und J. RUHNKE, Chem. Ber. 91, 1642 [1958].

nochmals sehr sorgfältig untersucht. Wurzeln und oberirdische Teile der im Juni geernteten Pflanzen werden getrennt verarbeitet.

#### A. WURZELN

Die lufttrockenen Wurzeln werden zerkleinert und mit Äther/Petroläthergemisch ausgezogen. Den Extrakt zerlegt man chromatographisch an Aluminiumoxyd in zahlreiche Fraktionen und Unterfraktionen. Dabei finden sich außer den oben genannten Stoffen I, II, III, IV eine Reihe weiterer Polyacetylenverbindungen.

Zwischen I und II eluiert man einen Ester – wahrscheinlich das Acetat – des Matricarianols<sup>3)</sup> (V).

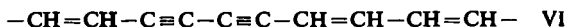


Nach der Elution von III folgt dann als neue Verbindung eine kristalline Substanz vom Schmp. 56–58° (XI). Drei weitere neue Polyine (XV, XVI und XII) folgen dem Chlorhydrin IV. Alle diese neu aufgefundenen Stoffe sind nur in verhältnismäßig geringer Konzentration vorhanden (s. Tabelle).

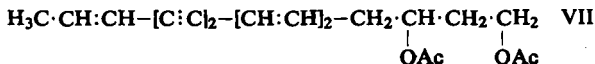
Ungefähre Konzentration der Polyine in % vom Frischgewicht

	in Wurzeln	in oberirdischen Teilen
I	0.004	—
II	0.22	0.01
III	0.07	0.03
IV	0.13	0.02
V	0.001	—
XI	0.02	—
XV	0.003	—
XVI	0.02	0.02
XII	0.007	—
XVII	—	0.007
XVIII	—	0.0003
XVII a	—	0.0015

Die Konstitution der neuen Polyine (XI, XV, XVI und XII) ergibt sich auf Grund folgender Befunde: XI hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Da das IR-Spektrum als einzige Sauerstofffunktion die Ester-Carbonylgruppe erkennen läßt, liegt wahrscheinlich ein Diacetat vor. Das UV-Spektrum hat den Typ eines En-diin-diens (VI):



Die Summenformel von XI wie auch die Spaltbarkeit des Verseifungsproduktes mit Perjodsäure sprechen gegen das in *Centaurea cyanus* L. aufgefunden<sup>2)</sup> „Centaur X<sub>2</sub>“ (VII):

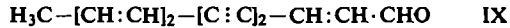


Das Verseifungsprodukt ist jedoch nach Spektren, Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt mit dem Glykol XII identisch. XII wird mit Perjodsäure zu einem Polyin-aldehyd gespalten, dessen UV-Spektrum für ein En-diin-trien (VIII) spricht:



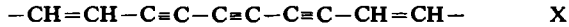
<sup>3)</sup> G. M. TRONVOLD, M. NESTVOLD, D. HOLME, J. S. SÖRENSEN und N. A. SÖRENSEN, Acta chem. scand. 7, 1375 [1953]; D. HOLME und N. A. SÖRENSEN, ebenda 8, 34 [1954].

Die zunächst auch denkbare Konstitution IX



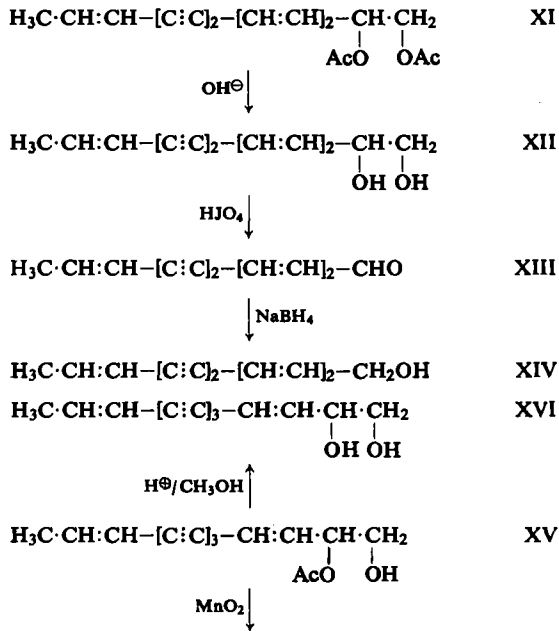
ist nach einem Vergleich mit dem bekannten<sup>4)</sup> UV-Spektrum des Homologen von IX auszuschließen. Dem Aldehyd ist daher die Struktur XIII zuzuordnen.

Verbindung XV ist kristallin (Schmp. 86°) und rechtsdrehend. Ihr UV-Spektrum ist dem En-triin-en-Chromophor (X) zuzuordnen:



Das IR-Spektrum zeigt eine OH- und eine Ester-Carbonylbande. Die Umesterung mit Methanol führt nach Spektren, Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt zum rechtsdrehenden Glykol XVI, welches wir schon als Umesterungsprodukt des Diacetats III beschrieben<sup>2)</sup> und nun auch als natürlich vorkommenden Stoff anschließend an XV eluiert haben. Die Stellung der Acetoxygruppe in XV ergibt sich aus dem Befund, daß die OH-Gruppe mit alkalifreiem, aktivem Braunstein nicht, wie etwa im Glykol XVI, oxydierbar ist. Sie kann also nicht allylständig angeordnet sein.

Die bei 117° schmelzenden Kristalle von XII besitzen das UV-Spektrum von XI und sind nach Spektrum, Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt mit dessen Verseifungsprodukt identisch. Bei der Spaltung von XII mit Perjodsäure entsteht Formaldehyd neben dem Aldehyd XIII. Dieser wird mit Natriumborhydrid zu XIV reduziert. Die Perhydrierung von XIV liefert n-Dodecanol, wie gaschromatographisch sichergestellt werden kann. Die Strukturen und Reaktionen lassen sich zwanglos in folgendes Schema einordnen:



<sup>4)</sup> F. BOHLMANN, CH. ARNDT, H. BORNOWSKI und P. HERBST, Chem. Ber. 93, 981 [1960].

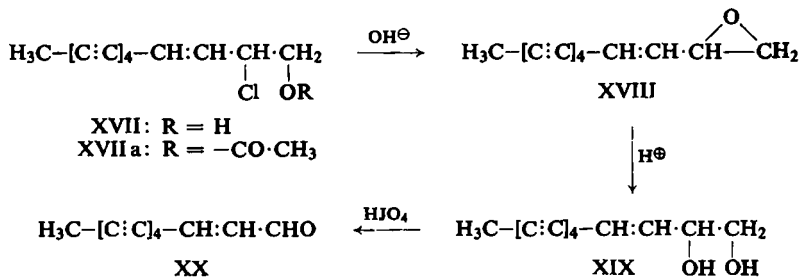
## B. OBERIRDISCHE TEILE

Die Blätter und Stengel werden ebenso wie die Wurzeln aufgearbeitet. Generell ergibt die anschließende chromatographische Auftrennung das gleiche Bild wie beim Wurzelextrakt. Man orientiert sich dabei an den in größerer Menge enthaltenen Inhaltsstoffen des En-triin-en-Chromophors, z. B. II, III und IV. Demgegenüber sind Verbindungen mit dem En-diin-dien-Chromophor im Blätterextrakt nicht zu finden. Seine Vertreter (XI und XII) kommen mithin in den Blättern höchstens in Spuren vor. An ihrer Stelle enthält der Blätterextrakt Polyine mit einem neuen Chromophor, der am besten einem Tetrain-en-System zuzuordnen ist.

Wir haben gemeinsam mit dem Chlorhydrin IV ca. 70 mg pro kg Blätter der Tetrain-en-Verbindung XVII, die von IV nur schwer zu trennen war, isoliert. XVII schmilzt bei 111–112° (Zers.), ist linksdrehend und hat die Zusammensetzung  $C_{13}H_9ClO$ . Summenformel und IR-Spektrum, das eine OH-Bande und keine Carbonylbände aufweist, lassen auch in der neuen Verbindung ein Chlorhydrin vermuten.

Seine Konstitution wird durch folgende Reaktionen geklärt:

1. Die Perhydrierung führt zum n-Tridecanol.
2. Mit Alkali bildet XVII das rechtsdrehende Epoxyd XVIII, wie aus Analyse und IR-Spektrum zu entnehmen ist. Mit Schwefelsäure wird XVIII zum Glykol XIX geöffnet; dieses gibt mit Perjodsäure den Aldehyd XX.
3. Die Ozonisierung von XVIII gibt keinen Acetaldehyd, sondern Glycidaldehyd, der als Dinitrophenylsazon des Glycerinaldehyds nachgewiesen wird.

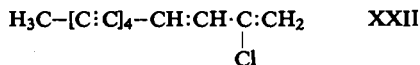


Das Epoxyd findet sich auch als solches in geringer Menge (s. Tabelle) im Blätterextrakt, aus dem es auch isoliert werden kann, wenn man mit saurem Kieselgel chromatographiert, was eine sekundäre Bildung mit Sicherheit ausschließt. Bei der katalytischen Perhydrierung geht es in ein Gemisch von Tridecanol-(1) und -(2) über. Es tritt gemeinsam und in etwa gleicher Menge mit dem En-triin-en-epoxyd XXI auf, von dem es nur unvollständig getrennt werden konnte.

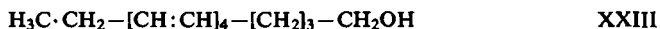


XXI war schon früher von uns aus II und IV mit Alkali gewonnen worden<sup>2)</sup>. Gemeinsam mit dem Chloracetat II und von diesem nicht vollends abzutrennen, kommt auch das Tetrain-en-chloracetat mit der wahrscheinlichen Konstitution XVIIa vor.

In Analogie zum Chloracetat II bildet es mit Alkali einen charakteristisch absorbierenden Halogenkohlenwasserstoff der wahrscheinlichen Struktur XXII:



Etwa die gleiche Polarität wie die Epoxyde XVIII und XXI besitzt ein in geringer Menge vorkommender Ester mit Polyenspektrum, den man im Wurzelextrakt nur spurenweise findet (vgl. I. c.<sup>2)</sup>). Auf Grund seines Spektrums scheint er mit dem „Centaur Y“ von LÖFGREN<sup>5)</sup> identisch zu sein. Da die Reindarstellung nicht ohne weiteres gelingt, wird der Ester verseift und die alkoholische Komponente XXIII als Trägerin des Chromophors durch Chromatographie gereinigt. Sie bildet weiße Kristalle vom Schmp. 48–50°. Das UV-Spektrum ist das eines beidseitig substituierten Tetraens, und das IR-Spektrum zeigt eine OH-Bande. Da die Perhydrierung zu n-Tetradecanol führt, wie der gaschromatographische Vergleich des Acetats mit authentischem Material zeigt, und bei der Ozonspaltung Propionaldehyd entsteht, ist dem Alkohol wahrscheinlich die Struktur XXIII zuzuweisen:



Bei dem nicht rein erhaltenen Ester kann es sich nicht um das Acetat handeln, da sein Perhydrierungsprodukt gaschromatographisch von n-Tetradecanolacetat verschieden ist. Anscheinend handelt es sich um den Ester einer längeren Säure.

Mit dieser Frage sowie mit den Synthesen von XXIII und einigen der neuen Polyacetylenverbindungen sind wir noch beschäftigt.

Vorstufen oder Folgeprodukte der Polyine sind nicht gefunden worden. Immerhin scheint die unterschiedliche Verteilung der Chromophore auf Wurzeln und Blätter nicht ohne Zusammenhang mit der Frage nach dem Bildungsort und der physiologischen Bedeutung der Polyacetylenverbindungen im Haushalt der Pflanze zu sein.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem ERP-SONDERVERMÖGEN für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman Recording Spectrophotometer DK 1 in Äther, die IR-Spektren mit dem Beckman Recording Spectrophotometer IR 4 gemessen. Für Gaschromatogramme verwendeten wir den Beckman GC 2 mit Wasserstoff als Trägergas. Alle Operationen wurden unter weitgehendem Ausschluß von Luft und Licht bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt. Zur Chromatographie diente, wenn nicht anders angegeben, Aluminiumoxyd „Giulini“ sauer, für polare Verbindungen der Akt.-St. IV, für weniger polare der Akt.-St. II. Die Schmelzpunkte sind unter dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt. Die Analysen verdanken wir Frau Dr. U. FAASS.

#### A. Isolierung der Polyine aus den Wurzeln

3.7 kg lufttrockene Wurzeln von *Centaurea ruthenica* LAM. wurden grob geschnitten und dreimal mit Äther/Petroläthergemisch je 24 Stdn. ausgezogen. Die Extrakte wurden i. Vak. eingedampft und hinterließen 47 g sirupösen Rückstand, der zunächst durch grobe Chromato-

<sup>5)</sup> N. LÖFGREN, Acta chem. scand. 3, 82 [1949]; B. HELLSTRÖM und N. LÖFGREN, ebenda 6, 1024 [1952].

graphie an 1.5 kg Aluminiumoxyd der Akt.-St. II mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden, später mit reinem Äther und schließlich mit Äther/Methanol in rohe Fraktionen (A bis N) zerlegt wurde. Beim Einengen der Fraktionen kristallisierten bereits aus C 6.5 g Chloracetat II und aus E 1.6 g Diacetat III. Die Eindampfrückstände der einzelnen Fraktionen wurden durch abermalige Chromatographie in Unterfraktionen zerlegt, welche häufig ihrerseits rechromatographiert werden mußten, um zu reinen oder weitgehend reinen Stoffen zu gelangen.

Neben den Verbindungen ohne UV-Spektrum und den wegen ihrer geringen Menge nicht identifizierbaren Polyinen verteilen sich die einzelnen Substanzen in der folgenden Weise auf die Fraktionen.

*Fraktion A* (Petroläther) enthielt 150 mg „Centaur X<sub>4</sub>“ (I) (nach UV-Extinktion), *Fraktion B* (Petroläther/Äther 97:3) einen Stoff mit Max. bei 310, 291 und 274 m $\mu$  (V), der sich aber auch durch wiederholte Chromatographie nicht von Begleitstoffen ohne UV-Spektrum abtrennen ließ.

*Isolierung von Matricarianol (V)*: Die 210 mg des Gemisches wurden deshalb mit 10 ccm 10-proz. methanolischer Kalilauge 15 Min. bei Raumtemperatur verseift. Anschließend versetzte man mit Wasser und Äther und chromatographierte den Ätherrückstand. Dabei eluierte man mit Petroläther/Äther (95:5) 35 mg eines krist. Polyins, das nach Hochvakuumdestillation bei 95–99° schmolz.  $\lambda_{\max}$  310, 291, 274, 263, 235 m $\mu$  ( $\epsilon = 16900, 21\,000, 14\,400, 7600, 27\,500$ ); IR-Spektrum: –OH 3630, 3450, 1010; –C $\equiv$ C– 2220; –CH=CH– 952/cm in Chloroform.

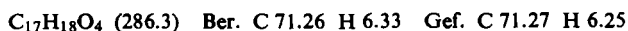
*Perhydrierung von V*: 3 mg des Alkohols wurden in Äther über Palladium/Bariumsulfat erschöpfend hydriert. Nach Filtration wurde der Ätherrückstand 1 Stde. bei 100° mit Acetanhydrid behandelt, das Anhydrid i. Vak. abgezogen und der Rückstand im Gaschromatogramm als n-Decanolacetat identifiziert.

*Fraktion C* (Petroläther/Äther 95:5) enthielt das Chloracetat II ( $\lambda_{\max}$  356, 330, 310, 291 m $\mu$ ). 6.5 g konnten in zwei Fraktionen aus dem eingeengten Eluat direkt zur Kristallisation gebracht werden, ca. 1.5 g wurden durch Chromatographie der Mutterlauge gewonnen. Schmp. 49°.

*Fraktion E* (Petroläther/Äther 90:10) enthielt das Diacetat III ( $\lambda_{\max}$  355, 330, 308, 289 m $\mu$ ). Aus dem eingeengten Eluat kristallisierten 1.6 g vom Schmp. 80°, ca. 1 g wurde durch Chromatographie der Mutterlauge gewonnen.

Aus *Fraktion F* (Petroläther/Äther 70:30) kristallisierten beim Einengen farblose Kristalle, aus Äther 230 mg vom Schmp. 62°,  $\lambda_{\max}$  334, 314, 294 m $\mu$  (XI), etwas verunreinigt durch Chromophor X. Ebenso waren die durch Chromatographie der Mutterlauge gewonnenen 690 mg nicht sehr rein.

Das *Diacetat XI* konnte nur durch mehrfache, verlustreiche Chromatographie und anschließende Kristallisation aus Cyclohexan/Äther bei –70° gereinigt werden. Schmp. 57°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +94.5° (in Aceton),  $\lambda_{\max}$  335, 314, 295, 277, 265, 246 m $\mu$  ( $\epsilon = 28\,600, 37\,900, 27\,800, 16\,600, 34\,600, 38\,000$ ); IR-Spektrum: –C $\equiv$ C– 2180, 2150, 2120; –C=O 1760; –CH=CH– 1620, 987, 950/cm in Tetrachlorkohlenstoff.



*Verseifung von XI*: 40 mg XI wurden in 2 ccm Methanol gelöst und mit 1.25 ccm 4-proz. Kalilauge 15 Min. bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers verblieben 28 mg rohes Glykol, das nach Reinigen aus Chloroform bei 108–112° schmolz.  $\lambda_{\max}$  334, 313.5, 294, 265.5, 250 m $\mu$ , etwas verunreinigt durch  $\lambda_{\max}$  352.5, 330 m $\mu$ ; IR-Spektrum: –OH 3580, 3410; –C $\equiv$ C– 2180/cm; ohne –C=O; –HC=CH– 985, 950/cm in warmem Chloroform. S. a. Glykol XII.

*Perjodsäurespaltung des Glykols aus XI:* 23 mg Glykol wurden in 2 ccm Dioxan gelöst. Man setzte 0.1 g Natriumperjodat in 1 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu und ließ das Gemisch 30 Min. bei Raumtemperatur stehen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Dabei eluierte man mit reinem Petroläther zunächst wenig *Dodecadien-(2.10)-triin-(4.6.8)-al-(1)* als Spaltprodukt der Verunreinigung, dann mit Petroläther/Äther (96:4) 12 mg *Aldehyd XIII*, Kristalle aus Petroläther, Schmp. 88–89°.  $\lambda_{\max}$  354.5 (Sch.), 337, 317.5, 298 (Sch.), 272, 260.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 26\,200$ , 37\,600, 31\,000, 18\,200, 21\,800, 24\,700); IR-Spektrum: –CHO 2770, –C $\equiv$ C– 2220; –C=O 1710; –HC=CH– 1640, 1620, 995, 960/cm in Chloroform.

*Fraktion G* (Petroläther/Äther 70:30) enthielt 5.0 g Chlorhydrin IV, Schmp. 68°,  $\lambda_{\max}$  355, 330, 308 m $\mu$ .

Aus *Fraktion H* (Petroläther/Äther 50:50) ließen sich durch Rechromatographie 112 mg einer kristallinen Substanz (XV) gewinnen.

*Glykol-monoacetat XV:* Kristalle aus Petroläther/Äther, Schmp. 86°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +39° (in Chloroform).  $\lambda_{\max}$  352, 329, 307.5, 289, 267.5, 254, 245, 234 m $\mu$  ( $\epsilon = 16\,100$ , 22\,800, 17\,100, 9\,500, 52\,000, 62\,900, 61\,200, 41\,200); IR-Spektrum: –OH 3600, 3460, 1043; –C $\equiv$ C– 2190, 2170; –C=O 1750; –HC=CH– 1630 (w), 955/cm in Chloroform.

*Oxydationsversuch am Monoacetat XV:* 20 mg XV wurden in 5 ccm Methylenchlorid mit 200 mg aktivem Braunstein<sup>6)</sup> gerührt, der besonders sorgfältig mit dest. Wasser und anschließend mit sehr verdünnter Essigsäure gewaschen war. Nach 2 Stdn. war das UV-Spektrum der Lösung zwar etwas flacher als im Anfang, in seinen Maxima jedoch unverändert. Demgegenüber war beim gleichen Versuch mit dem Glykol XVI ( $\lambda_{\max}$  354, 329, 307.5, 289, 268, 254, 245.5, 234 m $\mu$ ) bereits nach 30 Min. quantitative Dehydrierung eingetreten (erste Bandengruppe:  $\lambda_{\max}$  367, 341, 317 m $\mu$ ).

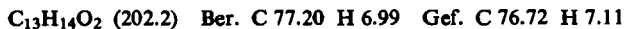
*Umesterung von XV:* 27 mg XV wurden in dem Gemisch von 4 ccm Methanol und 40 mg *p*-Toluolsulfonsäure 5 Stdn. gekocht. Anschließend wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Aus 21 mg des Ätherrückstandes ließen sich von Aluminiumoxyd mit Petroläther/Äther (65:35) 7 mg reiner Substanz eluieren, die nach Kristallisation aus Petroläther bei 115–121° schmolzen. Der Misch-Schmp. mit Glykol XVI (Schmp. 127–128°) war 121–126°.  $\lambda_{\max}$  353, 329, 307.5, 289, 267, 254, 245, 235 m $\mu$ ; das IR-Spektrum ist mit dem von XVI identisch.

Aus *Fraktion L* (100% Äther) isolierte man nach Rechromatographie ca. 750 mg farbloser Blättchen (XVI).

*Glykol XVI:* Schmp. nach Kristallisation aus Chloroform 127–128°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +30.8° (in Methanol).  $\lambda_{\max}$  353, 328.5, 307.5, 289, 267, 254, 245, 235 m $\mu$  ( $\epsilon = 19\,100$ , 26\,800, 20\,000, 10\,700, 61\,600, 76\,000, 70\,500, 46\,400); IR-Spektrum: –OH 3610, 3290, 1048; –C $\equiv$ C– 2190, 2170 (w); –HC=CH– 1630, 953/cm in warmem Chloroform. XVI ist identisch mit dem Umesterungsprodukt aus Diacetat III (Schmp. 126.5–127.5°), Misch-Schmp. 126.5–128°.

Aus den späteren Eluaten von L, besonders aber bei Rechromatographie der Fraktion M (100% Äther) isolierte man insgesamt etwa 260 mg farbloser Kristalle (XII).

*Glykol XII:* Schmp. nach Kristallisation aus Chloroform 117°,  $[\alpha]_D^{25}$ : –1.7° (in Methanol).  $\lambda_{\max}$  335, 314, 295, 278, 265.5, 250 m $\mu$  ( $\epsilon = 28\,200$ , 38\,400, 27\,900, 15\,800, 28\,600, 32\,100); IR-Spektrum: –OH 3650; –C $\equiv$ C– 2220, 2150; –HC=CH– 995, 960/cm in warmem Chloroform.



<sup>6)</sup> J. ATTENBURROW, A. F. B. CAMERON, J. H. CHAPMAN, R. M. EVANS, B. A. HEMS, A. B. A. JANSEN und T. WALKER, J. chem. Soc. [London] 1952, 1104.

XII ist identisch mit dem Verseifungsprodukt des Diacetats XI (Schmp. 108–112°), Misch-Schmp. 112–115°.

Die *Perjodsäurespaltung von XII* wurde wie bei dem Glykol aus XI ausgeführt. Aus dem Destillat des Reaktionsgemisches fiel mit DNP das Dinitrophenylhydrazon des Formaldehyds. Kristalle aus Methanol, Schmp. 156°, Misch-Schmp. mit authent. Hydrazon (166°) 163°.

Auch bei absteigender Papierchromatographie (Schleicher & Schüll 2043 b) im System Methanol/Cyclohexan/Wasser/Eisessig (12:6:2:1) erwies sich das Dinitrophenylhydrazon des Abbauproduktes als identisch mit dem des Formaldehyds. Der auch nach Chromatographie wenig reine Aldehyd (10 mg) schmolz bei 54–70°, UV- und IR-Spektren waren identisch mit denen von XIII.

*Reduktion und Perhydrierung von XIII*: 10 mg Aldehyd XIII wurden in 2 ccm Methanol gelöst und mit 20 mg Natriumborhydrid 30 Min. bei Raumtemperatur reduziert. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und die äther. Lösung über Palladium/Bariumsulfat erschöpfend hydriert. Das Reaktionsprodukt verhielt sich im Gaschromatogramm wie n-Dodecanol.

### B. Isolierung der Polyine aus den Blättern

8 kg lufttrockener Blätter und Stengel von *Centaurea ruthenica* LAM. wurden zerkleinert und wie die Wurzeln mit Äther/Petroläther ausgezogen. Von 23 g sirupösem Rückstand wurden  $\frac{3}{4}$  an 400 g Aluminiumoxyd der Akt.-St. II mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden, in die Fraktionen A' bis N' aufgetrennt. Wie bei der Chromatographie des Wurzelextraktes erschien das Chloracetat II in den Fraktionen C' und D' (Petroläther), das Diacetat III in Fraktion E' (Petroläther/Äther 97:3) und das Chlorhydrin IV in Fraktion G' (Petroläther/Äther 92.5:7.5).

*Chlorhydrin XVII*: Durch Rechromatographie von G' konnten 310 mg *Tetrain-en-chlorhydrin XVII* von IV abgetrennt werden. Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. 111–112° (Zers.),  $[\alpha]_D^{25}$ : –88.5° (in Chloroform).  $\lambda_{\max}$  372, 347, 323, 302, 284, 270, 256, 238–239 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 9400, 15800, 13200, 7800, 5050, 152100, 106100, 84700); IR-Spektrum: –OH 3600, 3400, 1070; –C $\equiv$ C– 2250, 2200, 2170, 2100; –HC=CH– 1630, 950/cm in Chloroform.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ClO (216.7) Ber. C 72.08 H 4.19 Cl 16.37 Gef. C 72.14 H 4.39 Cl 15.65

*Perhydrierung von XVII*: 2 mg XVII wurden in Äther über Platinoxid erschöpfend hydriert. Man filtrierte und erhitzte den Eindampfrückstand 1 Stde. mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad. Nach Abziehen des überschüss. Acetanhydrids i. Vak. erwies sich der Rückstand im Gaschromatogramm mit n-Tridecanolacetat identisch.

*Epoxyd XVIII*: Die Lösung von 96 mg XVII in 3.5 ccm Methanol wurde mit 1.5 ccm 3-proz. wäßriger Kalilauge 15 Min. bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend verdünnte man mit Wasser, ätherte aus und kristallisierte den Rückstand aus Petroläther. Schmp. 95.5–97°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +75.1° (in Chloroform).  $\lambda_{\max}$  374, 347, 323.5, 303, 285, 272, 258, 239, 229, 219 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 12000, 18700, 16000, 9800, 6650, 155100, 107600, 81400, 77100, 61200); IR-Spektrum: –C $\equiv$ C– 2230, 2150;  $\begin{matrix} \text{HC} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{matrix}$ – 1295, 1245, 1170, 1135, 850; –HC=CH– 950, 925/cm

in Tetrachlorkohlenstoff.

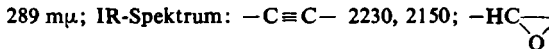
*Hydrolyse und Perjodsäurespaltung von XVIII*: 10 mg XVIII wurden in 1.5 ccm Dioxan mit 0.8 ccm 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Dann wurde mit 1 ccm Wasser verdünnt und mit 20 mg Natriumperjodat 35 Min. geschüttelt. Anschließend versetzte man mit viel Wasser und ätherte aus. Der *Aldehyd XX* wurde chromatographisch an Aluminiumoxyd gereinigt.  $\lambda_{\max}$  385, 360, 334, 312, 284, 269, 238–239, 230–231, 219 (Sch.),



205  $\mu$ ; IR-Spektrum:  $-\text{CHO}$  2850, 2810, 2730, 1710;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230, 2170, 2150;  $-\text{HC}=\text{CH}-$  1600, 955/cm in Tetrachlorkohlenstoff.

*Ozonspaltung von XVIII*: 8 mg XVIII wurden in 3 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 2.7 mg Ozon umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Zinkstaub und Wasser versetzt und unter Durchblasen von Luft auf dem Wasserbad erhitzt. Das Destillat wurde in saure DNP-Lösung geleitet, doch erschien im Papierchromatogramm (Schleicher & Schüll 2043 b) des Niederschlags im System Methanol/Cyclohexan/Wasser/Eisessig (12:6:2:1) (absteigend) kein Fleck an der Stelle des Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazons. Zur Identifizierung des Spaltproduktes wurde auch der Dinitrophenylhydrazon-Niederschlag aus dem Destillationsrückstand im System Dimethylformamid/Wasser/Petroläther/Benzol (10:1:20:10) an mit einer Lösung aus 8 ccm Dimethylformamid, 0.8 ccm Wasser und 16 ccm Aceton imprägniertem und fast getrocknetem Papier chromatographiert. Der Fleck lag mit dem des *Dinitrophenylosazons des Glycerinaldehyds* auf gleicher Höhe. Zudem zeigte der Misch-Schmp. des Osazons des Abbauproduktes (304°) und des Glycerinaldehyds (307–309°) keine Depression (304°).

*Fraktion B' (Petroläther)* zeigte bei der Rechromatographie eine Unterfraktion von stark komplexem UV-Spektrum mit Banden bei insbesondere 316, 301.5, 288 und 272  $\mu$ . Die verschiedenen Komponenten ließen sich chromatographisch nicht weiter auftrennen. Beim Abkühlen der eingengten Lösung auf  $-25^\circ$  erhielt man 9 mg, auf  $-70^\circ$  34 mg krist. Niederschlag. Die erste Kristallfraktion (9 mg) bestand aus ziemlich reiner *Tetrain-en-Verbindung XVIII*, die nur durch wenig *En-triin-en-Chromophor* verunreinigt war. Schmp. 76–83°, UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  374, 347, 323.5, 303, 285, 272, 257.5  $\mu$  mit Schultern bei 355, 330, 308 und 289  $\mu$ ; IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230, 2150;  $-\text{HC}-\text{CH}-$  1305, 1255, 1175, 1140, 851;



952, 928/cm in Tetrachlorkohlenstoff. Die Ringöffnung und Perjodsäurespaltung von XVIII wurde, wie oben beschrieben, ausgeführt, jedoch nur mit 100  $\gamma$  Substanz. UV-Spektrum wie oben.

*Perhydrierung von XVIII*: 2 mg XVIII wurden in 10 ccm Äther über Palladium/Bariumsulfat erschöpfend hydriert. Nach Filtration und Abziehen des Äthers wurde der Rückstand mit 1 ccm Acetanhydrid übergossen und 2 Stdn. bei 100° gehalten. Dann zog man das überschüss. Acetanhydrid im Wasserstrahlvakuum ab und destillierte den Rückstand i. Hochvak. im Rohr. Bei der Gaschromatographie erhielt man zwei Banden auf genau gleicher Höhe mit Tridecanol-(1) und -(2).

*En-triin-en-epoxyd XXI*: Die 34 mg der zweiten Kristallfraktion zeigten die Chromophore von XVIII und XXI in etwa gleicher Intensität der ersten Bandengruppe nebeneinander ( $\lambda_{\text{max}}$  374, 355, 346.5, 329.5, 322.5, 307.5, 302, 279, 274  $\mu$ ). Beide ließen sich durch Chromatographie mit Petroläther an Aluminiumoxyd nicht trennen. Deshalb wurden 10 mg des Gemisches in 5 ccm Dioxan gelöst, mit 1.25 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzt und 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad belassen. Nach dem Abkühlen wurden 80 mg Natriumperjodat in 0.5 ccm 10-proz. Schwefelsäure zugefügt. Man beließ nun 30 Min. bei Raumtemperatur, versetzte mit Wasser, ätherte aus und chromatographierte den Rückstand an Aluminiumoxyd, wobei keine Auftrennung der Aldehyde XX und Dodecadien-(2.10)-triin-(4.6.8)-al-(1) erfolgte ( $\lambda_{\text{max}}$  385, 370, 360, 334, 313, 284, 269, 239, 230  $\mu$ ). Deshalb wurde der Eindampfrückstand der gesammelten Eluate mit 20 mg Natriumborhydrid in 2 ccm Methanol 30 Min. bei Raumtemperatur reduziert. Man versetzte mit Wasser, schüttelte mit Äther aus und chromatographierte den Rückstand an Aluminiumoxyd (Petroläther/Äther 90:10), wobei teilweise Auftrennung der Alkohole *Dodeca-en-(2)-tetrain-(4.6.8.10)-ol-(1)* und *Dodecadien-(2.10)-triin-(4.6.8)-ol-(1)* eintrat. UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  371, 345.5, 321.5, 302 bzw. 352.5, 327, 306, 287  $\mu$ .

*Chromatographie des Blätterextraktes an Kieselgel:* Ca. 1 g Blätterextrakt wurde zwischen Petroläther und 90-proz. Methanol verteilt, die Petrolätherphase zur Trockene gebracht und der Rückstand (ca. 300 mg) an 15 g Kieselgel (pH 5) chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (97:3) eluierte man in deutlich getrennten Fraktionen Epoxydgemisch (XVIII und XXI), einen Ester (Centaur Y?) und das Chloracetatgemisch (II und XVIIa).

*Chloracetat XVIIa:* Aus Fraktion D' eluierte man neben 260 mg Chloracetat II ( $\lambda_{\max}$  356, 330, 310, 291 m $\mu$ ) 160 mg eines Gemisches aus II und XVIIa, aus welchem durch Rechromatographie 60 mg einer an XVIIa angereicherten Fraktion gewonnen werden konnten. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  372, 347, 323, 303 m $\mu$  und Schultern von II; IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2220, 2150;  $-\text{C}=\text{O}$  1750;  $-\text{HC}=\text{CH}-$  948/cm in Tetrachlorkohlenstoff. Man löste sie in 2.5 ccm Methanol, versetzte mit 1 ccm 3-proz. Kalilauge und beließ 10 Min. bei Raumtemperatur. Dann wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Ätherrückstand an Aluminiumoxyd chromatographiert. Dabei eluierte man mit reinem Petroläther zunächst den *Chlorkohlenwasserstoff XXII* (UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  383, 356.5, 331.5, 310.5, 290 m $\mu$ ; nur wenig verunreinigt mit Schultern bei 367, 343, 319 m $\mu$ ; IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2220, 2150;  $-\text{HC}=\text{CH}-$  940;  $\text{>C}=\text{CH}_2$  885/cm in Tetrachlorkohlenstoff) und anschließend das Gemisch der Epoxyde XVIII und XXI.

*Polyen-ester (Centaur Y?):* Im Filtrat der B'-Unterfraktion war ein Chromophor mit  $\lambda_{\max}$  316, 301.5, 288.5, 274 (Sch.) m $\mu$  enthalten. Die Reindarstellung der zugehörigen Verbindung gelang nicht. Da das IR-Spektrum ( $-\text{C}=\text{O}$  1750;  $-\text{HC}=\text{CH}-$  1000, 950/cm in Tetrachlorkohlenstoff) Ester-Carbonyl aufweist, wurden 41 mg der rohen Substanz durch  $\frac{3}{4}$  stdg. Schütteln in 10-proz. methanol. Kalilauge verseift. Man nahm mit Wasser und Äther auf und chromatographierte den Rückstand der Ätherphase, in der der Chromophor enthalten war, an Aluminiumoxyd Akt.-St. II.

*Polyen-alkohol XXIII:* Mit Petroläther/Äther (92.5:7.5) eluierte man 24 mg eines krist. Alkohols, Schmp. nach Umkristallisieren aus Petroläther 48–50°; UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  316, 301.5, 288.5, 274 (Sch.) m $\mu$  ( $\epsilon = 65200, 76600, 50300, 27600$ ); IR-Spektrum:  $-\text{OH}$  3650, 3400;  $-\text{HC}=\text{CH}-$  1000, 955/cm in Tetrachlorkohlenstoff.

*Azobenzolcarbonsäureester von XXIII:* Die Lösungen von 5 mg XXIII in 1 ccm Benzol und 15 mg Azobenzolcarbonsäurechlorid in 1 ccm Pyridin wurden vereinigt und 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde mit Hydrogencarbonatlösung geschüttelt, mit Äther aufgenommen und an Aluminiumoxyd Akt.-St. II chromatographiert. Man eluierte mit Petroläther und kristallisierte mehrfach aus Petroläther, Schmp. 77–81°.

*Perhydrierung des Polyen-esters (Centaur Y?):* 3 mg Ester wurden in Äther über Platinoxid erschöpfend hydriert. Man filtrierte, zog den Äther ab und verglich den Rückstand im Gaschromatogramm mit n-Tetradecanolacetat, das erheblich schneller lief als das Perhydrierungsprodukt.

*Perhydrierung von XXIII:* 2.4 mg XXIII wurden über Palladium/Bariumsulfat in Äther mit etwas Eisessig perhydriert. Man filtrierte, zog den Äther ab und erhitzte den Rückstand 30 Min. in Acetanhydrid auf dem Wasserbad. Nach Abziehen des Acetanhydrids i. Vak. wurde der Rückstand gaschromatographiert und war mit n-Tetradecanolacetat identisch.

*Ozonisierung von XXIII:* 5 mg XXIII wurden in 1.5 ccm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gekochtem Essigester gelöst und mit 4.7 mg Ozon umgesetzt. Man fügte 2 ccm absolutes Dioxan zu, zog den Essigester i. Vak. ab, nahm mit 4 ccm Wasser auf und destillierte 3 ccm aus dem Gemisch ab. Das aus dem Destillat gefallene Dinitrophenylhydrazon konnte papierchromatographisch als *Propionaldehyd-dinitrophenylhydrazon* identifiziert werden.