

Ferdinand Bohlmann, Siegfried Köhn und Eckart Waldau

Polyacetylenverbindungen, CXIII¹⁾

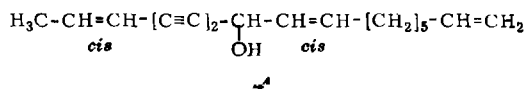
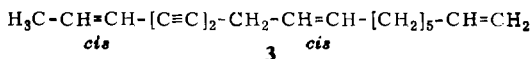
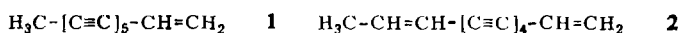
Die Polyine des Subtribus *Carduinae*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 6. Mai 1966)

Die Untersuchung von 50 Arten aus 10 Gattungen des Subtribus *Carduinae* ergibt, daß hier das Pentain-en 1 und das En-tetrain-en 2 vorherrschen. Die Mengen an Polyinen sind meistens sehr gering. Aus *Sylibum*- und *Onopordon*-Arten konnten zwei neue Polyine (4 und 8) isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt werden.

Der Tribus *Cynareae* wird in 4 Subtribus eingeteilt. Aus dem Subtribus *Carduinae* waren bisher noch keine Arten genauer chemisch untersucht worden. Wir haben daher eine größere Anzahl von Arten angebaut. Dieser Subtribus erscheint in bezug auf die Inhaltsstoffe recht einheitlich. Die Gattungen *Arctium* L., *Cousinia* Cass., *Saussurea* DC., *Jurinea* Cass., *Carduus* L., *Cirsium* Miller, *Galactites* Necker, *Sylibum* Adans. und *Onopordon* L. enthalten praktisch nur die weitverbreiteten, bekannten Kohlenwasserstoffe 1²⁾ und 2³⁾ neben minimalen Mengen an polaren Polyinen.

Sylibum marianum Gaertn. enthält neben 1 und 2 den aus *Chrysanthemum*-Arten⁴⁾ isolierten Kohlenwasserstoff 3 sowie ein Carbinol, dem auf Grund der physikalischen Eigenschaften die Struktur 4 zukommen dürfte.



Das IR-Spektrum von 4 weist keine Banden einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung auf, zeigt eine Vinylgruppe (920/cm) und eine Acetylenbande (2240/cm). Das UV-Spektrum entspricht dem eines En-diins (284, 268.5, 254, 246.5 m μ), und die Mangandioxid-Oxydation liefert ein Keton, das bei der Hydrierung n-Heptadecanon-(8) ergibt. Das sehr komplizierte NMR-Spektrum läßt das Vorliegen der Gruppierung $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$ klar erkennen [dd 8.06 (3) ($J = 7$ u. 1.5 Hz)].

1) CXII. Mitteil.: F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. **99**, 3197 (1966), vorstehend.

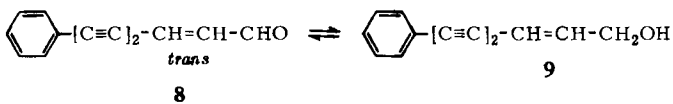
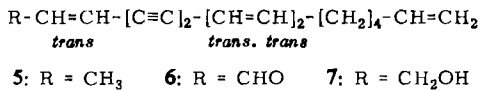
2) J. Sörensen und N. A. Sörensen, Acta chem. scand. **8**, 1741 (1954).

3) J. Sörensen, D. Holme, E. Borlang und N. A. Sörensen, Acta chem. scand. **8**, 1769 (1954).

4) F. Bohlmann, H. Mönch und U. Niedballa, Chem. Ber. **99**, 586 (1966).

4 ist offensichtlich aus 3 hervorgegangen. Das entsprechende allylumlagererte Carbinol haben wir bereits früher isoliert⁵⁾, ebenso das Epoxid von 4⁶⁾.

Aus *Onopordon acanthium*, *O. arabicum* und *O. tauricum* isoliert man neben 2 Centaur X₄ (5)⁷⁾ sowie die sauerstoffhaltigen Derivate 6 und 7⁸⁾. Hauptinhaltsstoff ist der Aldehyd 6, der in relativ hoher Konzentration vorkommt. 6 haben wir auch aus *Carduus collinus* isoliert. Möglicherweise ist jedoch diese eine Art nicht richtig bestimmt worden. 6 wird von einer kleinen Menge eines weiteren Aldehyds begleitet. Aus *Onopordon acanthium* konnten wir 3 mg dieser bei 63.5° schmelzenden Verbindung rein isolieren. Das UV-Spektrum mit Maxima bei 346, 336, 322, 298, 265 und 253 m μ deutet nicht auf einen bereits bekannten Chromophor hin. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 2740, 1700, 1112/cm (–CHO); 2220, 2145/cm (–C \equiv C–) und 1608, 1586, 963/cm (*trans*-CH=CH– konj.). Im NMR-Spektrum erkennt man ein Multiplett bei 2.65 τ (5), so daß eine aromatische Verbindung vorliegen muß. Das Aldehydproton erscheint als Doppeldublett bei 0.47 τ (1) (*J* = 5.5 u. 1.5 Hz), während zwei olefinische Protonen ein AB-Quartett bei 3.47 τ (2) zeigen. Somit kommt für den Aldehyd nur die Struktur 8 in Betracht. Die Boranat-Reduktion liefert den bereits synthetisch gewonnenen Alkohol 9⁹⁾, den wir als Naturstoff z. B. aus *Coreopsis tinctoria* isoliert haben¹⁰⁾. Durch Oxydation von 9 haben wir den Aldehyd 8 auch synthetisch dargestellt und mit dem aus *Onopordon acanthium* gewonnenen für identisch befunden.



Dem ERP-Sondervermögen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren im Varian HA 100 in CCl₄ mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Für die Säulenchromatographie benutzte man Al₂O₃ (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie Kieselgel HF 254. Alle Wurzeln wurden frisch zerkleinert und zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 1) extrahiert. Die Extrakte wurden durch Säulen- und Dünnschichtchromatographie aufgetrennt; als Laufmittel dienten Äther/Petroläther-Gemische. Die bekannten Substanzen wurden durch Spektrenvergleich und Dünnschichtchromatographie identifiziert.

5) F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **99**, 590 (1966).

6) F. Bohlmann und H.-G. Kapteyn, Chem. Ber. **99**, 1830 (1966).

7) F. Bohlmann, S. Postulka und J. Ruhnke, Chem. Ber. **91**, 1642 (1958).

8) F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. **98**, 1225 (1965).

9) T. Bruun, Acta chem. scand. **8**, 1757 (1954).

10) F. Bohlmann, unveröffentlicht.

Isolierung der Polyine aus den Wurzeln verschiedener Arten des Subtribus Carduinae: 700 g *Arctium nemorosum*, 1.3 kg *A. lappe*, 1.4 kg *A. minus*, 400 g *A. tomentosa* und 200 g *A. major* ergaben nach Chromatographie jeweils in Konzentrationen von ca. 0.0001 % **1** und **2** sowie Spuren des 1.2-Epoxy-tridecen-(3)-tetraen-(5.7.9.11)¹¹⁾.

70 g *Carduus nutans*, 360 g *C. personata*, 700 g *C. argyrea*, 160 g *C. nigrescens*, 30 g *C. leiphyllus*, 50 g *C. pycnocephalus*, 100 g *C. glaucus* und 390 g *C. collinus* ergaben in Konzentrationen von 0.00005 bis 0.0001 % **1** und **2**. *C. collinus* enthielt außerdem **5**, **6** und **7**.

20 *Cirsium*-Arten in Mengen von 50–4000 g gaben stets nur **1** und **2** in Konzentrationen von ca. 0.00005 %.

Cousinia hystrix (700 g) und *C. radicans* (110 g) enthielten ebenfalls **1** und **2**, ebenso wie *Cynara cardunculus* und *C. scolymus*. Die Konzentrationen waren wieder ca. 0.00005 %. *Galactites tomentosa* (20 g) und *Jurinea alata* (100 g) enthielten nur **1**. *Saussurea alpina* (85 g), *S. altescens* (210 g), *S. japonica* (170 g), *S. discolor* (380 g) und *S. candicans* (390 g) enthielten **2** ($c = 0.001\%$) und Spuren von **1**. *S. alpina* ergab zusätzlich *Tetradecatetraen-(4.6.10.12)-in-(8)-ol-(1)*¹²⁾ ($c = 0.001\%$). *Onopordon acaule* (50 g), *O. algeriensis* (500 g), *O. bracteatum* (850 g), *O. illyricum* (160 g), *O. arabicum* (165 g), *O. tauricum* (940 g) und *O. acanthium* (480 g) ergaben **2** ($c = \text{ca. } 0.001\%$), **5** ($c = 0.004\%$), **6** ($c = 0.04\%$) und **7** ($c = 0.001\%$). Nach mehrfacher Rechromatographie von **6** aus *Onopordon acanthium* erhielt man 3 mg **8**.

Aus *Sylibum marianum* Gaertn. (3.6 kg) und *S. eburneum* Cass. (2.9 kg) erhielt man **1** ($c = 0.0001\%$), **2** ($c = 0.0003\%$), *1.2-Epoxy-tridecen-(3)-tetraen-(5.7.9.11)*¹¹⁾ ($c = 0.00002\%$), **3** ($c = 0.0005\%$) und **4** ($c = 0.0005\%$).

Die oberirdischen Teile aller untersuchten Arten enthielten nur Spuren von Polyinen.

cis-cis-Heptadecatrien-(1.8.15)-diin-(11.13)-ol-(10) (**4**): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 284, 268.5, 254, 246.5 m μ ($\epsilon = 8000, 10400, 7200, 4000$).

IR: —OH 3625; —C \equiv C— 2240; —CH=CH₂ 1645, 920; *cis*-CH=CH— 730/cm.

3 mg **4** in 5 ccm Äther rührte man 1 Stde. mit 50 mg *Mangandioxid*. Das Filtrat ergab nach Chromatographie 2 mg des *Ketons* (IR: —CO—CH=CH— 1660, 1620; —C \equiv C— 2220, 2140; —CH=CH₂ 920/cm). Das Keton hydrierte man in Äther mit Pd/BaSO₄ (5-proz.). Das Hydrierungsprodukt war gaschromatographisch identisch mit *n-Heptadecanon-(8)* (Perkin-Elmer F 7, Carbowachs 20 M, 200°, Wasserstoff als Trägergas).

7-Phenyl-hepten-(2)-diin-(4.6)-al-(1) (**8**): Gelbliche Kristalle aus Petroläther, Schmp. 63.5°.

UV: λ_{max} 345.5, 336, 322, 298, 265, 253 m μ ($\epsilon = 17700, 18600, 23200, 18600, 24100, 25400$).

IR: —CHO 2740, 1700, 1112; —C \equiv C— 2220, 2145; *trans*-CH=CH— 1608, 1586, 963/cm.

2 mg **8** reduzierte man in 1 ccm Methanol mit 5 mg *Natriumborant*. Man erhielt ca. 1 mg **9**.

100 mg **9** in 10 ccm Äther rührte man 2 Std. mit 1 g *Mangandioxid*. Nach Chromatographie erhielt man **8**, Schmp. 63.5°, Ausb. 70%. UV- und IR-Daten stimmten mit denen des Naturstoffs überein.

C₁₃H₈O (180.2) Ber. C 86.65 H 4.48 Gef. C 86.67 H 4.43

¹¹⁾ F. Bohlmann, W. Sucrow, H. Jastrow und H. Koch, Chem. Ber. **94**, 3179 (1961).

¹²⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Chem. Ber. **99**, 2828 (1966).