

Ferdinand Bohlmann, Sigfrid Köhn und Christian Arndt

Polyacetylenverbindungen, CXIV¹⁾

Die Polyine der Gattung *Carthamus* L.

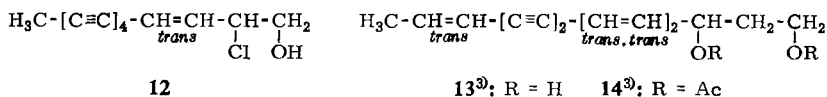
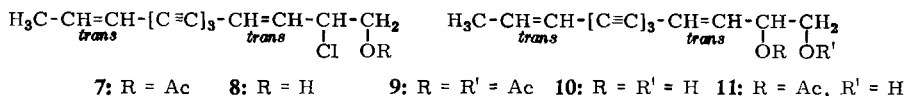
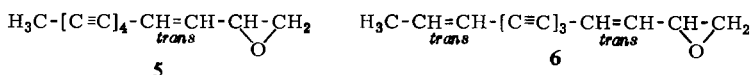
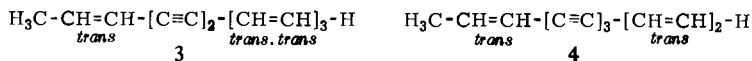
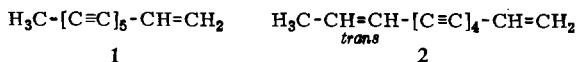
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. Mai 1966)

Die Untersuchung einiger Arten der Gattung *Carthamus* L. zeigt, daß diese Gattung offenbar eng verwandt ist mit der Sektion *Centaureium* der Gattung *Centaurea* L. Während die meisten Verbindungen bereits bekannt waren, werden drei Substanzen (15–17) erstmals isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt.

Die zum Tribus *Cynareae* gehörende Gattung *Carthamus* L. ist bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe eingehender untersucht. Wir haben daher drei Arten, *C. coerules* L., *C. lanatus* L. und *C. tinctorius* L., angebaut und die extrahierten Acetylenverbindungen identifiziert. Alle drei Arten enthalten komplexe Gemische, die z. T. recht schwierig zu trennen sind.

An bereits bekannten Substanzen isoliert man aus den Wurzeln und oberirdischen Teilen die Polyine 1–14²⁾.



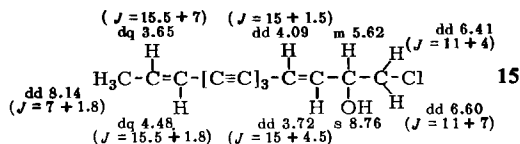
Bei der dünn-schichtchromatographischen Auftrennung der Mutterlaugen von **8** erhält man eine etwas unpolare Substanz, die ebenfalls Chlor enthält. Die Analysen-

¹⁾ CXIII. Mitteil.: F. Bohlmann, S. Köhn und E. Waldau, Chem. Ber. 99, 3201 (1966).

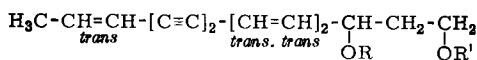
²⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Fortschr. chem. Forsch. 4, 138 (1962).

³⁾ Aus *Dahlia*-Arten von Sir E. Jones isoliert (Privatmitteil.).

werte ($C_{13}H_{11}ClO$) und das UV-Spektrum dieser Verbindung stimmten praktisch mit denen von **8** überein. Auch die IR-Spektren sind sehr ähnlich. Die optisch aktive Substanz gibt wie **8** mit Alkali das Epoxid **6**, so daß das Vorliegen des isomeren Chlorhydrins **15** wahrscheinlich ist. Das gut interpretierbare NMR-Spektrum bestätigt diese Annahme (τ in ppm; J in Hz):

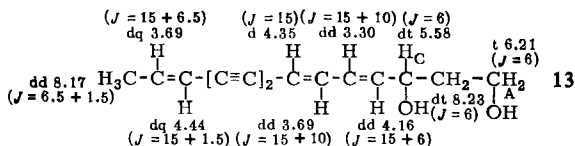


Bei der dünnschichtchromatographischen Reinigung von **11** isoliert man zwei weitere Hydroxy-acetate mit dem charakteristischen UV-Spektrum eines En-diin-diens (336, 314, 295, 278, 265, 248 μ). Während die eine Verbindung mit Mangandioxid oxydierbar ist, wird die zweite Verbindung nicht angegriffen. Durch vorsichtige Verseifung erhält man aus beiden Verbindungen das Diol **13**³⁾. Es liegen demnach die isomeren Hydroxy-acetate **16** und **17** vor. Die NMR-Spektren sind gut mit dieser Struktur vereinbar. Die Konfigurationen der Doppelbindungen ergaben sich aus den IR-Spektren (*trans*-CH=CH— 955/cm und *trans,trans*-[CH=CH]₂— 990/cm).



16: R = Ac, R' = H **17:** R = H, R' = Ac

Die NMR-Daten für **13**, **14**, **16** und **17** sind bis auf die der Endgruppierung praktisch identisch. Für **13** ergeben sich folgende Zuordnungen, die auch für die anderen Derivate gelten:



Bei **14** sind erwartungsgemäß die Signale für H_A und H_C zu niederen Feldern verschoben (m 5.98 und dt 4.70 τ). Das Entsprechende gilt für **16** und **17**, wo jeweils die Signale für H_A und H_C ebenfalls bei tieferen Feldern liegen als bei **13**.

Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, daß die Methylenprotonen der endständigen —CH₂OAc-Gruppe in **14** und **17** ein Multiplett ergeben. Das ist nur verständlich, wenn die beiden Protonen etwas unterschiedliche magnetische Umgebungen aufweisen, bedingt durch das asymmetrische C-Atom 3.

Die Inhaltsstoffe der Gattung *Carthamus* erinnern sehr an die der Arten der Sektion *Centaureum* der Gattung *Centaurea*⁴⁾, die ebenfalls **4**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11** und **12** enthalten, dagegen nicht **1—3** und **13—17**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

⁴⁾ F. Bohlmann, W. Sucrow, H. Jastrow und H.-J. Koch, Chem. Ber. **94**, 3179 (1961); F. Bohlmann, S. Postulka und J. Ruhnke, ebenda **91**, 1642 (1958).

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9 und die Drehung in Äther im Leitz LEP 1 gemessen. Die NMR-Spektren in CDCl_3 oder CCl_4 mit TMS als innerem Standard nahm man mit dem Varian HA 100 auf. Für die Säulen-chromatographie verwandte man Al_2O_3 (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie SiO_2 HF 254. Als Laufmittel benutzte man Gemische von Äther und Petroläther. Die getrennt zerkleinerten frischen Pflanzenteile extrahierte man zweimal kalt mit Äther/Petroläther (1:1) und chromatographierte zunächst mehrmals an Al_2O_3 . Die so erhaltenen, verschieden polaren Fraktionen wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie weiter aufgetrennt. Alle bereits bekannten Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und UV-Spektren sowie dünnschichtchromatographisch.

Die Polyine aus Carthamus tinctorius L.: Man erhielt aus 275 g Wurzeln ca. 10 mg 2, 1 mg 5 und 1 mg 6. 2.6 kg oberirdische Teile ergaben 50 mg 4, 5 mg 5, 80 mg 6, 20 mg 7, 20 mg 8, 40 mg 10, 2 mg 12, 15 mg 14 und 20 mg 15.

Die Polyine aus Carthamus coeruleus L.: 460 g Wurzeln ergaben ca. 0.1 mg 1, 0.2 mg 2, 4 mg 3, 60 mg 7, 10 mg 8, 80 mg 13, 200 mg 14, 10 mg 16 und 10 mg 17. 440 g oberirdische Teile lieferten 15 mg 3, 1 mg 4, 10 mg 6 und 10 mg 16.

Die Polyine aus Carthamus lanatus L.: 50 g Wurzeln ergaben 15 mg 2 und nur Spuren polarerer Verbindungen. 2.5 kg oberirdische Teile enthielten 8 mg 2, 100 mg 4, 10 mg 6, 50 mg 7, 20 mg 9, 30 mg 10 und 40 mg 11.

Tetradecatrien-(4.6.12)-diin-(8.10)-diol-(1.3) (13)³⁾: Farblose Kristalle aus CCl_4 , Schmp. 110–112°.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 336.5, 315, 295.5, 279, 266, 250 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 29500, 40200, 29400, 16400, 29300, 34100$).

IR: $-\text{OH}$ 3625; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200, 2130; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 990; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 960/cm.

Tetradecatrien-(4.6.12)-diin-(8.10)-diol-(1.3)-diacetat (14)³⁾: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 58°.

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{OAc}$ 1750, 1240; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 950; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 985/cm.

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{578}{+5.4} \frac{546}{+6.4} \frac{436}{+13.2} \frac{405 \text{ m}\mu}{+17.3^{\circ}} \quad (c = 3.65)$$

1-Chlor-tridecadien-(3.11)-triin-(5.7.9)-ol-(2) (15): Gelbliche Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 83°.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 355, 330, 309, 289, 267.5, 253.5, 244, 233.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16500, 23300, 18000, 9500, 61600, 70700, 67000, 47700$).

IR: $-\text{OH}$ 3600 *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 3060, 3030, 1630, 960; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240, 2200, 2180/cm.

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{578}{-3} \frac{546}{-3} \frac{436}{-7.6} \frac{405 \text{ m}\mu}{-9.2^{\circ}} \quad (c = 0.33)$$

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}$ (218.7) Ber. C 71.40 H 5.07 Gef. C 71.39 H 5.39

5 mg 15 in 1 ccm Methanol erwärmte man 10 Min. mit 0.5 ccm *n* KOH auf 50°. Nach Aufarbeitung erhält man 3 mg 6⁴⁾ (identisch nach UV- und IR-Spektrum mit authent. Material).

3-Acetoxy-tetradecatrien-(4.6.12)-diin-(8.10)-ol-(1) (**16**): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 61°.

UV: λ_{\max} = 336, 314, 295, 278, 264.5, 248 m μ (ϵ = 29800, 40300, 29300, 16600, 29500, 34300).

IR: —OH 3650; —C \equiv C— 2210; —OAc 1750, 1250; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 990; *trans*-CH=CH— 955/cm.

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \text{ m}\mu}{+28.0 \quad +31.2 \quad +71.8 \quad +102^{\circ}} (c = 1.06)$$

C₁₆H₁₈O₃ (258.3) Ber. C 74.40 H 7.02 Gef. C 74.33 H 7.09

1-Acetoxy-tetradecatrien-(4.6.12)-diin-(8.10)-ol-(3) (**17**): Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} = 336, 314, 295, 278, 265, 249 m μ (ϵ = 29000, 39800, 29100, 16200, 29700, 34800).

IR: —OH 3620; —OAc 1750, 1250; —C \equiv C— 2200; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 990; *trans*-CH=CH— 955/cm.

3 mg **17** in 5 ccm Äther rührte man 1 Stde. mit 20 mg *Mangandioxid*. Die Lösung zeigte die charakteristischen Banden eines En-diin-dien-ons (355, 337, 318, 272, 261 m μ).

5 mg **16** bzw. **17** in 1 ccm Methanol erwärmte man 15 Min. mit 0.5 ccm 2*n* KOH auf 60°. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf. Der Eindampfrückstand gab aus Äther/Petroläther 3 mg mit **13** identische Kristalle (UV- und IR-Spektrum, Misch-Schmp.).

[206/66]