

Ferdinand Bohlmann und Käthe-Marie Rode

Polyacetylenverbindungen, CXXVII<sup>1)</sup>

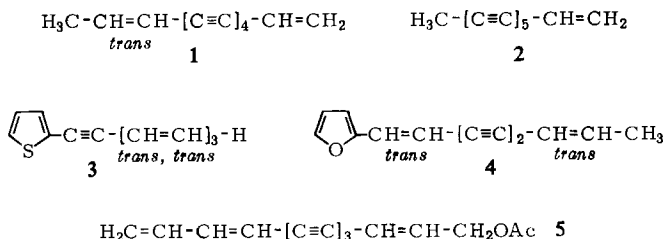
## Die Polyine der Gattung *Carlina* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 12. November 1966)

Die Untersuchung der Inhaltsstoffe verschiedener Vertreter der Gattung *Carlina* L. zeigt, daß diese Gattung neben bereits bekannten Verbindungen mehrere neue Substanzen (**10**, **15**, **16**, **20**) enthält, die in ihrer Struktur geklärt werden konnten. Biogenetisch sind alle Verbindungen recht eng miteinander verwandt.

Im Tribus *Cynareae* sind das En-tetraen **1** sowie das Pentaen **2** und ihre Folgeprodukte sehr weit verbreitet<sup>2)</sup>. Eine Ausnahme machen lediglich die Arten des Subtribus *Carlinae*. Die Gattung *Xeranthemum* enthält vor allem Thiophenderivate vom Typ **3**<sup>2)</sup>, während man aus Arten der Gattung *Atractylis* das Furanderivat **4**<sup>2)</sup> sowie das En-triindien-acetat **5** isoliert. Das Acetat **5** kommt auch in den Wurzeln von *Carlina vulgaris* L.<sup>3)</sup> vor, die Konfiguration war jedoch unklar. Das *trans.trans*-Isomere ist in *Coreopsis*- und *Cosmos*-Arten enthalten<sup>2)</sup>, es ist verschieden von dem Acetat aus *Carlina vulgaris*.



Die Silberdistel, *Carlina acaulis* L., enthält als Hauptinhaltsstoff eine der am längsten bekannten Acetylenverbindungen, das Carlinaoxyd<sup>4)</sup> (**6**), das formal in enger Beziehung zu **5** steht. Durch Verfütterung von markiertem **7**<sup>5)</sup> ließ sich zeigen, daß dieses in der Pflanze in **6** übergeführt wird. Es war daher interessant, die Konfigu-

1) CXXVI. Mitteil.: F. Bohlmann und E. Bresinsky, Chem. Ber. 100, 1209 (1967).

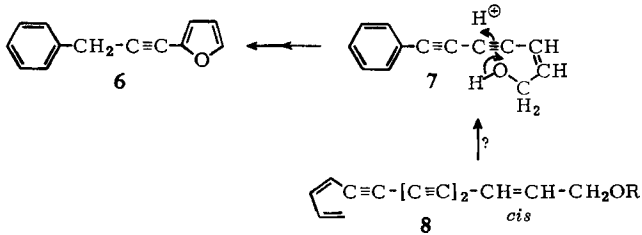
2) F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Fortschr. chem. Forsch. 4, 138 (1962); F. Bohlmann, ebenda 6, 65 (1966).

3) J. Sörensen und N. A. Sörensen, Acta chem. scand. 8, 1763 (1954).

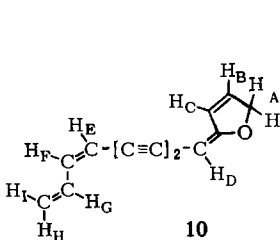
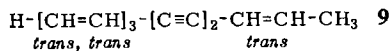
4) F. W. Semmler, Chemiker-Ztg. 13, 1158 (1889).

5) F. Bohlmann und W. v. Kap-herr, Chem. Ber. 99, 148 (1966).

ration von **5**, das auch in *Carlina acaulis* L. vorkommt, zu klären, da **5** als *cis.cis*-Isomeres formal **7** ergeben könnte, wengleich der Übergang eines Dien-ins in einen Benzolring biogenetisch nicht sehr wahrscheinlich ist.

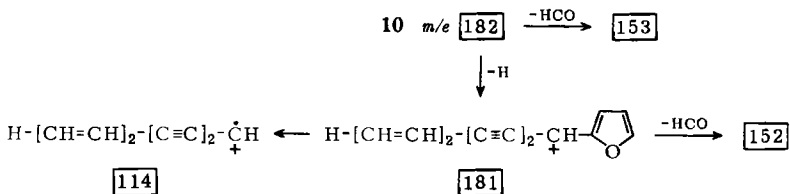


Da orientierende Versuche zeigten, daß die gemeine Eberwurz — *Carlina vulgaris* L. — neben **5** noch andere Verbindungen enthält, haben wir diese Pflanze noch einmal genauer untersucht. Nach mehrfacher säulen- und dünnschichtchromatographischer Trennung des Äther/Petroläther-Extraktes der Wurzeln isoliert man mehrere neue Acetylenverbindungen. Neben dem bekannten Kohlenwasserstoff **9**<sup>2)</sup> enthalten die Petroläther-Eluate eine Verbindung mit einem UV-Maximum bei 358 m $\mu$ . Das IR-Spektrum zeigt Acetylenbanden bei 2200 und 2130/cm sowie eine starke Bande bei 1630/cm, die auf eine Enoläthergruppierung hindeutet. Die Summenformel C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O wird durch das Massenspektrum bestätigt. Erst das recht komplizierte NMR-Spektrum liefert eindeutige Aussagen über die Struktur dieser Substanz. Alle Signale liegen im Bereich von 3–5.2  $\tau$ . Unter Berücksichtigung der Summenformel ist nur die Struktur **10** mit allen Daten vereinbar:



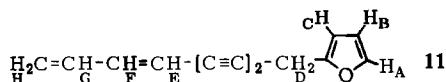
H <sub>A</sub>	ABq	4.97 $\tau$
H <sub>B</sub>	ddt	3.39 $\tau$ ( $J_{AB} = 1.8$ ; $J_{BC} = 5.8$ ; $J_{BD} = 1.5$ Hz)
H <sub>C</sub>	dd	3.33 $\tau$ ( $J_{AC} = 1.5$ ; $J_{BC} = 5.8$ Hz)
H <sub>D</sub>	m	5.14 $\tau$
H <sub>E</sub>	dm	4.50 $\tau$ ( $J_{EF} = 11$ Hz)
H <sub>F</sub>	dd	3.58 $\tau$ ( $J_{EF} = 11$ ; $J_{FG} = 11$ Hz)
H <sub>G</sub>	dddd	3.16 $\tau$ ( $J_{FG} = 11$ ; $J_{GH} = 10$ ; $J_{GI} = 17$ ; $J_{GE} = 0.7$ Hz)
H <sub>H</sub>	dm	4.73 $\tau$ ( $J_{GH} = 10$ Hz)
H <sub>I</sub>	dm	4.64 $\tau$ ( $J_{GI} = 17$ Hz)

Das Massenspektrum zeigt nur wenige Fragmente mit starker Intensität, die wohl am besten wie folgt interpretierbar sind:



Die *cis*-Anordnung des Enolätherprotons folgt aus der Lage des entsprechenden NMR-Signals, das wie in ähnlichen Fällen<sup>6)</sup> tiefer liegt (5.14  $\tau$ ) als das des *trans*-Isomeren (5.44  $\tau$ ), in das **10** bei der Chromatographie z. T. übergeht. Die *cis*-Konfiguration der disubstituierten Doppelbindung ist klar aus der entsprechenden Kopplungskonstanten zu entnehmen (11 Hz) und führt weiterhin zu einer Verschiebung des Signals des Vinylprotons H<sub>G</sub> zu niederen Feldern, da dieses bei *cis*-Konfiguration in den Deshielding-Bereich der Diin-Gruppierung gelangt. Die Signale der olefinischen Ringprotonen sind in ihrer Lage stark konzentrationsabhängig. Bei hoher Konzentration erscheint praktisch ein Singulett, das erst in verdünnter Lösung aufspaltet, jedoch erst nach Entkopplung durch Einstrahlung der Frequenz der CH<sub>2</sub>-Gruppe klar interpretierbar wird.

Eine Bestätigung für die Natur des chromophoren Systems erhält man durch die protonenkatalysierte Umlagerung von **10**. Unter sehr milden Bedingungen (0.5 *n* methanolische Schwefelsäure) gibt **10** eine Verbindung mit UV-Maxima bei 305, 288, 232.5 und 222.5 *m* $\mu$ , die charakteristisch sind für ein Diin-dien. Das IR-Spektrum und das NMR-Spektrum zeigen, daß das Furan-Derivat **11** entstanden ist, das in sehr geringer Menge auch bei der Rechromatographie von **10** beobachtet wird, aber evtl. ein Kunstprodukt darstellt. **11** kommt nach Sørensen<sup>7)</sup> in einer Varietät von *Carlina vulgaris* L. vor, nähere Angaben fehlen jedoch.



H<sub>A</sub> ddt 2,75  $\tau$  ( $J_{AB} = 1.8$ ;  $J_{AC} = 0.8$ ;  $J_{AD} = 0.4$  Hz)

H<sub>B</sub> dd 3,76  $\tau$  ( $J_{BC} = 3.2$ ;  $J_{AB} = 1.8$  Hz)

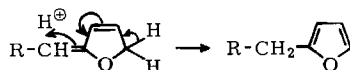
H<sub>C</sub> ddt 3,82  $\tau$  ( $J_{BC} = 3.2$ ;  $J_{AC} = 0.8$ ;  $J_{CD} = 1.8$  Hz)

H<sub>D</sub> m 6,30  $\tau$

H<sub>E</sub> + H<sub>F</sub> + H<sub>H</sub> m 3,5-4,8  $\tau$  (4)

H<sub>G</sub> dddd 3,13  $\tau$  ( $J_{FG} = 11$ ;  $J_{GH} = 16.5 + 10$ ;  $J_{EG} = 0.7$  Hz)

Die ungewöhnlich leichte Isomerisierung von **10** ist biogenetisch interessant, da zweifellos bei der Bildung von **6** aus **7** eine analoge Zwischenstufe durchlaufen wird. Der Mechanismus dieser Reaktionen dürfte wie folgt zu formulieren sein:



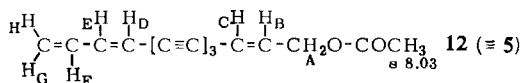
Das Carlinaoxyd (**6**) entsteht dann offenbar durch eine sekundäre Protonenwanderung<sup>5)</sup>.

Die im Anschluß an **10** eluierten Fraktionen enthalten ein Gemisch von drei nicht völlig trennbaren Substanzen, einem Acetat und zwei isomeren Aldehyden. Erst nach Boranat-Reduktion läßt sich das Acetat rein isolieren und auch die entstandenen Alkohole lassen sich dann dünn-schichtchromatographisch trennen. Durch vorsichtige Mangandioxid-Oxydation liefern sie die Ausgangsaldehyde zurück.

<sup>6)</sup> F. Bohlmann, C. Arndt und J. Starnick, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1605.

<sup>7)</sup> N. A. Sørensen, Chemical Plant Taxonomy, S. 238, Academic Press, London und New York 1963.

Bei dem Acetat mit dem charakteristischen UV-Spektrum eines En-triin-diens handelt es sich offenbar um das schon von *Sörensen*<sup>3)</sup> isolierte. Die bisher noch ungeklärte Konfiguration dieses Esters läßt sich durch das NMR-Spektrum eindeutig bestimmen. Es handelt sich um das *cis.cis*-Isomere **12** (**5**), wie man durch Entkopplung des recht komplizierten Spektrums zeigen kann. Bei Einstrahlung der Frequenz des CH<sub>2</sub>-Signals werden das verbreiterte Dublett für das Proton H<sub>C</sub> und das in Triplett aufgespaltene Dublett für das Proton H<sub>B</sub> zu scharfen Dubletts. Die Kopplungskonstanten dieser Signale (11 Hz) sowie die von H<sub>D</sub> und H<sub>E</sub> sind nur mit einer *cis.cis*-Konfiguration vereinbar:

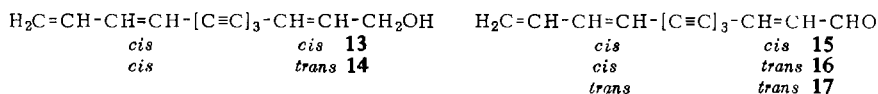


H <sub>A</sub> dd	5,24 τ (J <sub>AB</sub> = 6,5; J <sub>AC</sub> = 1,5 Hz)	H <sub>E</sub> dd	3,42 τ (J <sub>DE</sub> = 11; J <sub>EF</sub> = 11 Hz)
H <sub>B</sub> dt	3,79 τ (J <sub>AB</sub> = 6,5; J <sub>BC</sub> = 11 Hz)	H <sub>F</sub> dddd	3,15 τ (J <sub>FH</sub> = 16,5; J <sub>FG</sub> = 11; J <sub>EF</sub> = 11; J <sub>DF</sub> = 0,7 Hz)
H <sub>C</sub> dt	4,51 τ (J <sub>BC</sub> = 11; J <sub>AC</sub> = 1,5 Hz)	H <sub>G</sub> dm	4,60 τ (J <sub>FG</sub> = 11 Hz)
H <sub>D</sub> dm	4,30 τ (J <sub>DE</sub> = 11 Hz)	H <sub>H</sub> dm	4,56 τ (J <sub>FH</sub> = 16,5 Hz)

Damit besitzt das „Carlina-Acetat“ (**5**) tatsächlich die Konfiguration **8**, so daß der formale Übergang in **7** zumindest theoretisch denkbar wäre.

**12** gibt mit wäßrig-methanolischer Kalilauge das Furanderivat **11** sowie das *trans*-Isomere von **10**. Offenbar erfolgt nach Verseifung des Acetats sofort Ringschluß zu **10**, das jedoch zum Teil zu **11** isomerisiert. Damit sind die Strukturen für **10** und **11** endgültig gesichert.

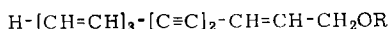
Bei den von **12** schwer abtrennbaren isomeren Aldehyden handelt es sich nach dem UV-, IR- und NMR-Spektrum der durch Reduktion erhaltenen Alkohole **13** und **14** um die beiden Isomeren **15** und **16**. Das Doppeldublett der CH<sub>2</sub>-Gruppe [5,66 τ (J = 6 und 1,1 Hz)] im *cis*-Isomeren **13** liegt wie in ähnlichen Fällen, bedingt durch die Wechselwirkung mit dem Triin-System, bei tieferen Feldern als das des *trans*-Isomeren [5,91 τ (J = 5 und 2 Hz)]. Die anderen Signale entsprechen weitgehend denen von **12**. Bei **14** bzw. **16** ist allerdings die *cis*-Konfiguration der Δ<sup>10</sup>-Doppelbindung nicht völlig sicher aus dem NMR-Spektrum zu entnehmen.



Auch bei den entsprechenden Aldehyden **15** und **16** ist der *cis-trans*-Unterschied zu erkennen. Das Aldehyd-H-Signal liegt im *cis.cis*-Isomeren **15** [d - 0,07 τ (J = 7,5 Hz)] tiefer als das von **16** [d 0,45 τ (J = 5 Hz)]. **15** und **16** sind bisher noch nicht in der Natur aufgefunden worden, lediglich das *trans.trans*-Isomere **17** ist aus *Cosmos*-Arten isoliert worden<sup>8)</sup>.

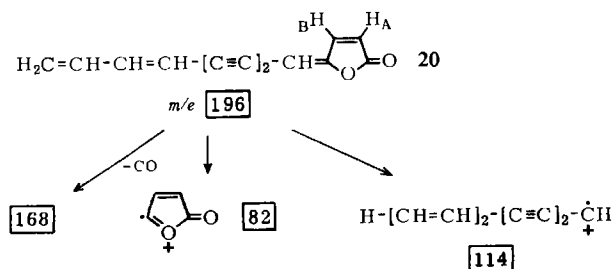
<sup>8)</sup> F. Bohlmann, H. Bornowski und S. Köhn, Chem. Ber. **97**, 2583 (1964).

Dem Acetat **12** schließt sich bei der Chromatographie ein weiteres Acetat an, bei dem es sich nach dem UV-Spektrum um ein Trien-dien-acetat handelt. Die vorsichtige alkalische Verseifung liefert den kristallisierten „all<sup>11</sup>“-*trans*-Alkohol **19**, so daß das Acetat **18** vorliegen muß, das schon früher isoliert wurde<sup>9)</sup>.



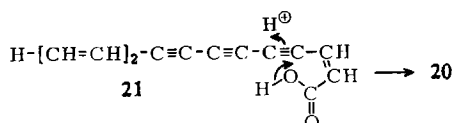
Das NMR-Spektrum des rohen Acetates **18** läßt auf geringe Mengen des  $\Delta^2$ -*cis*-Isomeren schließen [NMR: *cis*-CH<sub>2</sub>- d 5.23  $\tau$  (2) ( $J = 6$  Hz), *trans*-CH<sub>2</sub>- d 5.41  $\tau$  (2) ( $J = 6$  Hz)].

Die polareren Anteile des Extraktes der Wurzeln von *Carlina vulgaris* L. enthalten sehr schwer trennbare Gemische mehrerer Acetylenverbindungen. Nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie erhält man schließlich Kristalle, bei denen es sich immer noch um ein Isomergemisch handelt, aus dem sich auch durch weitere Dünnschichtchromatographie kein einheitliches Isomeres ergibt; es erfolgt stets wieder teilweise Isomerisierung. Das IR-Spektrum deutet auf das Vorliegen eines Butenolid-Derivates (1870, 1800, 1110, 1075, 885/cm). Das Massenspektrum ist zusammen mit dem UV-Spektrum und den interpretierbaren NMR-Signalen nur mit der Struktur **20** vereinbar:



Die Signale für das Proton H<sub>B</sub> [d 2.28  $\tau$  ( $J = 5.5$  Hz) und d 2.64  $\tau$  ( $J = 5.5$  Hz)] lassen erkennen, daß die Enolätherdoppelbindung *cis*- und *trans*-Konfiguration besitzt, während die Anordnung der zweiten Doppelbindung nicht klar zuzuordnen ist. Die Vinylgruppe gibt sich durch das charakteristische Multipllett bei 4.5–4.8  $\tau$  zu erkennen.

**20** entsteht biogenetisch zweifellos aus der durch Oxydation von **13** gebildeten Säure **21**:

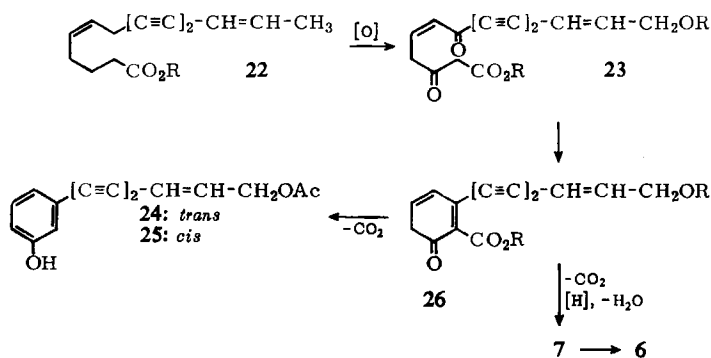


Aus dem verbleibenden Gemisch polarer Verbindungen lassen sich der Alkohol **13** und das Phenol **24**<sup>10)</sup> isolieren. Wie man im NMR-Spektrum von **24** erkennt, enthält dieses offenbar auch das *cis*-Isomere **25** [*trans*: -CH<sub>2</sub>OAc dd 5.43  $\tau$  ( $J = 5.5 + 1.5$  Hz); *cis*: -CH<sub>2</sub>OAc dd 5.22  $\tau$  ( $J = 6.5 + 1.5$  Hz)].

<sup>9)</sup> F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **97**, 1193 (1964).

<sup>10)</sup> F. Bohlmann und H. Bornowski, Chem. Ber. **99**, 1223 (1966).

Es ist anzunehmen, daß 7 wie das Phenylheptatriin<sup>11)</sup> aus einer offenkettigen Verbindung gebildet wird. Wenn man nachstehendes Schema annimmt, könnte die Biogenese sowohl von 24/25 als auch von 7 bzw. 6 wie folgt ablaufen:



Damit sind alle bisher aufgeklärten Inhaltsstoffe der Gattung *Carlina* biogenetisch recht eng verwandt. Bemerkenswert ist das Fehlen des En-tetrain-ens 1 und seiner Folgeprodukte, die somit charakteristisch sind für den Tribus *Cynareae*, an ihre Stelle treten bei *Carlina* das *cis.cis*-Dien-triin-en-System und seine Umwandlungsprodukte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard gemessen. Für die Massenspektren benutzte man das MS 9-Gerät der Firma AEI. Für die Säulenchromatographie verwandte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie  $\text{SiO}_2$  (HF 254). Als Elutionsmittel dienten Petroläther/Äther-Gemische. Alle Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte.

*Isolierung der Polyine aus den Wurzeln von Carlina vulgaris L.:* 1.35 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit je 2.5 l Äther/Petroläther (1:2) und chromatographierte den eingedampften Extrakt zunächst grob an 250 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden. Die einzelnen Fraktionen wurden anschließend durch Rechromatographie und Dünnschichtchromatographie weiter aufgetrennt. Die 12, 15 und 16 enthaltende Fraktion (Äther/Petroläther 1:20) reduzierte man in Methanol mit Natriumboratan und trennte die Reduktionsprodukte durch Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1:2 als Laufmittel). Neben 12 erhielt man 13 und 14, die getrennt mit  $\text{MnO}_2$  in Äther zurückoxydiert wurden (20 Min., 20°). Man erhielt schließlich in der Reihenfolge der Polarität 2 mg 9, 175 mg 10, 2 mg 11, 25 mg 15, 50 mg 16, 150 mg 12, 50 mg 18, 5 mg 20, 25 mg 13, 3 mg 24 und ca. 2 mg 25.

2-[*cis.cis*-Nonadien-(6.8)-diin-(2.4)-yliden]-2.5-dihydro-furan (10): Gelbes Öl, Sdp.<sub>0.01</sub> 120° (teilweise Zers.).

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (382), 358, (340), 300, 285, (270), (257), 249, 240 m $\mu$  ( $\epsilon = 18\,500, 25\,300, 23\,300, 16\,500, 15\,600, 15\,600, 20\,600, 23\,200, 22\,400$ ).

<sup>11)</sup> F. Bohlmann und R. Jente, unveröffentlicht.

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200, 2130;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-$  1630;  $\text{>C}=\text{C}<$  1575;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1830, 992, 925/cm.

Massenspektrum: 183 (14.4%, ber. 14.2%), 182 (100%), 181 (14.6%), 153 (71%), 152 (52%), 114 (65%).


$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$  (182.2) Ber. C 85.70 H 5.53 Gef. C 85.55 H 5.81

5 mg **10** hydrierte man in Äther mit Palladium/ $\text{BaSO}_4$ . Das Hydrierungsprodukt war gaschromatographisch identisch mit *2-Nonyl-tetrahydrofuran* (Perkin-Elmer F 7, Carbowachs 20 M, 160°,  $\text{H}_2$ ).

25 mg **10** in 10 ccm Methanol versetzte man mit 2.5 ccm 2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach 10 Min. gab man Wasser zu und nahm in Äther auf. Nach Chromatographie (Petroläther/1% Äther) erhielt man 20 mg **11**, farbloses Öl, Sdp.<sub>0.01</sub> 100°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$  Ber. 182.073 Gef. 182.073 (massenspektroskopisch)

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  304.5, 288, (272), 232.5, 222.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 17800, 21800, 16000, 31000, 25500$ ).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2250, 2200;  3130, 1512, 1086, 895;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1840, 925/cm.

10 mg **10** wurden auf einer Dünnschichtplatte aufgetragen und mit Petroläther/Äther (20:1) entwickelt. Neben **10** erhielt man 2 mg des polareren *trans*-Isomeren, farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (387), (378), 359, (340), 300, 284, 271, (257), 248, 239 m $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200, 2165, 2140;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-$  1630;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1830, 925/cm.

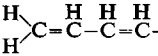
NMR: Enolätherproton m 5.44  $\tau$ .

*Synthese von trans-10 und 11*: 150 mg **12** löste man in 10 ccm Methanol und erwärmte mit 200 mg *KOH* in 3 ccm Wasser 5 Min. auf 65°. Das Reaktionsprodukt chromatographierte man an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Petroläther eluierte man 20 mg **11** und mit Petroläther/Äther (30:1) 50 mg *trans-10*, identisch nach UV-, IR- und NMR-Spektrum mit dem Isomerisierungsprodukt von **10**.

*cis.cis-Tridecatrien-(2.10.12)-triin-(4.6.8)-ol-(1)* (**13**): Gelbliches Öl.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  367, 353, 342.5, 329, 319.5, 308, 299, 288, 272.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 19500, 9100, 27100, 12200, 20000, 10700, 12600, 39200, 41100$ ).

IR:  $-\text{OH}$  3625;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2195;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1840, 925/cm.

NMR:  $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  dt 4.51  $\tau$  (1) ( $J = 11$  und 1 Hz), dt 3.73  $\tau$  (1) ( $J = 11$  und 6 Hz), dd 5.66  $\tau$  (2) ( $J = 6$  und 1.1 Hz), s 6.93  $\tau$  (1);  dm 4.60  $\tau$  (1) ( $J = 15$  Hz), dm 4.65  $\tau$  (1) ( $J = 10$  Hz), ddd 3.20  $\tau$  (1) ( $J = 15, 10, 10$  Hz), dd 3.46  $\tau$  (1) ( $J = 11, 11$  Hz), dm 4.51  $\tau$  (1) ( $J = 11$  Hz).

*trans.cis-Tridecatrien-(2.10.12)-triin-(4.6.8)-ol-(1)* (**14**): Gelbliches Öl.

IR:  $-\text{OH}$  3620;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  960;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1840, 925/cm.

NMR:  $-\text{CH}_2\text{OH}$  dd 5.91  $\tau$  (2) ( $J = 5$  und 2 Hz), s 7.1  $\tau$  (1); olef. H m 3–4.8  $\tau$  (7).

*cis.cis-Tridecatrien-(2.10.12)-triin-(4.6.8)-al-(1)* (**15**): Gelbes Öl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$  Ber. 180.0575 Gef. 180.0572 (massenspektroskopisch)

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  387, 359.5, 334.5, 305.5, 290, 271.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 14200, 19200, 16800, 34500, 36600, 36200$ ).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2162, 2100; *cis*- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$  2740, 1695, 1580, 1125;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  3100, 1840, 929/cm.

NMR:  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$  d 3.35  $\tau$  (1) ( $J = 11$  Hz), dd 3.61  $\tau$  (1) ( $J = 11$  und 7.5 Hz), d  $-0.07$   $\tau$  (1) ( $J = 7.5$  Hz);  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  m 4.4–4.8  $\tau$  (2), dddd 3.12  $\tau$  (1) ( $J = 16, 11, 10, 0.7$  Hz); dd 3.59  $\tau$  (1) ( $J = 11, 10$  Hz); d 4.57  $\tau$  (1) ( $J = 11$  Hz).

*trans-cis*(?)-Tridecatrien-(2.10.12)-triin-(4.6.8)-al-(1) (**16**): Gelbes Öl.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  387, 359, 334, 305, 290, 271  $\mu\text{m}$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2165, 2100;  $-\text{CHO}$  2740, 1695;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1840, 925/cm.

NMR:  $-\text{CHO}$  d 0.45  $\tau$  (1) ( $J = 5$  Hz), olef. H m 3–4.8  $\tau$  (7).

„all“-*trans*-Tridecatetraen-(2.8.10.12)-diin-(4.6)-ol-(1) (**19**): 50 mg **18** in 5 ccm Methanol verseifte man mit 100 mg KOH in 1 ccm Wasser 5 Min. bei 50°. Aus Äther/Petroläther erhielt man 30 mg farblose Blättchen, Schmp. 86°.


$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$  Ber. 184.0888 Gef. 184.0883 (massenspektroskopisch)

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  355.5, 329.5, 313, (296), 274, 262.5  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon = 40000, 50900, 35300, 19300, 24100, 27500$ ).

IR:  $-\text{OH}$  3620;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2203, 2155;  $\text{>C}=\text{C}<$  1610;  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-[\text{CH}=\text{CH}]_2-$  1007, 920; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  970/cm.

4-[Nonadien-(6.8)-diin-(2.4)-yliden]-butenolid (**20**): Gelbe Kristalle, Zers.-P. 85–90°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (381), 359, (346)  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon = 19300, 24500, 22700$ ).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200;  1870, 1800, 1110, 1075, 885;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  930/cm.

Massenspektrum: 197 (9.4%), 196 (55%), 168 (52.8%), 114 (100%), 82 (43%).

*cis*-7-[*m*-Hydroxy-phenyl]-hepten-(2)-diin-(4.6)-ol-(1)-acetat (**25**): Nicht völlig rein erhaltenes farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  316, 298, 280, 263, 252  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon = 12300, 14100, 10000, 7000, 20300$ ).

IR:  $-\text{OH}$  3600;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200;  $-\text{OAc}$  1750, 1240; Aromat 1600, 1585/cm.

NMR: arom. H m 2.9  $\tau$  (4);  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$  dt 4.27  $\tau$  (1) ( $J = 11$  und 1.5 Hz), dt 3.84  $\tau$  (1) ( $J = 11$  und 6.5 Hz), dd 5.22  $\tau$  (2) ( $J = 6.5$  und 1.5 Hz), s 7.93  $\tau$  (3);  $-\text{OH}$  s (breit) 4.75  $\tau$  (1).

Isolierung der Polyine aus weiteren *Carlina*-Arten: Der Extrakt aus 375 g Wurzeln von *Carlina racemosa* ergab 20 mg **10**, 5 mg **15**, 40 mg **12** und 5 mg **18**.

Aus 310 g Wurzeln von *Carlina acanthifolia* erhielt man 5 mg **10** und 3 mg **13**. 450 g Wurzeln von *Carlina salicifolia* Cav. lieferten 600 mg **6**, 5 mg **10**, 5 mg **15**, 10 mg **12** und 10 mg **18**.

Aus 800 g Wurzeln von *Carlina acaulis* L. isolierte man 800 mg **6**, 30 mg **10**, 10 mg **15**, 20 mg **12**, 20 mg **18** und 20 mg **13**.