

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, CXXVIII¹⁾

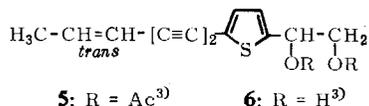
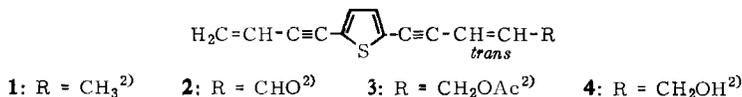
Isolierung der Acetylenverbindungen aus *Saussurea pectinata* Bunge

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

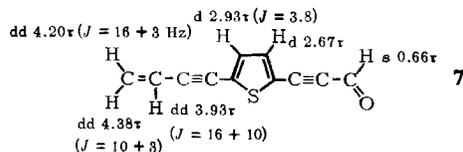
(Eingegangen am 9. Januar 1967)

Aus den Wurzeln einer *Saussurea*-Art werden zehn Thiophenacetylenverbindungen isoliert. Die Strukturen der bisher unbekanntenen Substanzen werden geklärt. Die oberirdischen Teile enthalten nur eine Acetylenverbindung, daneben jedoch mehrere biogenetisch interessante Tetraene.

Die zum Tribus *Cynareae* gehörende Gattung *Saussurea* ist noch nicht genauer auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Wir haben daher *Saussurea pectinata* Bunge angebaut und die hier vorkommenden Acetylenverbindungen isoliert. Die Wurzeln enthalten als Hauptinhaltsstoff das bereits bekannte Thiophenderivat **1**²⁾. Daneben findet man die von **1** abgeleiteten Derivate **2**, **3** und **4** sowie **5** und **6**.



Bei der Reinigung von **2** isoliert man nach mehrfacher Rechromatographie einen weiteren Aldehyd, dessen UV-Maximum bei 339 m μ vermuten läßt, daß er eine Doppelbindung weniger enthält als **2**. Das IR-Spektrum zeigt eine intensive Acetylenbande bei 2197/cm, so daß anzunehmen ist, daß die Aldehydgruppe neben einer Dreifachbindung steht. Das NMR-Spektrum ist nur vereinbar mit der Struktur **7**:



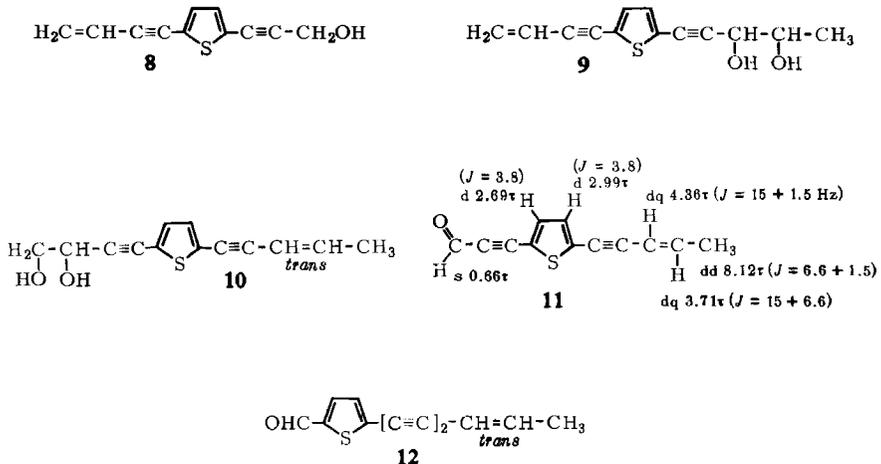
¹⁾ CXXVII. Mittel.: F. Bohlmann und K.-M. Rode, Chem. Ber. 100, 1507 (1967).

²⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. 97, 2125 (1964).

³⁾ F. Bohlmann und E. Waldau, Chem. Ber. 100, 1206 (1967).

Neben **4** isoliert man auch einen Alkohol mit kürzerwelligem UV-Maximum (316 $m\mu$). Die Mangandioxid-Oxydation dieses Alkohols ergibt den Aldehyd **7**, so daß auch **8** natürlich vorkommt.

Die polarsten Anteile des Wurzelextraktes enthalten ein nicht trennbares Gemisch mehrerer Diole. Die Perjodat-Spaltung liefert die Aldehyde **7** und **12**³⁾ sowie einen weiteren, dessen NMR-Spektrum nur mit der Struktur **11** vereinbar ist. Die Aldehyde dürften aus den Diolen **6**, **9** und **10** entstanden sein, wenn man bedenkt, daß **1** als biogenetische Vorstufe als wahrscheinlich anzunehmen ist.

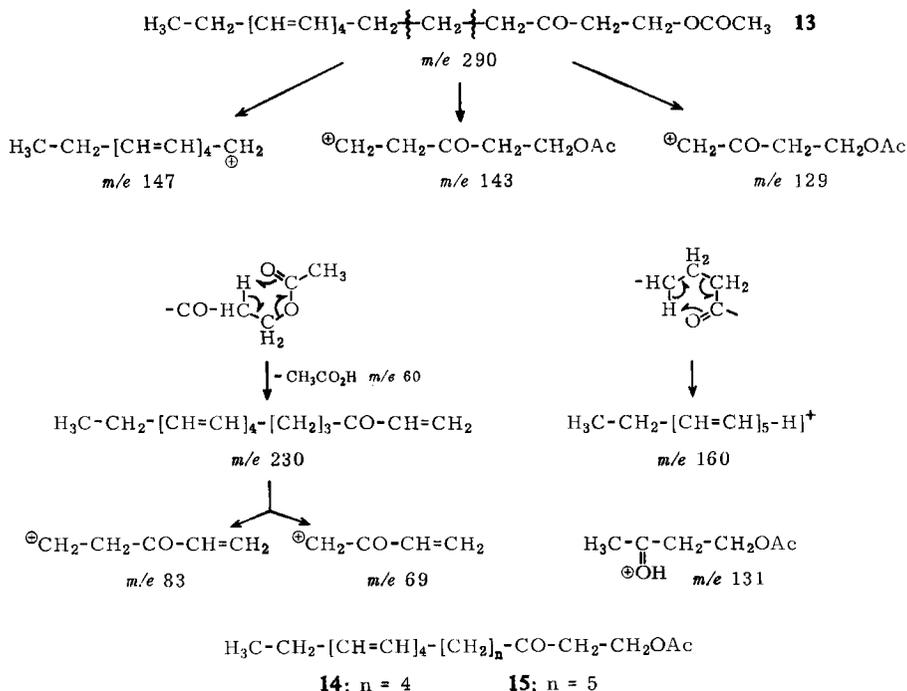


Demnach enthalten die Wurzeln von *Saussurea pectinata* Bunge zahlreiche biogenetisch eng mit **1** verwandte Thiophenderivate. Die **5** und **6** zugrunde liegende Vinylverbindung ist bisher noch nicht isoliert worden. Bemerkenswert sind die C₁₁-Verbindungen **7** und **8**. Offensichtlich handelt es sich um Abbauprodukte von **1** bzw. **9**. Derartige Substanzen haben wir bisher nur selten beobachtet.

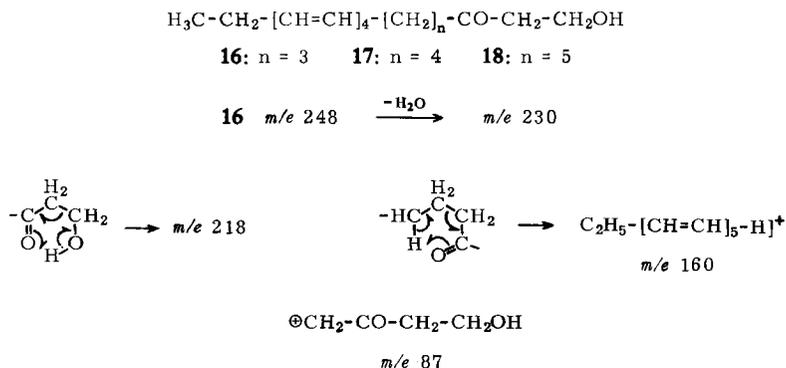
Die oberirdischen Teile von *Saussurea pectinata* Bunge enthalten nur geringe Mengen an **1**, daneben jedoch mehrere Verbindungen mit dem typischen UV-Spektrum eines Tetraens. Die unpolaren Anteile lassen nach dem IR-Spektrum auf Ketoacetate schließen (1750, 1730/cm). Das NMR-Spektrum bestätigt diese Annahme [—CH₂—COCH₂CH₂OCOCH₃ $t \ 7.63 \tau$ (2) ($J = 6 \text{ Hz}$), $t \ 7.40 \tau$ (2) ($J = 6.5$), $t \ 5.79 \tau$ (2) ($J = 6.5$), $s \ 8.06 \tau$ (3)]. Außerdem erkennt man das Vorliegen einer Äthyl-Endgruppe [$t \ 9.00 \tau$ (3) ($J = 7$), $m \ 7.85 \tau$ (2)]. Die olefinischen Signale bilden erwartungsgemäß ein nicht interpretierbares Multiplett bei 3—3.7 τ (8). Das Multiplett bei 8.7 τ gibt kein klares Integral, so daß die Kettenlänge unsicher ist. Die erhaltenen Kristalle zeigen einen sehr unscharfen Schmelzpunkt. Das Massenspektrum läßt erkennen, daß ein Gemisch der homologen Ketoacetate **13**, **14** und **15** vorliegt. Alle Fragmente erscheinen entsprechend dreimal nach dem für **13** angegebenen Schema.

Für **14** und **15** beobachtet man die entsprechenden Fragmente, allerdings sind die dem Peak m/e 160 entsprechenden Peaks bei m/e 174 bzw. 188 kleiner, da bei **13** die

MacLafferty-Umlagerung durch die Bildung des konjugierten Pentaens besonders begünstigt ist. Eine Trennung der homologen Ketoacetate war nicht möglich.



Aus den polaren Fraktionen isoliert man Kristalle, deren IR-Spektrum das Vorliegen eines Ketoalkohols vermuten läßt (3610 und 1730/cm). Das NMR-Spektrum entspricht weitgehend dem der Ketoacetate. Die Gruppierung $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ergibt Triplets bei 7.63 τ (2) und 7.48 τ (2) ($J = 6$ Hz), ein Multiplett bei 6.28 τ (2) und ein Singulett bei 6.4 τ (1). Das Massenspektrum zeigt wiederum, daß ein Gemisch der Alkohole **16**, **17** und **18** vorliegt. Das Schema der Fragmentierung sei am Beispiel von **16** gezeigt.



Für **17** und **18** findet man die entsprechenden Fragmente. Wiederum ist eine Auftrennung des Gemisches nicht gelungen.

Das Vorkommen von **13**–**18** ist biogenetisch interessant, da es sich offensichtlich um Zwischenprodukte beim oxydativen Abbau von C₁₈- bzw. C₁₇-Ketten handelt. Ein entsprechendes C₁₈-Ketoacetat (**19**) haben wir vor einiger Zeit aus *Cosmos*-Arten isoliert⁴⁾ und aus *Centaurea*-Arten wurden Verbindungen gewonnen, bei denen es sich um Tetraen-aldehyde mit C₁₅- und C₁₆-Kette (**20** und **21**) handelt⁵⁾, die durch weiteren Abbau aus **17** und **18** entstanden sein dürften (vgl. l. c.⁵⁾).



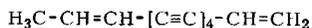
19



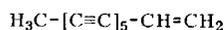
20: n = 4

21: n = 5

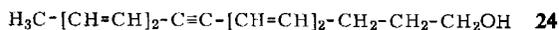
Die Untersuchung der Wurzelextrakte von 5 weiteren *Saussurea*-Arten zeigt, daß *Saussurea pectinata* offenbar eine Sonderstellung einnimmt, da die anderen Arten praktisch nur das für den Tribus *Cynareae* charakteristische En-tetrain-en **22**, das Vorstufe für **1** ist, neben Spuren des Pentain-ens **23** enthalten. Lediglich *Saussurea alpina* enthält außerdem noch den Alkohol **24**, der evtl. in einer gewissen biogenetischen Beziehung zu den Tetraenen **13**–**18** steht.



22



23



Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *ERP-Sondervermögen* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl₄ im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard gemessen. Die Massenspektren, im MS 9 aufgenommen, verdanken wir Herrn Dr. D. Schumann. Für die Chromatographie verwandte man Al₂O₃ (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie SiO₂ HF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther-Gemische.

Isolierung der Polyine aus den Wurzeln von Saussurea pectinata Bunge: 750 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al₂O₃. Die einzelnen Fraktionen reinigte man durch Rechromatographie und Dünnschichtchromatographie. Man isolierte schließlich 600 mg **1**, 50 mg **2**, 12 mg **3**, 2 mg **7**, 2 mg **4**, 2 mg **8**, 17 mg **5** und als Gemisch ca. 5 mg **6**, 3 mg **9** und 3 mg **10**.

UV: λ_{max} (333), 315 mμ.

IR: –OH 3400; –C≡C– 2210/cm.

⁴⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. **99**, 142 (1966).

⁵⁾ F. Bohlmann, K.-M. Rode und C. Zdero, Chem. Ber. **99**, 3544 (1966).

⁶⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Fortschr. chem. Forsch. **4**, 138 (1962).

⁷⁾ F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **98**, 872 (1965).

Dieses Gemisch löste man in 2 ccm Dioxan und versetzte mit 50 mg *Perjodsäure* in 1 ccm Wasser. Nach 30 Min. Stehenlassen bei 20° goß man in Wasser, nahm in Äther auf und trennte den Eindampfrückstand durch Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1 : 10). Man erhielt ca. 2 mg **7**, 2 mg **11** und 3 mg **12**.

Isolierung der Inhaltsstoffe der oberirdischen Teile von Saussurea pectinata Bunge: 700 g frisch zerkleinerte Blätter und Stengel extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt. Nach Rechromatographie und Dünnschichtchromatographie erhielt man ca. 3 mg **1**, 30 mg eines Gemisches von **13**–**15** und 35 mg **16**–**18**.

3-[5-(Buten-(3)-in-(1)-yl)-thienyl-(2)]-propinal (7): Gelbliches, nicht völlig rein erhaltenes Öl.

UV: λ_{\max} (361.5), 339 m μ .

IR: –CHO 2740, 1667; –C \equiv C– 2197; –CH=CH₂ 1625, 945/cm.

2 mg **8** in 5 ccm Äther rührte man 1 Stde. mit 50 mg *Mangandioxid*. Nach Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1 : 10) erhielt man 1 mg **7**.

3-[5-(Buten-(3)-in-(1)-yl)-thienyl-(2)]-propinol-(1) (8): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl.

UV: λ_{\max} (333), 316 m μ .

IR: –OH 3600; –C \equiv C– 2200/cm.

3-[5-(Penten-(3)-in-(1)-yl)-thienyl-(2)]-propinal (11): Gelbliches, nicht völlig rein erhaltenes Öl.

UV: λ_{\max} (360), 347 m μ .

IR: –CHO 2740, 1670; –C \equiv C– 2195; *tr*-CH=CH– 950/cm.

Ketoacetate 13–15: Farblose Kristalle, Schmp. 55° (unscharf). Nach dem Massenspektrum Mengenverhältnis ca. 4 : 5 : 1.

UV: λ_{\max} 317, 302, 289, 278 m μ (ϵ = 67000, 74400, 49200, 24900).

IR: –OAc 1750, 1250; >C=O 1730; –[CH=CH]₄– 3030, 1000/cm.

Ketoalkohole 16–18: Farblose Kristalle, Schmp. 39° (unscharf). Nach dem Massenspektrum Mengenverhältnis ca. 5 : 5 : 1.

UV: λ_{\max} 317, 302, 289, 278 m μ (ϵ = 68500, 76200, 49800, 25400) (ber. nach den massenspektroskopisch ermittelten Molverhältnissen).

IR: –OH 3610; >C=O 1730; –[CH=CH]₄– 3030, 1000/cm.

Weitere untersuchte Arten

	g Wurzeln	Inhaltsstoffe
<i>Saussurea alpina</i>	85	Spur 23 , 3 mg 22 , 1 mg 24
<i>S. albescens</i> Hook f. et Thom.	210	Spur 23 , 1 mg 22
<i>S. japonica</i> DC	170	Spur 23 , 3 mg 22
<i>S. discolor</i> DC	380	Spur 23 , 5 mg 22
<i>S. candicans</i>	390	Spur 23 , 6 mg 22

Die oberirdischen Teile enthielten nur Spuren von **22**, lediglich aus *Saussurea alpina* isolierte man neben 1 mg **22**, 2 mg **24** und 2 mg des entsprechenden Acetats.