

Ferdinand Bohlmann, Käthe-Marie Rode und Eckart Waldau

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

## Über die ersten pflanzlichen Polyinyglykoside

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 9. Januar 1967)

■

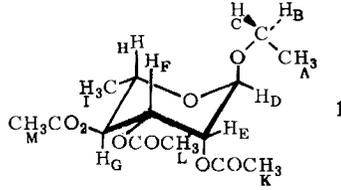
Aus den Wurzeln verschiedener Vertreter des Tribus *Cynareae* werden mehrere sehr polare Polyine isoliert und deren Strukturen geklärt. In allen Fällen handelt es sich um C<sub>17</sub>-Alkohole, die mit L-Rhamnose bzw. ihren Acetaten glykosidisch verknüpft sind (8, 9). Auch das Aglykon kommt in kleiner Menge natürlich vor. Die oberirdischen Teile von *Serratula gmelini* Ldb. enthalten ein Gemisch von C<sub>15</sub>—C<sub>18</sub>-Aldehyden (neu 23 und 25) mit verschiedenen chromophoren Systemen, die die nahe Verwandtschaft mit der Gattung *Centaurea* erkennen lassen.

■

Bei der Untersuchung von Wurzelextrakten von *Serratula gmelini* Ldb. sowie einiger *Jurinea*-Arten haben wir mehrere sehr polare Polyine isoliert, deren Reindarstellung erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Die UV-Spektren lassen erkennen, daß es sich jeweils um Gemische von En-diin-enen und Diin-enen mit verschiedenen funktionellen Gruppen handeln muß. Die polarsten Verbindungen sind bei der Säulenchromatographie an Aluminiumoxid erst mit Äther/Methanol zu eluieren. Diese Tatsache und die intensive OH-Schwingung im IR-Spektrum lassen vermuten, daß es sich um Triole handelt. Das IR-Spektrum zeigt weiterhin die Anwesenheit einer Vinylgruppe (1850, 1645, 925/cm) sowie einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung (960/cm). Mit Mangandioxid erfolgt keine Oxydation. Ebenso erhält man mit Perjodsäure keine Spaltprodukte, so daß angenommen werden muß, daß kompliziertere funktionelle Gruppen vorliegen. Das NMR-Spektrum ist zunächst sehr schwer zu interpretieren. Der Bereich zwischen 5.5 und 7  $\tau$  ist ein Multiplett, so daß keine Rückschlüsse auf die Art der Sauerstofffunktionen möglich sind. Klarere NMR-Spektren liefern die mit Aceton und *p*-Toluolsulfonsäure erhältlichen Acetonide und besonders die Triacetate. Das Massenspektrum der Acetonide, die durch mehrfache Dünnschichtchromatographie trennbar sind, ergibt bei Hochauflösung die Summenformeln C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub> und C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>. Weiterhin sind mehrere charakteristische Fragmente zu erkennen, die nur mit dem Vorhandensein eines Glykosidrestes vereinbar sind, dessen Summenformel als Acetonid C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub> sein muß. Demnach sollten Desoxyzuckerderivate vorliegen. Bei Versuchen zur Glykosid-Spaltung unter den üblichen Bedingungen erfolgt jedoch keine Reaktion. Erst durch Alkohololyse in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure erhält man ein Gemisch der Polyinalkohole und -äthyläther sowie ein Äthylglykosid, dessen Struktur nach Überführung in das Triacetat geklärt werden konnte. Das NMR-Spektrum ist nur vereinbar mit dem Äthylglykosid der Rhamnose (1), die nach den Drehwerten er-

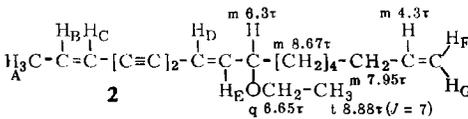
<sup>1)</sup> CXXVIII. Mittelteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 100, 1910 (1967), vorstehend.

wartungsgemäß der L-Reihe angehört. Die Äthylgruppe macht jedoch das NMR-Spektrum sehr kompliziert, da ähnlich wie bei Diäthylacetalen die  $\text{CH}_2$ -Gruppe vier Quartetts liefert. Die gefundenen Signale sind nur wie folgt zuzuordnen:

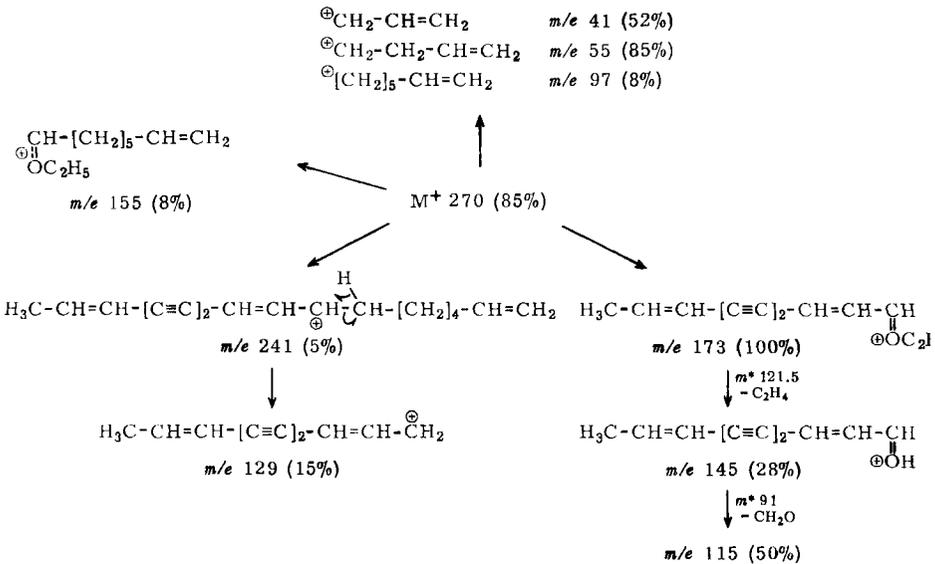


$\text{H}_A$	t 8.72 $\tau$ ( $J = 6.8$ Hz)	$\text{H}_G$	dd 5.15 $\tau$ ( $J_{FG} = 9.5$ ; $J_{GH} = 9.5$ )
$\text{H}_B$	} dq 6.49 $\tau$ ( $J = 13 + 6.8$ )	$\text{H}_H$	dq 6.15 $\tau$ ( $J_{GH} = 9.5$ ; $J_{HI} = 6.4$ )
$\text{H}_C$		} dq 6.27 $\tau$ ( $J = 9.2 + 6.8$ )	$\text{H}_I$
$\text{H}_D$	d 5.39 $\tau$ ( $J_{DE} = 1.7$ )	$\text{H}_K$	s 7.89 $\tau$
$\text{H}_E$	dd 4.96 $\tau$ ( $J_{DE} = 1.7$ ; $J_{EF} = 3.3$ )	$\text{H}_L$	s 8.03 $\tau$
$\text{H}_F$	dd 4.85 $\tau$ ( $J_{EF} = 3.3$ ; $J_{FG} = 9.5$ )	$\text{H}_M$	s 8.08 $\tau$

Durch Synthese von **1** aus L-Rhamnose ließ sich die Struktur und die Konfiguration des Zuckerrestes endgültig sichern. Das Massenspektrum und das NMR-Spektrum der bei der Spaltung erhaltenen Äthyläther ist nur vereinbar mit den Strukturen **2** bzw. **3**:



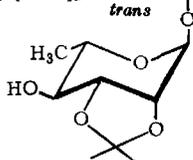
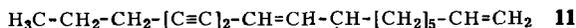
$\text{H}_A$	dd 8.09 $\tau$ ( $J = 6.5 + 1.5$ Hz)
$\text{H}_B$	dq 3.84 $\tau$ ( $J = 11 + 6.5$ )
$\text{H}_C$	dq 4.45 $\tau$ ( $J = 11 + 1.5$ )
$\text{H}_D$	d 4.27 $\tau$ ( $J = 15$ )
$\text{H}_E$	dd 3.90 $\tau$ ( $J = 15 + 6$ )
$\text{H}_F$	dm 5.14 $\tau$ ( $J = 10$ )
$\text{H}_G$	dm 5.09 $\tau$ ( $J = 17$ )



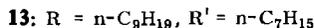
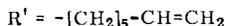
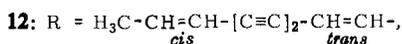
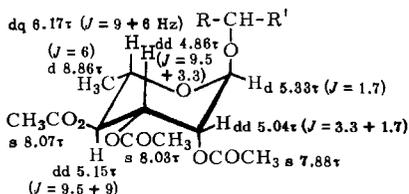




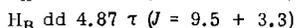
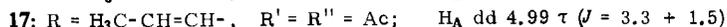
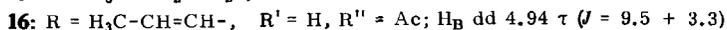
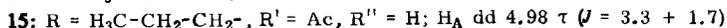
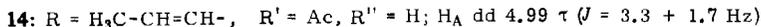
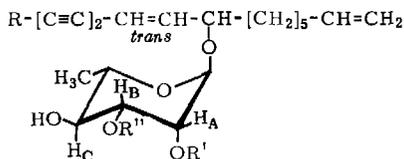
Das Massenspektrum des hydrierten Acetonids zeigt deutliche Intensitätsunterschiede der Fragmente im Vergleich zu dem von **10**. Vor allem fehlen  $m/e$  203 und  $m/e$  145, offenbar bedingt durch den Übergang einer Allylätherbindung in eine normale Ätherbindung an der Glykosid-Verknüpfungsstelle. Auffällig sind auch die Intensitätsunterschiede in den Massenspektren von **10** und **11**. Letzteres gibt ebenso wie **9** einen deutlich kleineren Molpeak. Die übrigen Fragmente sind völlig analog denen von **10**.



Daß in den natürlichen Rhamnosiden die gleichen Konfigurationen vorliegen wie in **1**, ist am klarsten aus dem NMR-Spektrum von **13**, dem Hydrierungsprodukt von **12**, zu entnehmen:

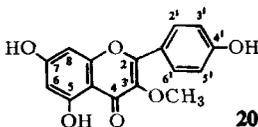
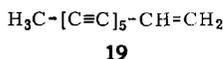
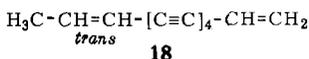


Neben den Triolen **8** und **9** isoliert man auch Mono- und Diacetate. Die NMR-Spektren zeigen, daß die Verbindungen **14**, **15**, **16** und **17** vorliegen:

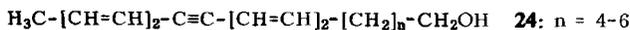
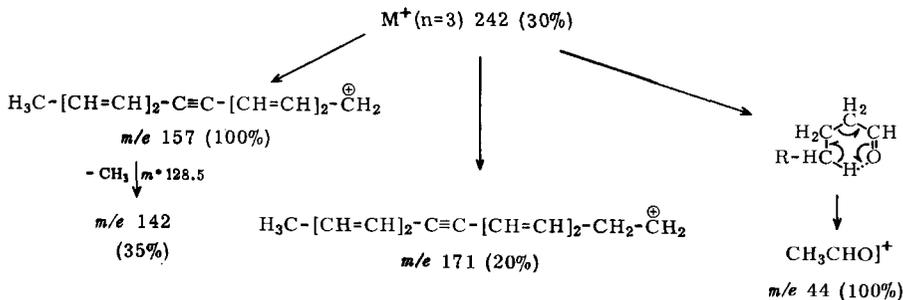
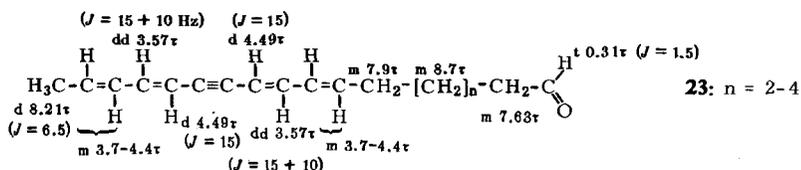
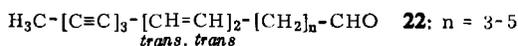


Die Stellung der *O*-Acetat-Gruppen ist am besten aus den NMR-Spektren der hydrierten Acetate zu entnehmen. Durch Acetylierung erhält man in allen Fällen das Triacetat, das mit dem aus dem Triol identisch ist. Das *O*-Acetat **14** gibt ebenfalls ein kristallisiertes Bis-*p*-nitrobenzoat.

Die Wurzeln von *Serratula gmelini* enthalten außerdem noch die in diesem Tribus weitverbreiteten Kohlenwasserstoffe **18**<sup>4)</sup> und **19**<sup>4)</sup> sowie größere Mengen des Flavons **20**, das bisher nur als Glykosid isoliert worden war<sup>5)</sup>.



Einige weitere untersuchte *Serratula*-Arten enthalten nur kleine Mengen **18** sowie **20**, das offenbar charakteristisch für diese Gattung ist. Die Wurzeln der untersuchten *Jurinea*-Arten enthalten neben Spuren **9** die Verbindungen **8**, **14** und **17** sowie kleine Mengen an **19**, während die oberirdischen Teile nur minimale Mengen an Acetylenverbindungen enthalten.

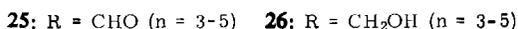
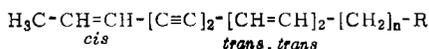


4) F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Fortschr. chem. Forsch. **4**, 138 (1962); F. Bohlmann, ebenda **6**, 65 (1966).

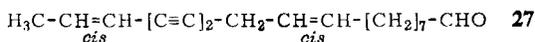
5) J. B. Harborne und E. Hall, Phytochemistry **3**, 453 (1964).

Die oberirdischen Teile von *Serratula gmelini* Ldb. ähneln in ihren Inhaltsstoffen denen der Gattung *Centaurea* L.<sup>6)</sup>, die mit der Gattung *Serratula* eng verwandt ist. Neben den auch aus mehreren *Centaurea*-Arten isolierten Aldehyden **21** und **22**<sup>6)</sup> erhält man jedoch zwei weitere Typen von Aldehyden, deren Strukturen geklärt werden konnten. Die etwas unpolare Aldehyde besitzen nach dem UV-Spektrum einen Dien-dien-Chromophor. Das IR-Spektrum zeigt neben der Aldehydgruppe die „all“-*trans*-Konfiguration der Doppelbindungen an (995/cm), während das Massenspektrum erkennen läßt, daß es sich um ein Gemisch homologer Aldehyde (**23**) mit den Kettenlängen C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub> und C<sub>18</sub> handelt, wobei der C<sub>17</sub>-Aldehyd Hauptprodukt ist. Die Boranat-Reduktion liefert die entsprechenden Alkohole **24**, die in kleiner Menge ebenfalls natürlich vorkommen. Den C<sub>16</sub>-Alkohol haben wir schon früher aus *Dahlia merckii* Lehm.<sup>7)</sup> isoliert.

Bei den Aldehyden, die etwas polarer sind als **23**, handelt es sich wiederum um ein Gemisch von Homologen (**25**). Das NMR-Signal für die CH<sub>3</sub>-Gruppe läßt erkennen, daß die Gruppierung *cis*-H<sub>3</sub>C—CH=CH—C≡C— vorliegt [dd 8.08 τ (3) (*J* = 7 und 1.5 Hz)]. Das IR-Spektrum zeigt entsprechend nur die *trans.trans*-Dien-Bande bei 995/cm und keine bei 950—960/cm. Das Massenspektrum zeigt, daß die Kettenlängen C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub> und C<sub>17</sub> sind, wobei C<sub>16</sub> das Hauptprodukt ist. Mit Boranat erhält man die Alkohole **26**, die als C<sub>15</sub>- und C<sub>16</sub>-Alkohol ebenfalls in den oberirdischen Teilen von *Serratula gmelini* Ldb. vorkommen.



Die homologen Aldehyde **23** haben wir auch aus *Centaurea dubia* Suter isoliert. Aus *Centaurea deusta* Ten. haben wir den C<sub>18</sub>-Aldehyd **27** isoliert<sup>8)</sup>, der wahrscheinlich die biogenetische Vorstufe von **25** darstellt.



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

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

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

8) F. Bohlmann und H. Mönch, unveröffentlicht.

## Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard, z. T. unter Benutzung des Varian Computers 1024, gemessen. Die Massenspektren, die wir Herrn Dr. D. Schumann verdanken, wurden im MS 9 aufgenommen. Alle Summenformeln sowie die wesentlichen Fragmente wurden bei Hochauflösung genau bestimmt und so die Elementarzusammensetzung sichergestellt. Für die Chromatographien verwandte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie  $\text{SiO}_2$  HF 254 (E. Merck AG). Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther- und Äther/Methanol-Gemische. Alle Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Die Drehwerte in  $\text{CHCl}_3$  bestimmte man im Leitz LEP 1. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Serratula gmelini Ldb.:* 1.9 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2). Der Extrakt wurde mit Petroläther ausgezogen. Der unlösliche Anteil ergab aus Aceton 2 g **20**. Der lösliche Teil wurde chromatographisch aufgetrennt. Mit Petroläther eluierte man 20 mg **18** und 3 mg **19** und mit Äther/Petroläther (1 : 3) ein Gemisch von ca. 10 mg **4** und 4 mg **5**. Mit Äther/2–20% Methanol eluierte man schließlich als Gemische ca. 200 mg **14**, **15** und **16** sowie 500 mg **8** und 400 mg **9**.

[1-(Hepten-(6)-yl)-2-trans-8-cis-decadien-(2,8)-diin-(4,6)-yl]-L-rhamnosid (**8**): Farbloses Öl.

UV<sup>9)</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  313.5, 294, 277, 261.5, 246.5, 237.5, 229 m $\mu$  ( $\epsilon = 11\,250, 14\,250, 10\,400, 6\,300, 14\,850, 18\,700, 17\,900$ ).

IR: –OH 3420; –C $\equiv$ C– 2250; –CH=CH<sub>2</sub> 1850, 1645, 925; *tr*-CH=CH– 960/cm.

$$[\alpha]_{22}^{\lambda} = \frac{578}{-57} \quad \frac{546}{-63} \quad \frac{436 \text{ m}\mu}{-75^{\circ}} \quad (c = 2.32)$$

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_5$  Ber. 388.2250 Gef. 388.2252

*Tris-p-nitrobenzoat von 8:* Gelbliche Kristalle aus Äthanol, Schmp. 68°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  314, 294, 276, (260), 247, 239, 212 m $\mu$  ( $\epsilon = 18\,500, 26\,300, 30\,500, 46\,300, 59\,500, 54\,500, 49\,500$ ).

IR: –CO<sub>2</sub>R 1740; NO<sub>2</sub> 1535/cm.

$\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_{14}$  (835.8) Ber. C 63.23 H 4.94 N 5.03 Gef. C 63.21 H 5.18 N 4.84

*Triacetat von 8 (12):* 50 mg **8** wurden in 5 ccm Acetanhydrid mit 50 mg Kaliumacetat 2 Stdn. auf 90° erwärmt. Den Eindampfrückstand chromatographierte man an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Äther/Petroläther (1 : 3) eluierte man 55 mg **12**, farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  314, 294, 277, 262 m $\mu$  ( $\epsilon = 15\,200, 18\,700, 13\,200, 8\,500$ ).

IR: –OAc 1760, 1250, 1235; *tr*-CH=CH– 960; –CH=CH<sub>2</sub> 925/cm.

NMR (Ringprotonen): H-1 d 5.36  $\tau$  ( $J = 0.6$  Hz); H-2 dd 4.95  $\tau$  ( $J = 3.3 + 0.6$ ); H-3 dd 4.87  $\tau$  ( $J = 9 + 3.3$ ); H-4 t 5.16  $\tau$  ( $J = 9$ ); H-5 dq 6.24  $\tau$  ( $J = 9 + 6$ ).

Analog erhielt man aus **14**, **16** und **17** das Triacetat **12**.

<sup>9)</sup> Aus Gemisch mit En-diin.

20 mg **12** hydrierte man in Äther mit Palladium/BaSO<sub>4</sub> und erhielt nach Dünnschichtchromatographie mit Äther/Petroläther (1 : 1) 17 mg **13**, farbloses Öl.

IR: —OAc 1760, 1250, 1235/cm.

*Acetonide 10 und 11*: 50 mg eines Gemisches von **8** und **9** wurden in 5 ccm Aceton mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen des Acetons chromatographierte man zunächst an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei **10** und **11** mit Äther/Petroläther (1 : 3) eluiert wurden, Ausb. 80%. Durch mehrfache Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1 : 3) konnten schließlich **10** und **11** weitgehend getrennt werden.

**10**: Farbloses Öl.

UV: λ<sub>max</sub> 313, 293.5, 276.5 mμ (ε = 17600, 19750, 14800).

IR: —OH 3620; —C≡C— 2260; —CH=CH<sub>2</sub> 1850, 1645, 925; *tr*-CH=CH— 960/cm.

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub> Ber. 428.2563 Gef. 428.2560

10 mg **10** hydrierte man in Äther mit Pd/BaSO<sub>4</sub>. Das ölige *Hydrierungsprodukt* zeigte im Massenspektrum folgende Fragmente: *m/e* 442 (0.1%), 427 (1%), 187 (100%), 100 (100%), 85 (20%), 59 (70%), 43 (25%).

NMR: s 5.14 τ (1); m 6.08 τ (2); m 6.45 τ (2); m 6.75 τ (2).

**11**: Farbloses Öl.

UV: λ<sub>max</sub> 283.5, 267, 252.5 mμ (ε = 14900, 16100, 12100).

IR: —OH 3620; —C≡C— 2250; —CH=CH<sub>2</sub> 1645, 920; *tr*-CH=CH— 960/cm.

Massenspektrum: Summenformel C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>, Ber. 430.2719, Gef. 430.2717 (1.6%), *m/e* 131 (7%) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—[C≡C]<sub>2</sub>—CH=CH— $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ —).

*Spaltung von 8 und 9*: 50 mg **8** und **9** wurden in 10 ccm absol. Äthanol 5 Stdn. mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure zum Sieden erhitzt. Nach Einengen versetzte man mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat, ätherte aus und isolierte aus dem Eindampfrückstand der Ätherphase durch Dünnschichtchromatographie mit Äther/Petroläther (1 : 6) 10 mg **2** und **3** sowie 5 mg **4** und **5** als Gemische. Die wäßr. Phase wurde eingedampft und der Rückstand in 5 ccm Acetanhydrid mit 50 mg Kaliumacetat 2 Stdn. auf 90° erwärmt. Den Eindampfrückstand nahm man in Benzol auf und chromatographierte an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mit Äther/Petroläther (1 : 3) eluierte man 30 mg **1**.

2.3.4-Tri-*O*-acetyl-äthyl-*L*-rhamnosid (**1**): Farbloses Öl.

IR: —OAc 1760, 1250, 1235; —CH<sub>3</sub> 1380; — $\overset{|}{\text{C}}$ —O— 1105, 1070/cm.

Identisch nach IR- und NMR-Spektrum mit dem aus authent. Rhamnose erhaltenen Derivat.

$$[\alpha]_{22}^{\lambda} = \frac{578}{-40} \quad \frac{546}{-45} \quad \frac{436}{-75} \quad \frac{405 \text{ m}\mu}{-89^{\circ}} \quad (c = 3.03)$$

Äthyläther von 9-*trans*-15-*cis*-Heptadecatrien-(1.9.15)-diin-(11.13)-ol-(8) (**2**): Farbloses Öl.

UV<sup>9</sup>): λ<sub>max</sub> 313, 293.5, 277 mμ (ε = 11500, 14600, 10600).

IR: —C≡C— 2220; *tr*-CH=CH— 960; —CH=CH<sub>2</sub> 925/cm.

Äthyläther von 9-*trans*-Heptadecadien-(1.9)-diin-(11.13)-ol-(8) (**3**): Nicht rein erhaltenes Öl.

UV: λ<sub>max</sub> 283, 267, 252 mμ.

Massenspektrum: *m/e* 272 (85%), 243 (4%), 175 (100%), 147 (25%).

9-*trans*-15-*cis*-Heptadecatrien-(1.9.15)-diin-(11.13)-ol-(8) (4): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl.

UV<sup>9)</sup>:  $\lambda_{\max}$  313, 294, 277 m $\mu$  ( $\epsilon = 12000, 14900, 10800$ ).

IR: —OH 3620; —C $\equiv$ C— 2230; *tr*-CH=CH— 960; —CH=CH<sub>2</sub> 925/cm.

5 mg 4 wurden in 10 ccm Äther 1 Stde. mit 100 mg Mangandioxid gerührt. Nach Chromatographie (Petroläther/2% Äther) erhielt man 3 mg 9-*trans*-15-*cis*-Heptadecatrien-(1.9.15)-diin-(11.13)-on-(8) (6), gelbliches Öl.

UV: 334, 316, (300), 262, 249 m $\mu$  ( $\epsilon = 11200, 13500, 12300, 18000, 19400$ ).

IR: —C $\equiv$ C— 2205, 2240; —CH=CH—CO— 1700, 1595, 970; —CH=CH<sub>2</sub> 920/cm.

NMR: *cis*-H<sub>3</sub>C—CH=CH—[C $\equiv$ C]<sub>2</sub>— dd 8.09  $\tau$  (3) ( $J = 7$  und 1.5 Hz), dq 3.83  $\tau$  (1) ( $J = 11$  und 7), dq 4.43  $\tau$  (1) ( $J = 11$  und 1.5); —CH=CH—CO—CH<sub>2</sub>— ABq 3.42  $\tau$  (2) ( $J = 15$ ), t 7.27  $\tau$  (2) ( $J = 6.5$ ); —[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub> m 8.6  $\tau$  (6), m 7.9  $\tau$  (2), m 4.25  $\tau$  (1), dm 5.12  $\tau$  (1) ( $J = 10$ ), dm 5.08  $\tau$  (1) ( $J = 17$ ).

Analog wurden 4 mg des Gemisches von 4 und 5 mit 100 mg Mangandioxid oxydiert. Man erhielt 3 mg eines Gemisches von 6 und 7, das nicht trennbar war. UV:  $\lambda_{\max}$  334, 311, 295 m $\mu$ . Dünnschichtchromatographisch gleicher  $R_F$ -Wert wie der von 6. Auch das IR-Spektrum stimmte praktisch mit dem von 6 überein.

[1-(Hepten-(6)-yl)-2-*trans*-8-*cis*-decadien-(2.8)-diin-(4.6)-yl]-2-O-acetyl-L-rhamnosid (14): Farbloses Öl.

UV<sup>9)</sup>:  $\lambda_{\max}$  313, 294, 277 m $\mu$  ( $\epsilon = 12100, 15000, 10800$ ).

IR: —OH 3450; —C $\equiv$ C— 2230; —OAc 1750, 1250; *tr*-CH=CH— 960; —CH=CH<sub>2</sub> 925/cm.

10 mg 14 hydrierte man in Äther mit Pd/BaSO<sub>4</sub> (5-proz.). Das Hydrierungsprodukt zeigte im NMR-Spektrum für die H-Atome des Rhamnoseresates an C-1 d 5.16  $\tau$  (1) ( $J = 1.5$  Hz) und an C-2 dd 4.99  $\tau$  ( $J = 3.3$  und 1.5).

3.4-Bis-*p*-nitrobenzoat von 14: Schmp. 55° (aus Äthanol).

UV:  $\lambda_{\max}$  314.5, 294.4, 276.5, 260.5, 246.5, 237.5, 211.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 20400, 27600, 27200, 33900, 49200, 47200, 40500$ ).

IR: —C $\equiv$ C— 2220; —OAc 1760; —CO<sub>2</sub>R 1740; *tr*-CH=CH— 960; —CH=CH<sub>2</sub> 920/cm.

C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (684.7) Ber. C 64.28 H 5.53 N 3.84 Gef. C 64.14 H 5.53 N 3.73

[1-(Hepten-(6)-yl)-2-*trans*-decen-(2)-diin-(4.6)-yl]-L-rhamnosid (9): Farbloses Öl.

UV<sup>10)</sup>:  $\lambda_{\max}$  283.5, 267, 252.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 9900, 10100, 8100$ ).

IR: —OH 3420; —C $\equiv$ C— 2240; *tr*-CH=CH— 960; —CH=CH<sub>2</sub> 920/cm.

[1-(Hepten-(6)-yl)-2-*trans*-decen-(2)-diin-(4.6)-yl]-2-O-acetyl-L-rhamnosid (15): Farbloses Öl.

UV<sup>10)</sup>:  $\lambda_{\max}$  283.5, 267, 253 m $\mu$ .

IR: —OH 3430; —C $\equiv$ C— 2230; —OAc 1750; *tr*-CH=CH— 960; —CH=CH<sub>2</sub> 925/cm.

[1-(Hepten-(6)-yl)-2-*trans*-8-*cis*-decadien-(2.8)-diin-(4.6)-yl]-3-O-acetyl-L-rhamnosid (16): Nicht rein isoliertes Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  313, 294, 277 m $\mu$ .

20 mg 16 wurden wie oben hydriert. Der Wasserstoff an C-3 des Rhamnoseresates erscheint als dd 4.88  $\tau$  (1) ( $J = 9$  und 3.3 Hz).

<sup>10)</sup> Aus Gemisch mit En-diinen.

[1-(*Hepten*-(6)-yl)-2-*trans*-8-*cis*-*decadien*-(2.8)-*diin*-(4.6)-yl]-2.3-*di-O-acetyl-L-rhamnosid* (**17**): Farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  313, 294, 277 m $\mu$ .

IR: —OH 3420; —C $\equiv$ C— 2240; —OAc 1755, 1250, 1235; *tr*-CH=CH— 960; —CH=CH<sub>2</sub> 925/cm.

30 mg **17** hydrierte man in Äther mit Pd/BaSO<sub>4</sub>. Das Hydrierungsprodukt zeigte im NMR-Spektrum für die Protonen am C-2 und C-3 des Zuckerrestes dd 4.99  $\tau$  ( $J = 3.3$  und 1.5 Hz) und dd 4.87  $\tau$  ( $J = 9.5$  und 3.3).

5.7.4'-*Trihydroxy-3-methoxy-flavon* (**20**): Gelbe Kristalle aus Aceton, Schmp. 280—283°<sup>5</sup>).

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  352, 266.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 17600, 18700$ ).

IR (KBr):  $\text{>C=O}$  1655; Aromat 1610, 1570/cm.

NMR: 4'-OH, 7-OH s 6.5  $\tau$  (2); 5-OH s —2.77  $\tau$  (1), —OCH<sub>3</sub> s 6.18  $\tau$  (3); 6-H d. 3.77  $\tau$  (1) ( $J = 2.2$  Hz), 8-H d 3.55  $\tau$  (1) ( $J = 2.2$ ); 3',5'-H d 3.02  $\tau$  (2) ( $J = 9$ ); 2',6'-H d 2.03  $\tau$  (2) ( $J = 9$ ).

Summenformel (massenspektroskopisch) C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.

*Trimethyläther* von **20**: Gelbliche Kristalle aus Aceton/Petroläther, Schmp. 158—161°.

*Triacetat*: Farblose Kristalle aus Aceton/Petroläther. Schmp. 163—165° (Lit.<sup>5</sup>): 161—163°).

NMR: 7,4'-OAc s 7.69  $\tau$  (6), 5-OAc s 7.56  $\tau$  (3); 3-OCH<sub>3</sub> s 6.21  $\tau$  (3), 6-H d 3.19  $\tau$  (1) ( $J = 2$  Hz), 8-H d 2.72  $\tau$  (1) ( $J = 2$ ), 2',6'-H d 1.93  $\tau$  (2) ( $J = 9$ ), 3',5'-H d 2.77  $\tau$  (2) ( $J = 9$ ).

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus den oberirdischen Teilen von Serratula gmelini Ldb.*: 2.3 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den Extrakt. Mit Petroläther/Äther (10 : 1) eluierte man ein Gemisch von ca. 10 mg **21**<sup>6</sup>), 20 mg **23**, 20 mg **25** und 10 mg **22**<sup>6</sup>), die erst nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie getrennt werden konnten. Mit Äther/Petroläther (1 : 1) erhielt man 20 mg **24** und 20 mg **26**.

*Dien-in-dien-aldehyde* **23** ( $n = 2-4$ ): Farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  338, 316, (303) m $\mu$  ( $\epsilon = 45000, 45300, 31200$ ).

IR: —CHO 2730, 1737; —C $\equiv$ C— 2250; *tr.tr*-[CH=CH]<sub>2</sub>— 995/cm.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O Ber. 256.1827 Gef. 256.1825 (10%)

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O Ber. 242.1670 Gef. 242.1671 (65%)

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O Ber. 228.1514 Gef. 228.1512 (25%)

10 mg **23** reduzierte man in Methanol mit *Natriumboranat*. Nach Säulenchromatographie (Äther/Petroläther 1 : 1) erhielt man die *Alkohole* **24** (8 mg), farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 65—71°.

UV:  $\lambda_{\max}$  337, 316 m $\mu$  ( $\epsilon = 48200, 47900$ ).

NMR: H<sub>3</sub>C—[CH=CH]<sub>2</sub>—C $\equiv$ C— dm 8.23  $\tau$  (3) ( $J = 6.3$  Hz), m 3.8—4.2  $\tau$  (2), dd 3.47  $\tau$  (1) ( $J = 15$  und 10), d 4.42  $\tau$  (1) ( $J = 15$ );  $\equiv$ C—[CH=CH]<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>—CH<sub>2</sub>OH d 4.42  $\tau$  (1) ( $J = 15$ ), dd 3.47  $\tau$  (1) ( $J = 15$  und 10), m 3.8—4.2  $\tau$  (2), m 7.9  $\tau$  (2), m 8.6  $\tau$  (ca. 8), t 6.37  $\tau$  (2) ( $J = 6.5$ ), s 8.77  $\tau$  (1).

Massenspektrum (C<sub>17</sub>-ol): *m/e* 244 (100%), 171 (20%), 157 (50%), 143 (25%).

*En-dien-dien-aldehyde* (**25**): Farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  336, 313, 294 m $\mu$  ( $\epsilon = 27000, 36400, 25700$ ).

IR: —CHO 2730, 1740; *tr.tr*-[CH=CH]<sub>2</sub>— 995/cm.

NMR:  $-\text{CH}_2-\text{CHO}$  m 7.6  $\tau$  (2), t 0.33  $\tau$  (1) ( $J = 1.5$  Hz);  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$  dd 8.08  $\tau$  (3) ( $J = 7 + 1.5$ ).

20 mg **25** reduzierte man in Methanol mit *Natriumborant*. Die erhaltenen Alkohole (**26**) konnten nicht kristallisiert erhalten werden.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  336, 313, 294 m $\mu$  ( $\epsilon = 27\,300, 36\,900, 26\,100$ ).

IR:  $-\text{OH}$  3640;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230; *tr.tr.*-[CH=CH] $_2-$  995/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$  Ber. 242.1670 Gef. 242.1670 (15%)

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$  Ber. 228.1514 Gef. 228.1515 (45%)

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$  Ber. 214.1358 Gef. 214.1359 (40%)

Die natürlichen Alkohole **26** stimmten UV- und IR-spektroskopisch mit den oben beschriebenen überein. Nach dem Massenspektrum bestehen sie aus 90%  $\text{C}_{16}$ -ol und 10%  $\text{C}_{15}$ -ol.

#### Isolierung der Polyine aus weiteren Arten

	g Wurzeln	Inhaltsstoffe
<i>Serratula coronata</i> L.	485	4 mg <b>19</b> , 1.5 g <b>20</b>
<i>S. pimatifida</i> Poiv.	120	1 mg <b>19</b> , 0.4 g <b>20</b>
<i>S. heterophylla</i> Desf.	195	1 mg <b>19</b> , 0.6 g <b>20</b>
<i>Jurinea mollis</i> (L.) Rehb.	900	1 mg <b>19</b> , 24 mg <b>4</b> , 339 mg <b>8</b> , 288 mg <b>14</b> , 40 mg <b>17</b>
<i>J. cyanoides</i> Rehb.	476	1 mg <b>19</b> , 15 mg <b>8</b> , 86 mg <b>14</b>
<i>J. alata</i> Cass.	70	5 mg <b>19</b> , 50 mg <b>14</b>

[7/67]