

Ferdinand Bohlmann und Heinz Mönch

Polyacetylenverbindungen, CXXXIII¹⁾

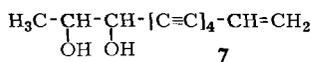
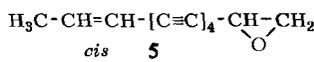
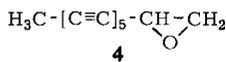
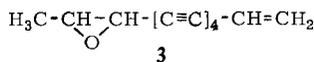
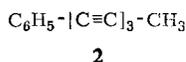
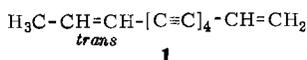
Neue Polyinepoxide aus *Centaurea deusta* Ten.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

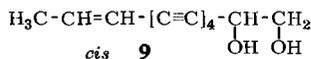
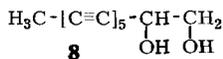
(Eingegangen am 9. Januar 1967)

Die Wurzeln von *Centaurea deusta* Ten. enthalten neben den für diese Gattung charakteristischen Verbindungen mehrere Epoxide (3–6), für die Strukturvorschläge gemacht werden können. Aus den oberirdischen Teilen isoliert man neben bereits bekannten Verbindungen vier neue, biogenetisch interessante Aldehyde (27–30).

In vielen Vertretern des Tribus *Cynareae* beobachtet man bei der Chromatographie der Wurzelextrakte sehr kleine Mengen von Verbindungen mit dem UV-Spektrum eines Tetrain-ens. Aus den Wurzeln von *Centaurea deusta* Ten. gelingt es, diese Verbindungen zu isolieren und in ihrer Struktur zu klären. Im Anschluß an 1 und 2 erhält man bei der chromatographischen Auftrennung des Extraktes ein Gemisch von Verbindungen, das auch durch Dünnschichtchromatographie nicht völlig zu trennen war. Da nach der Polarität dieser Substanzen zu vermuten war, daß es sich evtl. um Epoxide handelt, haben wir das Gemisch einer sauren Hydrolyse unterworfen. Man erhält so ein Gemisch von Diolen, das sich auftrennen läßt. Die verfügbaren geringen Mengen reichen jedoch nicht aus, um alle Verbindungen eindeutig zu charakterisieren. Die spektralen Daten für die Diole sind jedoch nur vereinbar mit den Strukturen 7–10, so daß die Epoxide 3–6 vorgelegen haben müssen:



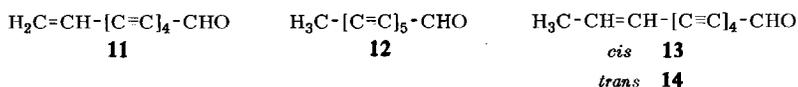
trans 6



trans 10

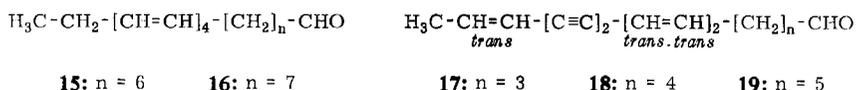
¹⁾ CXXXII. Mitteil.: F. Bohlmann und K.-M. Rode, Chem. Ber. 100, 1940 (1967), vorstehend.

Die Diole **8** und **10** sind mit den aus den synthetisch erhaltenen Diacetaten²⁾ identisch. Zur weiteren Sicherung der Strukturen haben wir die Diole mit Perjodat gespalten. Die so darstellbaren Aldehyde sind erwartungsgemäß extrem instabil und lassen sich infolgedessen ebenfalls nur unvollständig charakterisieren. Die UV-Spektren von **11** und **14** (aus **7** bzw. **10**) unterscheiden sich deutlich, die Maxima von **11** sind um ca. 5 m μ zu kleineren Wellenlängen verschoben. **12** und **14** haben wir auch aus den synthetisch erhaltenen Diolen **8** und **10** dargestellt, sie sind identisch mit denen aus natürlichem Material.



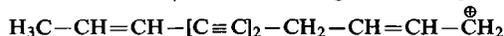
Die polaren Anteile des Wurzelextraktes enthalten neben Centaur X₁ und X₂³⁾ auch kleine Mengen von **8**, **9** und **10**.

Die oberirdischen Teile der untersuchten *Centaurea*-Art enthalten nur kleine Mengen von **1**, Spuren des Tridecapentain-ens und ein kompliziertes Gemisch verschiedener Aldehyde, die zum größten Teil schon aus anderen *Centaurea*-Arten isoliert worden sind⁴⁾:



Die Kettenlängen lassen sich durch Gaschromatographie der nach Reduktion und Hydrierung erhaltenen gesättigten Alkohole ermitteln, eine Trennung der Homologen eines Typs ist nicht möglich.

Bei der Reduktion der Fraktion, die **17**–**19** enthält, erhält man nach Dünnschichtchromatographie außerdem noch ein Alkoholgemisch mit dem typischen UV-Spektrum eines En-diins. Das NMR-Spektrum und das Massenspektrum dieser Alkohole ist nur vereinbar mit den Strukturen **23**–**26**, so daß auch die Aldehyde **27**–**30** natürlich vorkommen. Das *cis/trans*-Mengenverhältnis läßt sich aus dem NMR-Spektrum ermitteln [*cis*-H₃C–CH=CH– dd 8.09 τ ($J = 7$ und 1.7 Hz), *trans* dd 8.18 τ ($J = 6.8$ und 1.5)], während aus dem Massenspektrum zu entnehmen ist, daß als Hauptprodukte die C₁₈-Verbindungen neben kleinen Mengen der niederen Homologen vorliegen. Ein intensiver Peak bei *m/e* 143 dürfte folgendem Fragment zuzuordnen sein:

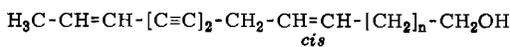


Bemerkenswert ist der Unterschied in den Massenspektren von **23**–**26** und denen der perhydrierten Alkohole. Während bei **23**–**26** relativ starke Molpeaks und

²⁾ F. Bohlmann und E. Bresinsky, Chem. Ber. **100**, 1209 (1967).

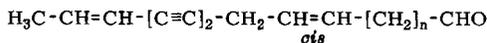
³⁾ F. Bohlmann, S. Postulka und J. Ruhnke, Chem. Ber. **91**, 1642 (1958).

⁴⁾ F. Bohlmann, K.-M. Rode und C. Zdero, Chem. Ber. **99**, 3544 (1966).



cis **23**: $n = 6$ **24**: $n = 7$

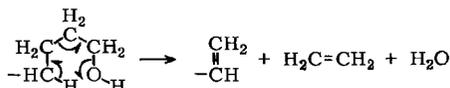
trans **25**: $n = 6$ **26**: $n = 7$



cis **27**: $n = 6$ **28**: $n = 7$

trans **29**: $n = 6$ **30**: $n = 7$

keine Peaks für $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ und $-\text{C}_2\text{H}_2$ auftreten, beobachtet man im Massenspektrum der gesättigten Alkohole nur sehr kleine Molpeaks und starke Peaks für $\text{M}-18$ und den durch McLafferty-Umlagerung gebildeten Peak $\text{M}-46$:



Im übrigen ist das Massenspektrum von **23**–**26** völlig analog dem von synthetisch erhaltenem **25** ($n = 5$)⁵⁾.

Das Vorkommen von **27**–**30** ist biogenetisch interessant, da damit ein weiteres Beispiel für die Bedeutung von Verbindungen mit unkonjugierter *cis*-Doppelbindung als biogenetische Vorstufe für zahlreiche andere natürliche Polyine aufgefunden wurde. Offensichtlich sind **27**–**30** die Vorstufen für **17**–**19**⁶⁾.

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 CCl_4 bzw. CHCl_3 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CDCl_3 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard unter Benutzung des Computers C 1024 gemessen. Für die Säulenchromatographien verwandte man Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie SiO_2 HF 254 (E. Merck AG). Als Laufmittel diente Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden bzw. Äther mit 2% Methanol. Die Massenspektren wurden im AEI MS 9 mit Direktinlaß aufgenommen, die Gaschromatogramme im Perkin-Elmer F 7 (Säule Carbowachs 20 M, Temp. 190° , Wasserstoff als Trägergas) ausgeführt. Die verfügbaren Substanzmengen und ihre extreme Instabilität erlaubten keine quantitativen UV-Spektren.

Isolierung der Polyine aus Centaurea deusta Ten.: 500 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2), chromatographierte den Extrakt zunächst grob und trennte die erhaltenen Fraktionen weiter durch Rechromatographie und Dünnschichtchromatographie. Man erhielt schließlich 70 mg **1**⁷⁾, 10 mg **2**⁷⁾, 0,5 mg **3**, 3 mg **5**, 1 mg **6**, 2 mg **4**, 5 mg *Centaurea X*₂, 5 mg *Centaurea X*₁, 3 mg **9**, 1 mg **10** und 1 mg **8**.

5,6 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man ebenfalls mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte nach Abtrennung der Fette mit Methanol den erhaltenen

5) F. Bohlmann und U. Niedballa, Chem. Ber. **100**, 1936 (1967).

6) F. Bohlmann, K.-M. Rode und E. Waldau, Chem. Ber. **100**, 1915 (1967).

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

Extrakt. Nach mehrfacher Rechromatographie erhielt man 3 mg **1**, Spuren *Tridecen-(1)-pentaïn-(3.5.7.9.11)*, 15 mg **15**, 65 mg **16**, 4 mg **28** und **30**, 1 mg **27** und **29**, 1 mg **17**, 3 mg **18**, 2 mg **19**, 2 mg **20**, 5 mg **21** und 3 mg **22**. Zur Bestimmung der Kettenlängen reduzierte man **15**–**22** mit Boranat in Methanol und hydrierte einen Teil der erhaltenen Alkohole in Äther mit Pd/BaSO₄.

cis- und *trans*-1.2-Epoxy-tridecen-(11)-tetraïn-(3.5.7.9) (**5** und **6**): Nicht völlig trennbares Gemisch.

IR: —C≡C— 2230 (w), 2185 (m), 2160 (s); —CH=CH— 1630, 955; —HC—CH₂ 850/cm.
 UV: λ_{max} 375, 348, 324 mμ.

4 mg **5** und **6** erwärmte man 5 Min. in 2 ccm Dioxan mit 1 ccm *n* H₂SO₄, nahm in Äther auf und trennte den Eindampfrückstand dünn-schichtchromatographisch. Man erhielt ein nicht trennbares Gemisch von *cis*- und *trans*-1.2-Dihydroxy-tridecen-(11)-tetraïn-(3.5.7.9) (**9** und **10**).

UV: λ_{max} 374, 348, 324, 303, 286, 255, 239, 229 mμ.

NMR: H₃C—CH=CH—(*cis*) dd 8.06 τ (2.3 H) (*J* = 7 und 1.7 Hz), H₃C—CH=CH—(*trans*) dd 8.16 τ (0.7 H) (*J* = 6.8 und 1.7), —CH—CH₂ t 5.49 τ (1) (*J* = 5), d 6.28 τ (2) (*J* = 5).



Dünn-schichtchromatographisch identisch mit synthetischem **10**⁸⁾.

1 mg **9** und **10** versetzte man in 2 ccm Dioxan mit 20 mg Natriumperjodat in 0.5 ccm *n* H₂SO₄. Nach 30 Min. nahm man in Äther auf und reinigte den Eindampfrückstand durch Dünn-schichtchromatographie. Das erhaltene Gemisch von *cis*- und *trans*-Dodecen-(10)-tetraïn-(2.4.6.8)-al-(1) (**13** und **14**) zeigte UV-Maxima bei 401, 374, 348, 324, 289, 269, 255, 240, 230 mμ. Die Perjodat-Spaltung von synthetischem Diol **10**⁸⁾ gab einen Aldehyd, der UV-spektroskopisch und dünn-schichtchromatographisch nicht von dem aus natürlichem Material zu unterscheiden war.

2.3-Epoxy-tridecen-(12)-tetraïn-(4.6.8.10) (**3**): Nicht rein erhaltenes Öl.

UV: λ_{max} 375, 348, 324 mμ.

0.5 mg **3** hydrolysierte man wie bei **5/6** und erhielt 2.3-Dihydroxy-tridecen-(12)-tetraïn-(4.6.8.10) (**7**).

UV: λ_{max} 374, 346, 324, 304, 267, 253, 242 mμ.

Mit *Perjodat* erhielt man einen Aldehyd (**11**) mit UV-Maxima bei 396, 367, 344, 321, 283, 262, 249, 235 mμ.

1.2-Epoxy-tridecapentain-(3.5.7.9.11) (**4**): Nicht rein erhaltenes Öl, das bei der Hydrolyse (s. o.) 1.2-Dihydroxy-tridecapentain-(3.5.7.9.11) (**8**) ergab, dünn-schichtchromatographisch identisch mit synthetischem Material⁸⁾. Die Perjodatspaltung lieferte Dodecapentain-(2.4.6.8.11)-al-(1) (**12**).

UV: λ_{max} 419, 388, 360, 337, (318), 289, 278, 260, 247 mμ.

IR: —CHO 2740, 1665; —C≡C— 2220, 2185, 2130, 2110 (s), 2075/cm.

12 war UV-spektroskopisch und dünn-schichtchromatographisch identisch mit dem aus synthetischem Diol **8**⁸⁾ erhaltenen Aldehyd.

Identifizierung der Aldehyde **27**–**30**: Die nicht rein zu erhaltenen Aldehyde **27**–**30** wurden mit Natriumborant reduziert und die Alkohole durch Dünn-schichtchromatographie gereinigt. Man erhielt 3 mg eines Gemisches (**23**–**26**) mit UV-Maxima bei 281.5, 265, 239, 227 mμ.

⁸⁾ Durch Verseifung aus synthetischem Diacetat erhalten²⁾.

NMR: olef. H m 3.8–4.8 τ (4); $=C-CH_2-CH=$ dm 6.96 τ (2) ($J = 5$ Hz); $=CH-[CH_2]_n-CH_2OH$ m 7.95 τ (2), m 8.7 τ (ca. 12), t 6.46 τ (2) ($J = 6$); *cis*- $H_3C-CH=CH-$ dd 8.09 τ (1.8) ($J = 7$ und 1.7); *trans*- $H_3C-CH=CH-$ dd 8.18 τ (1.2) ($J = 6.8$ und 1.5).

Massenspektrum: M^+ 258 und 244 (Intensitätsverhältnis 4 : 1); m/e 199, 185, 171, 157, 143, 129, 128, 117, 115.

1 mg **23–26** hydrierte man in Äther mit Pd/BaSO₄. Das Hydrierungsprodukt zeigte im Massenspektrum die Anwesenheit von *n*-C₁₈-ol-(1) und *n*-C₁₇-ol-(1), die auch gaschromatographisch identifiziert werden konnten.

[11/67]