

Ferdinand Bohlmann und Joachim Laser

Polyacetylenverbindungen, 177¹⁾

Über die Inhaltsstoffe aus *Centaurea macrocephala* Puschk.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. Februar 1970)



Die erneute Untersuchung von *Centaurea macrocephala* Puschk. zeigt, daß in dieser Art einige neue Verbindungen vorhanden sind (6 und 10–12). Die Struktur eines früher isolierten Diacetats wird richtiggestellt.

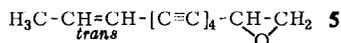
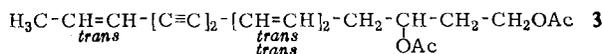
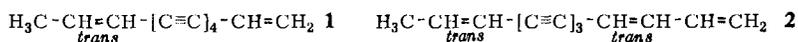
Polyacetylenic Compounds, 177¹⁾

Constituents of *Centaurea macrocephala* Puschk.

The reinvestigation of *Centaurea macrocephala* Puschk. shows that some new compounds are present in this plant (6 and 10–12). The structure of a previously isolated diacetate is revised.



Vor längerer Zeit haben wir mit klassischen Methoden die Acetylenverbindungen aus den Wurzeln von *Centaurea macrocephala* Puschk. untersucht²⁾. Neben 1 und 2 hatten wir ein Diacetat isoliert, dem wir die Struktur 3 zugeordnet hatten. Da wir inzwischen aus zahlreichen anderen Vertretern des Tribus *Cynareae* das C₁₄-Diacetat 4 isoliert haben³⁾, erschien uns eine Überprüfung der Struktur mit modernen Methoden notwendig.



Die erneute Untersuchung zeigt, daß die Wurzeln tatsächlich nicht 3, sondern 4 enthalten⁴⁾. Allerdings konnten weder 2 noch Verbindungen mit Triin-dien-Chromo-

1) 176. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 103, 2095 (1970), vorstehend.

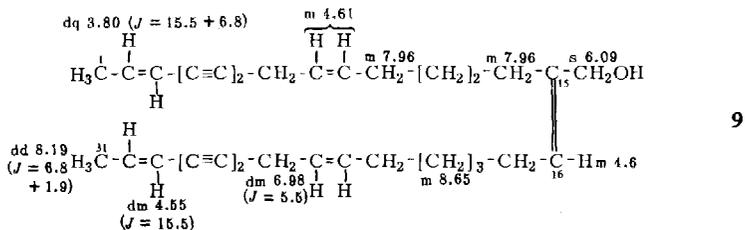
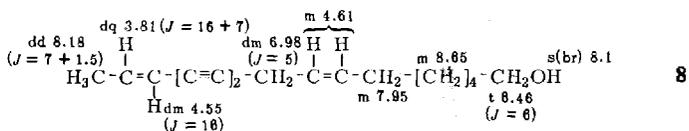
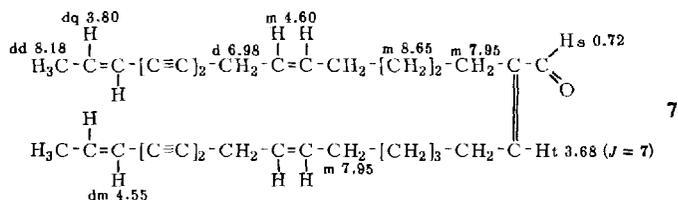
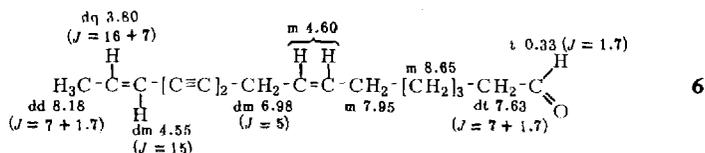
2) F. Bohlmann, S. Postulka und J. Ruhnke, Chem. Ber. 91, 1642 (1958).

3) F. Bohlmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe XXV, 1 (1967).

4) Das Massenspektrum einer winzigen Probe des damals isolierten Diacetats ergab, daß es sich ebenfalls um 4 handelte.

phor isoliert werden, so daß die Frage offen bleibt, ob das damalige Pflanzenmaterial völlig identisch ist mit dem jetzt untersuchten. Diese Frage ist besonders schwer zu entscheiden, weil die damals relativ große Pflanzenmenge möglicherweise einige besonders bei *Centaurea*-Arten häufig anzutreffende Hybriden enthalten haben könnte. Neben **1** haben wir nur noch das entsprechende Epoxid **5**³⁾ isoliert, das bei *Centaurea*-Arten verbreitet ist.

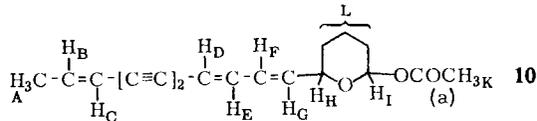
Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls **1** und **5** sowie einen Aldehyd mit einem Diin-en-Chromophor. Das NMR-Spektrum zeigt, daß es sich um ein Gemisch zweier Aldehyde handelt, die beide das gleiche ungesättigte System enthalten. Zur Trennung haben wir das Gemisch mit Boranat reduziert. Die so erhaltenen Alkohole lassen sich durch Dünnschichtchromatographie trennen. Die spektralen Daten sind nur vereinbar mit den Strukturen **8** und **9**, so daß den Aldehyden die Strukturen **6** und **7** zukommen müssen. Mit ziemlicher Sicherheit dürfte jedoch **7** ein Kunstprodukt



NMR-Signallagen in τ , J in Hz

darstellen, das durch Aldolkondensation aus **6** hervorgegangen ist. **6** ist bisher noch nicht isoliert worden. In anderen *Centaurea*-Arten kommen jedoch Gemische der entsprechenden C₁₇- und C₁₈-Aldehyde vor⁵⁾.

Nach **6** und **7** eluiert man ein En-diin-dien, bei dem es sich nach dem IR-Spektrum um ein Acetat handelt (1750, 1250/cm). Die massenspektroskopisch ermittelte Summenformel zeigt jedoch, daß eine weitere Sauerstoff-Funktion vorhanden sein muß (C₁₈H₂₀O₃). Eine eingehende Analyse des NMR-Spektrums ergibt, daß es sich nur um das Tetrahydropyran-Derivat **10** handeln kann. Die axiale Stellung der O-Acetyl-Gruppe ergibt sich aus der Struktur des Signals für das Proton I:



H_A dd τ = 8.15 (3 H) (*J* = 6.5 + 1.5 Hz) bzw. dd 8.18 (3 H) (*J* = 6.5 + 1.5 Hz)*

H_B m 3.7 (1) bzw. dq 3.67 (1) (*J* = 15.5 + 6.5)

H_C dq 4.47 (1) (*J* = 16 + 1.5) bzw. dq 4.32 (1) (*J* = 16 + 1.5)

H_D d 4.40 (1) (*J* = 15) bzw. d 4.21 (1) (*J* = 15)

H_E dd 3.40 (1) (*J* = 15 + 10.5) bzw. dd 3.25 (1) (*J* = 15 + 10.5)

H_F m 3.75 (1) bzw. dd 3.66 (1) (*J* = 15 + 10)

H_G dd 4.32 (1) (*J* = 15 + 5) bzw. dd 4.12 (1) (*J* = 15 + 5)

H_H dm 5.70 (1) (*J* = 11) bzw. dm 5.58 (1) (*J* = 11)

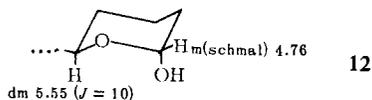
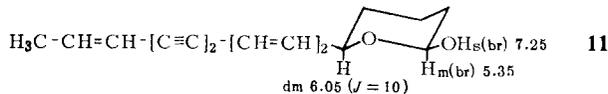
H_I m (schmal) 3.90 (1) bzw. m 3.88 (1)

H_K s 7.98 (3) bzw. s 7.97 (3)

H_L m 8.28 (6) bzw. m 8.30 (6)

*) Gemessen in CCl₄ bzw. Deuteroaceton.

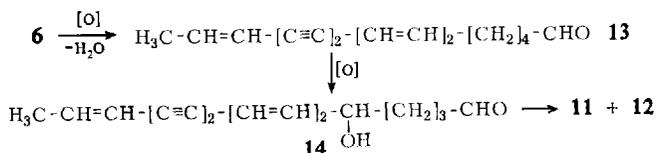
Mit Äther/Petroläther (1:1) eluiert man schließlich noch ein Gemisch zweier Alkohole, bei denen es sich nach den spektralen Daten nur um die Epimeren des dem Ester **10** zugrunde liegenden Alkohols handeln kann. Durch Acetylierung erhält man in der Tat die epimeren Acetate, von denen eines mit **10** identisch ist. Die präparative Trennung der Epimeren gelang jedoch weder bei den Alkoholen noch bei den Acetaten.



Überblickt man die Inhaltsstoffe von *C. macrocephala* Puschk., so fällt auf, daß die Blätter neben **1** und **5** nur C₁₆-Verbindungen enthalten, die sonst sehr selten und auch

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

nur im Gemisch mit anderen Kettenlängen vorkommen. Ganz offensichtlich besteht eine enge biogenetische Beziehung zwischen den Verbindungen **6** und **12** bzw. **10**. Folgendes Schema für die Bildung von **12** ist wahrscheinlich:



Ein **12** entsprechendes Tetrahydropyran-Derivat mit 14 C-Atomen haben wir schon früher aus *Centaurea muricata* L. isoliert⁶⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für das uns zur Verfügung gestellte Massenspektrometer.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ bzw. Deuteriochloroform mit TMS als innerem Standard (τ -Werte) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI (Direkteinlaß) gemessen. Für die Chromatographie verwandte man Al₂O₃ (Akt.-St. II, schwach sauer). Die Eluate reinigten wir durch Dünnschichtchromatographie (DC) an Kieselgel PF 254. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Centaurea macrocephala Puschk.: 4 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt. Mit Petroläther eluierte man 15 mg **12**²⁾, mit 1% Ätherzusatz 5 mg **5**³⁾ und mit 20% Ätherzusatz 20 mg **4**³⁾.

20 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man wie oben und chromatographierte den erhaltenen Extrakt. Mit Petroläther eluierte man 3 mg **12**²⁾, mit 1% Ätherzusatz 1 mg **5**³⁾, mit 5% Ätherzusatz 25 mg **6** und 10 mg **7**, mit 15% Ätherzusatz 10 mg **10** und mit Äther/Petroläther (1 : 1) 10 mg eines Gemisches von **11** und **12**.

Hexadecadien-(7c.14t)-diin-(10.12)-al (6): Farbloses Öl, das mit **7** verunreinigt war.

UV: λ_{max} = 281.5, 265.5, 252, 239, 228, 211.5 m μ .

IR: -CHO 2720, 1735; -C \equiv C- 2260, 2160; trans-CH=CH- 955/cm.

35 mg des Gemisches von **6** und **7** reduzierte man in CH₃OH mit NaBH₄ und trennte die erhaltenen Alkohole durch DC (Äther/Petroläther 1 : 1). Man erhielt 20 mg **8** und 10 mg **9**.

Hexadecadien-(7c.14t)-diin-(10.12)-ol-(1) (8): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} = 281.5, 265.5, 252, 239, 228, 211.5 m μ .

IR: -OH 3640; -C \equiv C- 2250, 2160; trans-CH=CH- 955/cm.

MS: M⁺ m/e 230.167 (ber. für C₁₆H₂₂O 230.167).

15-Hydroxymethyl-hentriacontapentaen-(2t.9c.15c.22c.29t)-tetraen-(4.6.25.27) (9): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} = 282, 266, 252, 239, 212 m μ .

IR: -OH 3640; -C \equiv C- 2250; trans-CH=CH- 950/cm.

⁶⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und H. Bethke, Chem. Ber. **100**, 2523 (1967).

10 mg **9** erwärmte man 1 Stde. mit 2 ccm *Acetanhydrid* auf 80°. Das erhaltene Acetat reinigte man durch DC (Äther/Petroläther 1:10). Man erhielt 10 mg des *Acetats von 9*.

NMR: 2 H₃C-CH=CH dd $\tau = 8.18$ (6 H) ($J = 7 + 1.5$ Hz), dq 3.80 (2) ($J = 15 + 7$), dm 4.55 (2) ($J = 15$); 2 \equiv C-CH₂-CH=CH-[CH₂]₃- d 6.98 (4) ($J = 5$), m 4.61 (4), m 7.95 (4), m 8.65 (8); -CH₂-C(=CH)-CH₂-CH₂- m 7.95 (2), s 5.60 (2), s 8.00 (3), m 4.6 (1), m 7.95 (2), m 8.65 (2). CH₂OCOCH₃

MS: M⁺ *m/e* 482.318 (ber. für C₃₄H₄₂O₂ 482.318).

6a-Acetoxy-2e-jundecatrien-(1t.3t.9t)-diin-(5.7)-yl)-tetrahydropyran (10): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 48–48.5°, $[\alpha]_D^{25}$: -46.5° (c = 0.5 in Äther).

UV: λ_{\max} = 336, 314, 295, 278, 265, 248 m μ . (ϵ = 27400, 38100, 27400, 14700, 26100, 30100).

IR: \equiv C \equiv C \equiv 2210, 2140; -OAc 1750, 1250; *trans.trans*-[CH=CH]₂ 990; *trans*-CH=CH- 955/cm.

MS: M⁺ *m/e* 284.142 (ber. für C₁₈H₂₀O₃ 284.141); - OAc 225; - HOAc 224; C₉H₇⁺ 115; CH₃CO⁺ 43.

6e- und 6a-Hydroxy-2e-jundecatrien-(1t.3t.9t)-diin-(5.7)-yl)-tetrahydropyran (11 und 12): Nicht trennbares Kristallgemisch.

UV: λ_{\max} = 336, 314, 295, 278, 265, 248 m μ .

IR: -OH 3620; \equiv C \equiv C \equiv 2210, 2140; *trans.trans*-[CH=CH]₂ 990; *trans*-CH=CH- 955/cm.

10 mg **11** und **12** erwärmte man 1 Stde. mit 2 ccm *Acetanhydrid* auf 80°. Das erhaltene Gemisch reinigte man durch DC (Äther/Petroläther 1:3). Das Gemisch der *Acetate* von **11** und **12** ließ sich wiederum nicht vollständig trennen. Durch DC-Vergleich mit **10** konnte jedoch qualitativ gezeigt werden, daß eines der beiden Epimeren mit **10** übereinstimmt. Das Massenspektrum beider Epimeren stimmte mit dem von **10** überein.

[58/70]