

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 182¹⁾

Weitere Acetylenverbindungen aus *Carthamus tinctorius* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 27. April 1970)

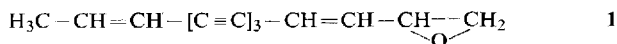
Die erneute Untersuchung der oberirdischen Teile von *Carthamus tinctorius* L. ergibt einige neue C₁₀-Verbindungen (3–5). Die Strukturen werden vor allem durch die spektralen Daten gesichert.

Polyacetylenic Compounds, 182¹⁾

Further Acetylenic Compounds from *Carthamus Tinctorius* L.

The reinvestigation of the aerial parts of *Carthamus tinctorius* L. gives some C₁₀-compounds (3–5) not isolated before. The structure are established mainly by spectral data.

Vor einiger Zeit haben wir die Inhaltsstoffe von *Carthamus*-Arten untersucht²⁾. Insgesamt konnten dabei bereits 17 Acetylenverbindungen isoliert und in ihrer Struktur geklärt werden. Es handelt sich ausschließlich um C₁₃- und C₁₄-Verbindungen, wobei En-triin-ene, die sich von **1** ableiten, überwiegen:



Eine erneute Untersuchung des Extrakts der oberirdischen Teile von *Carthamus tinctorius* L. zeigt jedoch, daß in den Fraktionen, die etwas unpolarer sind als die **1** enthaltenden, weitere Verbindungen zu finden sind. Neben **1** isoliert man das schon aus *Centaurea*-Arten bekannte Epoxid **2**³⁾ sowie nur sehr schwer trennbar drei Ester. Der polarste Ester besitzt auf Grund seiner spektralen Daten die Struktur des Isovaleriansäureesters **3**. Die Verseifung liefert entsprechend den schon früher isolierten Alkohol **6**⁴⁾. Bei den beiden anderen Estern handelt es sich ebenfalls um Isovaleriansäureester, die jedoch nicht vollständig getrennt werden konnten. Erst nach vorsichtiger Verseifung lassen sich die erhaltenen Alkohole rein erhalten. Die Strukturen der Alkohole **7** und **8**⁵⁾ ergeben sich klar aus den spektralen Daten und sie stimmen mit synthetischem Material überein. Demnach kommen für die beiden Ester nur die Strukturen **4** und **5** in Betracht:

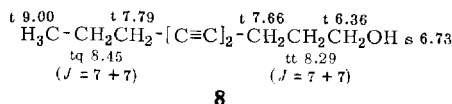
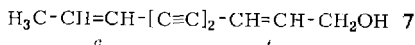
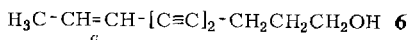
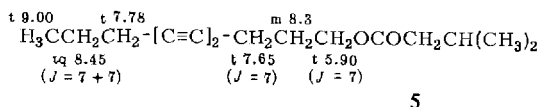
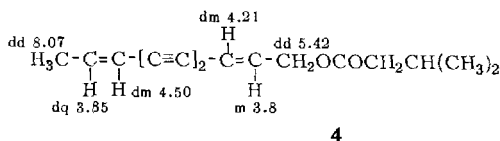
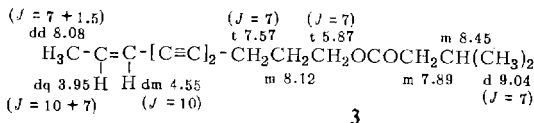
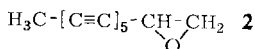
¹⁾ 181. Mittell.: F. Bohlmann und W. Skuballa, Tetrahedron Letters **1970**, 2109.

²⁾ F. Bohlmann, S. Köhn und C. Arndt, Chem. Ber. **99**, 3433 (1966).

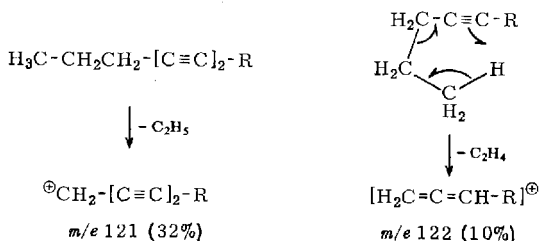
³⁾ F. Bohlmann und H. Mönch, Chem. Ber. **100**, 1944 (1967).

⁴⁾ F. Bohlmann, H. Mönch und U. Niedballa, Chem. Ber. **99**, 586 (1966).

⁵⁾ F. Bohlmann und E. Inhoffen, Chem. Ber. **89**, 1276 (1956).



Die Massenspektren von 3–8 zeigen das zu erwartende Fragmentierungsschema. Bemerkenswert ist lediglich der Vergleich der Spektren von 6 und 8, der noch einmal klar die Strukturen bestätigt. Während bei 8 die Abspaltung von $m/e = 29$ und 28 zu starken Fragmenten führt, sind diese im Spektrum von 6 von untergeordneter Bedeutung. Die hochaufgelösten Spektren bestätigen sofort, daß die Abspaltungen bei 8 nur durch die folgenden Vorgänge wiederzugeben sind:



Die sonst übliche Abspaltung von CHO bzw. CO, die im Spektrum von 6 zu erkennen ist, ($-\text{CO } m/e \ 120$ (6%), $-\text{CHO } 119$ (5%)) tritt gegenüber dem geschilderten Mechanismus völlig in den Hintergrund.

Die Auffindung der Verbindungen 3–5 in Pflanzen des Tribus *Cynareae* ist bemerkenswert, da C₁₀-Verbindungen hier sonst nicht vorkommen. In biogenetischer Hinsicht ist auch der Dehydrierungsgrad dieser Ester interessant, da man wohl annehmen darf, daß letztlich alle Substanzen aus gemeinsamen Vorstufen entstehen.

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

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ (TMS als innerer Standard, τ-Werte) mit dem Varian HA 100 und die Massenspektren mit dem MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Bereits bekannte Verbindungen wurden durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren identifiziert. Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte.

Isolierung der Ester 3–5 aus den oberirdischen Teilen von Carthamus tinctorius L.: 600 g frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man mit Äther/Petroläther (1:1) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al₂O₃ (Akt.-St. II, schwach sauer). Die nach den Kohlenwasserstoffen²⁾ mit Petroläther/5% Äther eluierten Fraktionen trennte man durch Dünnschichtchromatographie (DC) (Äther/Petroläther 1:10). Die unpolarste Zone enthielt 10 mg 5, 5 mg 4 und ca. 1 mg 3, während die nächste Zone 10 mg 3 und 1 mg 2 lieferte. Durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure in CH₃OH ließ sich 2 von 3 abtrennen, während die Reindarstellung von 4 und 5 nicht gelang. Das Gemisch wurde daher in 1 ccm CH₃OH mit 0.5 ccm 2*n* KOH 5 Min. auf 60° erwärmt. Nach DC (Äther/Petroläther 1:1) erhielt man 6 mg 8⁵⁾ und 3 mg 7⁶⁾.

10 mg 3 verseifte man wie oben und erhielt nach DC (Äther/Petroläther 1:1) 5 mg 6⁴⁾. Die so erhaltenen Alkohole 6, 7 und 8 stimmten im DC und allen spektroskopischen Daten mit authent. Proben überein.

Decadiin-(4.6)-en-(8c)-ol-(1)-isovalerat (3): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} = 281, 265, 251 mμ. (ε = 13500, 17400, 11500).

IR: –C≡C– 2240; –CO₂R 1745, 1200/cm.

MS: M⁺ 232.1466 (23%) (ber. für C₁₅H₂₀O₂ 232.1463) –CH₃ 217 (6); –CH₂CH(CH₃)₂ 175 (22); –COCH₂CH(CH₃)₂ 147 (51); –OCOR 131 (33); 131 – H₂ 129 (90); –CH₂OCOR 117 (37); 117 – H₂ 115 (100); 129 – C₂H₂ 103 (38); 117 – C₂H₂ 91 (57); ³COCH₂CH(CH₃)₂ 85 (56); 85 – CO 57 (75).

Decadiin-(4.6)-dien-(2t.8c)-ol-(1)-isovalerat (4): Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl.

UV: λ_{max} = 312, 276 mμ.

IR: –C≡C– 2200; –CO₂R 1745; *trans*-CH=CH– 955/cm.

MS: M⁺ 230.131 (ber. für C₁₅H₁₈O₂ 230.131).

Decadiin-(4.6)-ol-(1)-isovalerat (5): Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl.

IR: –C≡C– 2200; –CO₂R 1745/cm.

MS: M⁺ 234.162 (25) (ber. für C₁₅H₂₂O₂ 234.162) –CH₃ 219 (4); –CH₂=CH₂ 206 (6); –C₂H₅ 205 (6); –CH₂CH(CH₃)₂ 177 (42); –COR 149 (32); HOCOR 132 (99); 132 – CH₃ 117 (100); 132 – C₂H₅ 103 (52); 117 – C₂H₂ 91 (77); ⁰COR 85 (42); 103 – C₂H₂ 77 (66).

⁶⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und P. H. Bonnet, Chem. Ber. 99, 3194 (1966).

[152/70]