

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

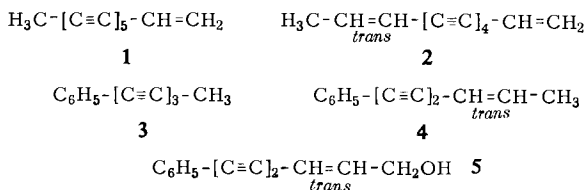
Polyacetylenverbindungen, 192¹⁾

Notiz über die Inhaltsstoffe von *Zoegea baldshuanica* C. Winkl.

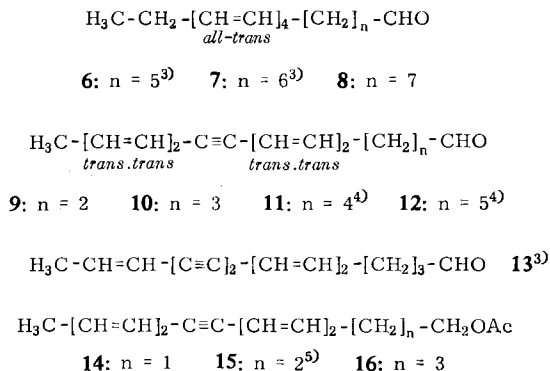
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. November 1970)

Die in Turkestan heimische Gattung *Zoegea* (*Compositae*, Tribus *Cynareae*, Subtribus *Centaurinae*) ist bisher nicht auf Acetylenverbindungen untersucht worden. Die Wurzeln von *Z. baldshuanica* C. Winkl. enthalten die Kohlenwasserstoffe **1**—**4**²⁾ und den Alkohol **5**²⁾:



Aus den oberirdischen Teilen isoliert man ebenfalls **1**—**4** sowie ein komplexes Gemisch von Aldehyden und Acetaten, das auch durch Dünnschichtchromatographie nur unvollständig auftrennbar ist. Erst nach Boranat-Reduktion der einzelnen Fraktionen erhält man schließlich eine weitgehende Trennung. Jedoch liegen immer noch homologe Reihen vor, wie den Massenspektren zu entnehmen ist. Die UV-, IR- und NMR-Spektren zeigen zusammen mit den MS-Spektren, daß folgende Verbindungen vorliegen:



Die polaren Fraktionen enthalten schließlich noch die Alkohole **17**—**19**, die mit den durch Reduktion aus den Aldehyden **9**—**11** erhaltenen identisch sind:

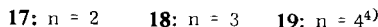
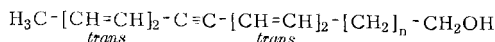
¹⁾ 191. Mittell.: P. H. Bonnet und F. Bohlmann, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 5183.

²⁾ F. Bohlmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **XXV**, 1 (1967).

³⁾ F. Bohlmann, K.-M. Rode und C. Zdero, Chem. Ber. **99**, 3544 (1966).

⁴⁾ F. Bohlmann und E. Waldau, Chem. Ber. **100**, 1915 (1967).

⁵⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Chem. Ber. **99**, 2828 (1966).



Bemerkenswert ist die unterschiedliche Kettenlänge bei den Aldehyden (C_{14} – C_{17}) und den Acetaten (C_{13} – C_{15}).

Vom systematischen Standpunkt ist von Interesse, daß diese Pflanze Verbindungen enthält, die im Subtribus *Centaurinae* verbreitet sind (**1**, **2**, **6**, **7**, **11** und **12**), jedoch auch solche, die bisher aus Vertretern der Gattungen *Coreopsis*, *Bidens*, *Dahlia* und *Cosmos* (alle Tribus *Heliantheae*, Subtribus *Coreopsidinae*) isoliert wurden (**3**–**5**). Aus *Dahlia merckii* haben wir außerdem neben **15** auch ein Acetat isoliert, daß eine CH_2 -Gruppe mehr enthält als **16**⁶⁾. Die ohnehin aufgrund der Inhaltsstoffe zu vermutende nahe Verwandtschaft zwischen dem Tribus *Heliantheae* und *Cynareae* wird hier besonders deutlich.

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

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren im Varian HA 100 in CCl_4 (TMS innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Säulenchromatographie verwandte man Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) Kieselgel PF 254. Die Summenformeln wurden massenspektroskopisch durch Hochauflösung bestimmt. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Zoegea baldshuanica C. Winkl.: 500 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man kalt mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al_2O_3 . Mit Petroläther eluierte man ein Gemisch, das nach DC (Petroläther) 0.5 mg **1**²⁾, 1.5 mg **2**²⁾, 5 mg **3**²⁾ und 70 mg **4**²⁾ ergab. Die mit Äther/Petroläther (1 : 1) eluierte Fraktion enthielt 8 mg **5**²⁾.

1.9 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man wie oben und chromatographierte den Extrakt an Al_2O_3 . Mit Petroläther eluierte man wiederum Spuren von **1**–**3**²⁾ sowie 5 mg **4**²⁾. Mit 10% Ätherzusatz eluierte man ein Gemisch von **6**–**16**. Dieses zerlegte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 3) in mehrere Fraktionen. Die am wenigsten polare Fraktion enthielt hauptsächlich **6**–**8**, die mittlere Fraktion vorwiegend **14**–**16** und die polarste Fraktion **9**–**12** und 5 mg **13**. Eine völlige Trennung gelang jedoch nicht. Da stets Aldehyde und Acetate in den einzelnen Fraktionen vorlagen, wurde jede Fraktion in Methanol mit *Borarat* reduziert. Nach erneuter DC erhielt man die Acetate (25 mg **14**–**16**) und die durch Reduktion gebildeten Alkohole aus den Aldehyden **6**–**8** (16 mg), **9**–**12** (25 mg) und **13** (2 mg). Auch jetzt waren die Homologen nicht trennbar. Die mit Äther/Petroläther (1 : 1) eluierten Fraktionen enthielten 20 mg **17**–**19** (Reinigung durch DC, Äther/Petroläther 1 : 1).

Hexadecatetraen-(7t.9t.11t.13t)-al-(1) (**6**), *Heptadecatetraen-(8t.10t.12t.14t)-al-(1)* (**7**) und *Octadecatetraen-(9t.11t.13t.15t)-al-(1)* (**8**): Farbloses öliges Gemisch. — UV: λ_{max} 319, 304, 291 m μ . — IR: —CHO 2720, 1735, — $[\text{CH}=\text{CH}]_4$ — 1005/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{CCH}_2[\text{CH}=\text{CH}]_4$ t τ 8.99 (3) ($J = 7$ Hz); m 7.8 (2); m 3–4.5 (8); $\sim\text{C}-\text{CH}_2-[\text{CH}_2]_n\text{CH}_2\text{CHO}$ m 7.82 (2); m 8.5 (2n); m 7.6 (2); t 0.31 (1) ($J = 1.5$ Hz).

⁶⁾ F. Bohlmann und K. M. Kleine, Chem. Ber. **98**, 872 (1965).

MS: M^+ 232.182 (ber. für $C_{16}H_{24}O$ 232.183)

M^+ 246.198 (ber. für $C_{17}H_{26}O$ 246.198)

M^+ 260.213 (ber. für $C_{18}H_{28}O$ 260.214)

Die spektralen Daten stimmen überein mit denen der aus *Centaurea*-Arten isolierten Aldehyde²⁾, bei denen es sich um die C_{15} – C_{17} -Verbindungen handelt. Das gleiche gilt für die aus **6**–**8** durch Boranat-Reduktion erhaltenen Alkohole.

Tetradecatetraen-(4t.6t.10t.12t)-in-(8)-al-(1) (**9**),

Pentadecatetraen-(5t.7t.11t.13t)-in-(9)-al-(1) (**10**),

Hexadecatetraen-(6t.8t.12t.14t)-in-(10)-al-(1) (**11**) und

Heptadecatetraen-(7t.9t.13t.15t)-in-(11)-ol-(1) (**12**):

Farbloses öliges Gemisch. — UV: λ_{\max} 338, 316 (304) $m\mu$. — IR: —CHO 2735, 1740; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 995/cm. — NMR: Praktisch übereinstimmend mit dem von **11** und **12**.

MS: M^+ 200.120 (ber. für $C_{14}H_{16}O$ 200.120)

M^+ 214.136 (ber. für $C_{15}H_{18}O$ 214.136)

M^+ 228.151 (ber. für $C_{16}H_{20}O$ 228.151)

M^+ 242.168 (ber. für $C_{17}H_{22}O$ 242.167).

Tridecatetraen-(3t.5t.9t.11t)-in-(7)-yl-acetat (**14**)

Tetradecatetraen-(4t.6t.10t.12t)-in-(8)-yl-acetat (**15**) und

Pentadecatetraen-(5t.7t.11t.13t)-in-(9)-yl-acetat (**16**):

Farbloses öliges Gemisch. — UV: λ_{\max} 337, 316 (305) $m\mu$. — IR: —C≡C— 2250, —OAc 1750, 1250, *trans.trans*-[CH=CH]₂— 995/cm. — NMR: Praktisch übereinstimmend mit dem von **15**⁴⁾.

MS: M^+ 230.131 (ber. für $C_{15}H_{18}O_2$ 230.131)

M^+ 244.146 (ber. für $C_{16}H_{20}O_2$ 244.146)

M^+ 258.162 (ber. für $C_{17}H_{22}O_2$ 258.162).

Tetradecatetraen-(4t.6t.10t.12t)-in-(8)-ol-(1) (**17**)

Pentadecatetraen-(5t.7t.11t.13t)-in-(9)-ol-(1) (**18**) und

Hexadecatetraen-(6t.8t.12t.14t)-in-(10)-ol-(1) (**19**):

Farbloses öliges Gemisch. — UV: λ_{\max} 337, 316 (305) $m\mu$. — IR- und NMR-Spektren praktisch übereinstimmend mit denen von **18**³⁾ und **19**³⁾.

MS: M^+ 202.136 (ber. für $C_{14}H_{18}O$ 202.136)

M^+ 216.150 (ber. für $C_{15}H_{20}O$ 216.151)

M^+ 230.167 (ber. für $C_{16}H_{22}O$ 230.167).