

# WEITERE ACETYLENVERBINDUNGEN AUS CENTAUREA RUTHENICA\*

RUTH JENTE, FERDINAND BOHLMANN und SIEGMAR SCHÖNEWEISS

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen am 6 September 1978)

**Key Word Index**—*Centaurea ruthenica*; Compositae; new acetylenes; biosynthesis of acetylenes.

**Abstract**—Reinvestigation of the polar fractions of the aerial parts of *Centaurea ruthenica* afforded, in addition to known compounds, more than 20 new ones, mostly in very small quantities, which in many cases could only partly be separated even after acetylation. The structures, however, could be elucidated by spectroscopic methods. Besides additional C<sub>13</sub>-acetylenes, several new C<sub>14</sub>- and C<sub>10</sub>-acetylenes are present. The compounds isolated are of special interest in view of the proposed biosynthetic scheme of acetylenic compounds of this type.

## EINLEITUNG

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß der Biosyntheseweg der Polyacetylenverbindungen über Ölsäure, Linolsäure und Crepisäure (**30**) verläuft [1-3]. Trotz vieler Versuche mit radioaktiv markierten Vorstufen ist es bisher nicht gelungen, Verbindungen, die bei der Biosynthese zwischen **30** und **34** oder zwischen **30** und **40** auftreten sollten, zu erfassen. Deshalb erschien es interessant, in einer Pflanze mit hohem Polypingenhalt nach Polyinen zu suchen, die nur in sehr geringer Konzentration vorliegen, denn häufig zeichnen sich gerade diese Naturstoffe dadurch aus, daß sie einem regen Stoffwechsel unterworfen sind und evtl. Auskunft über mögliche Intermediärprodukte eines Biosyntheseweges geben.

Besonders reich an Polyinen ist *Centaurea ruthenica* Lam., die derartige Verbindungen bis zu 0.5% ihres Frischgewichtes enthält [1]. Bisher wurden aus den oberirdischen Teilen nur C<sub>13</sub>-Polyine mit Entriinen- (**18a**, **18b**, **18c**, **18g**) bzw. Tetrainen-chromophor (**27**, **28a**, **28c**, **28e**, **28g**) sowie ein Folgeprodukt (**17**) isoliert. In den Wurzeln konnten neben Entriinenen (**18a**, **18b**, **18c**, **18f**, **18g**) weitere Polyine mit Endiindien-Chromophor sowohl mit C<sub>17</sub>- (**12**) als auch mit C<sub>13</sub>- Kette (**16a**, **16b**) und ein C<sub>10</sub>-Polyin (**10a**) identifiziert werden [1, 4-7]. Im Gegensatz dazu waren in Kalluskulturen von Spross und Wurzel nur C<sub>14</sub>-Polyine mit Triindien-Chromophor (**22**, **24a**) nachweisbar [8].

Bereits im Zusammenhang mit Biosyntheseuntersuchungen an dieser Pflanze sind bei der Aufarbeitung des Sproßextraktes im polaren Anteil eine Reihe von bisher offenbar noch unbekannten Polyinen beobachtet worden. Um diese Naturstoffe aufzuklären zu können, wurden die polaren Anteile einer grösseren Menge oberirdischer Teile sehr genau auf die in Spuren vorkommenden Polyine untersucht. Dabei wurden neben bekannten über 20 neue Acetylenverbindungen isoliert und in ihrer Konstitution geklärt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die polaren Anteile des Extraktes aus 10 kg oberirdischen Teilen von *Centaurea ruthenica* wurden durch mehrfache Säulenchromatographie in noch sehr uneinheitliche Fraktionen aufgetrennt, von denen die erstere Monoalkohole, die nächste Diole und die letzte Triole enthält.

Von großem Nutzen bei der weiteren Trennung ist neben der Säulen- und Dünnenschichtchromatographie die Verwendung von Sephadex LH-20-Säulen, wobei die Moleküle nach ihrer Größe aufgetrennt werden, solange nur Siebkräfte zur Wirkung kommen. Bei der Anwendung auf Polypine hat sich gezeigt, daß außer der Auftrennung nach unterschiedlicher Kettenlänge ebenfalls eine nach den Chromophoren erfolgt. So wird einerseits ein C<sub>14</sub>-Polypin eher als ein C<sub>10</sub>-Polypin gleichen Typs eluiert, andererseits eine Endiinverbindung eher als eine Verbindung mit gleicher Kettenlänge und gleichen funktionellen Gruppen, jedoch mit Endiinen-Chromophor und diese wiederum eher als die entsprechende Endiindien-Verbindung. *Cis*-, *trans*-Isomere lassen sich so nicht trennen.

Die drei Grobfraktionen werden durch kombinierte Anwendung von Sephadex- und Dünnenschichtchromatographie entweder als Alkohole oder als deren Acetate aufgetrennt. Die vielen, notwendigen Reinigungsschritte sind u.a. ein Grund dafür, daß alle Verbindungen nur in sehr geringer Menge rein erhalten werden konnten. Die Auftrennung der weniger polaren Fraktion liefert schließlich 12 Verbindungen mit jeweils einer Hydroxygruppe und einer weiteren funktionellen Gruppe. Die beiden unpolarensten Verbindungen dieser Gruppe mit Entriinen- und Tetrainen-Chromophor sind die bereits früher aus *C. rutherfordica* isolierten Chlorhydrine **18a** und **28a** (NMR s. Tabellen 1 und 2) [1, 4, 5]. Im deutlichen Abstand folgen bei der DC wiederum eine Verbindung mit Entriinen- und eine mit Tetrainen-Chromophor. Beide Verbindungen geben im MS keinen Molpeak. Durch Anwendung der Defokussing-Methode nach Barber und Elliot [9] ergibt sich aus dem Fragment *m/e* 182, das die Zusammensetzung C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O besitzt, im MS der ersten Verbindung das Molekulargewicht 242. Analog ergibt sich für das Tetrainen aus dem Fragment *m/e* 180(C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O) der Molpeak *m/e* 240. Diese

\* 248. Mitt. in der Serie "Polyacetylenverbindungen"; 247. Mitt. Bohlmann, F. und Abraham, W. R. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1629.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen mit  $\text{MeC}\equiv\text{C}$ -Endgruppe (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard,  $\delta$ -Werte)

H	20b	23b	24b	25a	25c	26a	26c	28a	28h	29a
1	s 2.00	s 2.01	s 2.02	s 2.00	s 2.00	s 2.01	s 2.00	s 2.01	s 2.00	s 2.01
8	d(br) 5.71	d(br) 5.66	d(br) 5.51	d 5.66	d 5.66	d 5.52	d 5.51	—	—	—
9	dd 6.23	dd 6.71	dd 6.53	dd 6.76	dd 6.72	dd 6.57	dd 6.54	—	—	—
10	ddt 5.28	dd 6.30	dd 6.75	dd 6.43	dd 6.36	dd 6.88	dd 6.81	dd 5.89	dd 5.93	dd 5.70
11	dd 5.78	dd 5.89	dd 5.84	dd 5.80	dd 5.93	dd 5.90	dd 6.39	dd 6.37	dd 6.17	—
12	m 1.64	dt 5.41	dt 5.46	m 4.48	m 5.36	m 4.52	m 5.36	m 4.52	m 4.48	m 4.48
13	m 1.98	m 2.0	{ dd 4.02 dd 4.19 }	m 3.72	{ dd 4.02 dd 4.20 }	m 3.72	m 3.80	{ dd 4.02 dd 4.19 }	{ dd 4.07 dd 4.15 }	—
14	t 4.05	t 4.09	t 4.12	—	—	—	—	—	—	—
OAc	s 2.06	s 2.05	s 2.10	s 2.10	2.12	s 2.12	s 2.14	—	s 2.10	s 2.12
OMe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

$\delta$ (Hz) 23b, 25a, 25c: 8.9 = 15.5; 9.10 = 11; 10.11 = 16; 11.12 = 6; 24b, 26a, 26c: 8.9 = 9.10 = 10.5; 10.11 = 15.5; 11.12 ~ 6; 28a: 10.11 = 15; 10.12 ~ 1.5; 11.12 = 7.5; 28h: 10.11 = 16; 10.12 = 1.8; 11.12 = 12.13 = 7; 12.13' = 3.5; 13.13' = 11; 29a: 10.11 = 11; 10.12 = 1.5; 11.12 = 12; 13 = 7; 12.13' = 3.5; 13.13' = 11; 20b: 8.9 = 16; 8.10 = 2; 9.10 = 10.11 = 13.14 ~ 6.5; 23b: 12.13 = 13.14 ~ 6.5; 24b: 12.13 = 13.14 ~ 6; 25a: 12.13 = 7; 12.13' = 3.5; 13.13 = 12; 26a: 12.13 = 7.5; 12.13' = 3.5; 13.13' = 12.

Befunde sind nur mit einer Abspaltung von Essigsäure deutbar. Beide Verbindungen ergeben bei der Oxydation mit Mangandioxid jeweils ein Produkt mit einem zu längeren Wellen verschobenem UV-Spektrum, im ersten Fall mit dem Spektrum eines Entriinenons, im anderen mit dem eines Tetrainenons [5]. Letzteres besitzt die Summenformel  $C_{15}H_{16}O_3$ . Die NMR-Spektren zeigen, (s. Tabellen 1 und 2), daß in beiden Fällen keine einheitlichen Verbindungen vorliegen, sondern *cis*-, *trans*-Isomerenpaare. Alle Daten sind nur vereinbar mit den Strukturen 18d/19a bzw. 28h/29a. Bei den Oxydationsprodukten handelt es sich entsprechend um 18e/19d bzw. 28f/29d. Die Strukturen werden weiter bestätigt durch Ergebnisse von Acetylierungs- und Verseifungs-Reaktionen. Aus 18d/19a bildet sich bei Verseifung das Gemisch der Diole 18c/19b, aus 28h/29a nach vorheriger Acetylierung zu den Diacetaten 28d/29c dann bei anschließender Verseifung das Gemisch der Diole 28b/29b. Die *trans*-Diole sind identisch mit authentischem Material [1].

Eine weitere Substanz fast gleicher Polarität besitzt wieder einen Entriinen-Chromophor. Die massenspektroskopisch ermittelte Summenformel ( $C_{14}H_{14}O_2$ ) und

das NMR-Spektrum (s. Tabelle 2) zeigen, daß es sich um das Isomerenpaar 18h/19c handelt. Acetylenverbindungen mit Methylethergruppierung sind noch nicht beobachtet worden. Evt. handelt es sich bei 18h und 19c um Kunstprodukte, die bei der Methanol-Extraktion des Pflanzenmaterials aus 18a gebildet worden sind. Doch die Tatsache, daß bei den Methoxyverbindungen überwiegend das *cis*, *trans*-Isomere, dagegen bei der mit Chlor substituierten Verbindung nur das *trans*, *trans*-Isomere 18a vorkommt und daß die Methoxyverbindung stark linksdrehend ist, spricht dafür, daß es sich um Naturstoffe handelt. Im Anschluß an 18h/19c eluiert man ein Gemisch von vier Triindien-hydroxyacetaten, von denen lediglich zwei bei der Mangandioxid-Oxydation den Chromophor eines Triindienons [10] ergeben. Die Acetylierungen liefern das bekannte Diacetat 25d [11] und ein sehr ähnliches, offensichtlich ein Isomeres von 25d. Diese Ergebnisse und ferner die der Verseifung zusammen mit den spektroskopischen Daten (s. Tabelle 1) lassen erkennen, daß es sich um 26a, 25a, 25c und 26c handelt.

Die Auftrennung der Diol-Fraktion ergibt zunächst nur zwei einheitliche Verbindungen. Die eine der beiden zeigt das UV-Spektrum eines Enins und das IR-Spektrum zeigt das Vorhandensein einer Hydroxygruppe, einer Acetylen- und einer *trans*-Doppelbindung. Mit Mangandioxid erhält man ein Keton, so daß es sich bei dem Naturstoff um einen Allylalkohol handeln muß. Acetylierung liefert ein Diacetat der Summenformel  $C_{14}H_{20}O_4$ . Die NMR-Spektren des Diols und des Diacetats (s. Tabelle 3) führen zu der Struktur 1a für den Naturstoff. Die andere, nahezu einheitliche Fraktion hat das UV-Absorptionsspektrum eines Diinens [1]. Nach Acetylierung erhält man ein Diacetat. Weder das Diacetat noch die Perhydroverbindung zeigt einen Molpeak im Massenspektrum. Beim Perhydroprodukt beobachtet man lediglich ein Fragment, das offenbar durch doppelte Abspaltung von Essigsäure entstanden ist. Die NMR-Spektren (s. Tabelle 4) sprechen für das Vorliegen des Diols 3a und des Diacetats 3b. Das perhydrierte Diacetat ist entsprechend gaschromatographisch nicht von authentischem 1,14-Diacetoxy-tetradecan zu unterscheiden.

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 18a, 18d, 18h, 19a und 19c

H	18a	18d	18h	19a	19c
1	dd 1.85	dd 1.85	dd 1.84	dd 1.95	dd 1.94
2	dq 6.43	dq 6.43	dq 6.42	dq 6.26	dq 6.23
3	dq 5.57	dq 5.57	dq 5.55	dq 5.56	dq 5.55
10	d(br) 5.91	dd 5.96	dd 5.83	dd 5.97	dd 5.84
11	dd 6.35	dd 6.33	dd 6.23	dd 6.34	dd 6.23
12	m 4.52	m 4.49	m 3.80	m 4.49	m 3.80
13	m 3.79	{ dd 4.03 dd 4.20 }	{ dd 3.51 dd 3.61 }	{ dd 4.03 dd 4.21 }	{ dd 3.51 dd 3.61 }
OAc	—	s 2.11	s 2.11	—	—
OMe	—	—	s 3.35	—	s 3.36

$\delta$ (Hz): 1.2 = 7; 1.3 = 2; 2.3 = 16 (bei 19a: 11.5; bei 19c: 10); 10.11 = 16; 10.12 ~ 1.5; 11.12 ~ 7; 12.13 = 7; 12.13' = 3.5; 13.13' = 12.

Tabelle 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **1a**, **1b**, **2b**, **6b**, **7b**, **10c**, **11b** und **21b**

H	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>2b</b>	<b>6b</b>	<b>7b</b>	<b>10c</b>	<b>11b</b>	<b>21b</b>
1	t 0.94	t 0.90	d(br) 4.61	dd 4.62	dd 4.84	dd 4.65	dd 4.85	s 5.19
2	dq 1.57	$\begin{cases} dq 1.65 \\ dq 1.64 \end{cases}$	dt 5.80	dt 6.28	dt 6.13	dt 6.32	dt 6.17	—
3	ddt 4.08	dt(br) 5.18	dd 6.29	d(br) 5.77	dt 5.69	dt 5.83	d(br) 5.76	d 7.11
4	dd 6.06	dd 5.95	dd 6.50	—	—	—	—	d 6.94
5	ddt 5.68	ddt 5.67	d(br) 5.63	—	—	—	—	—
8	dt 2.45	dt 2.42	dt 2.44	t 2.44	t 2.46	dt 5.83	dt 5.83	s 4.91
9	tt 1.80	tt 1.86	tt 1.87	tt 1.89	tt 1.90	dt 6.32	dt 6.32	—
10	t 3.77	t 4.16	t 4.17	t 4.16	t 4.17	dd 4.65	dd 4.65	—
OAc	—	s 2.06	s 2.09	s 2.09	s 2.09	s 2.10	s 2.10	s 2.09
	—	s 2.06	s 2.06	s 2.07	s 2.07	s 2.10	s 2.10	s 2.13

$J(\text{Hz})$ : 1,2 = 6; 1,3 ~ 1.5; 2,3 = 15.5 (bei **7b** und **11b**: 11); 8,9 = 15.5; 8,10 ~ 1.5; 9,10 = 6; bei **1a/1b**: 1,2 = 7.5; 2,3 = 3.4 ~ 6.5; 3,5 ~ 1.5; 4,5 = 16; 5,8 = 2; 8,9 ~ 7; 9,10 ~ 6.5; bei **2b**: 3,4 ~ 11; 4,5 = 16; 5,8 = 2; 8,9 = 9; 10 = 6.5; bei **6b/7b**: 8,9 = 9; 10 = 6.5; **21b**: 3,4 = 3.8.

Zur Isolierung weiterer Diole werden fraktionsweise Acetylierungen durchgeführt und dann die erhaltenen Diacetate weiter aufgetrennt und gereinigt. Zunächst wird eine Verbindung mit einem uncharakteristischen UV-Spektrum und der Summenformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$  isoliert. Das NMR-Spektrum zeigt, (s. Tabelle 3), daß es sich um **21b** handeln muß, demnach hat der Naturstoff die Struktur **21a**. In der Reihenfolge geringfügig abnehmender  $R_f$ -Werte werden weitere Polyne isoliert und identifiziert. Bei einem Dienin mit der Summenformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$  handelt es sich nach dem NMR-Spektrum um **2b** (s. Tabelle 3). Entsprechend kommt dem Naturstoff die Struktur **2a** zu. Anschließend erhält man wiederum ein Isomerenpaar mit dem UV-Spektrum eines Endiinens. Das MS ergibt durch Hochauflösung des Molpeaks die Summenformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Dem NMR-Spektrum (s. Tabelle 3) zufolge liegt neben **10c** das *cis*, *trans*-Isomere **11b** vor. Entsprechend handelt es sich bei den Naturstoffen um **10b** und **11a**. Das *cis*, *cis*-Isomere ist bereits aus Pflanzen isoliert worden [12]. Im Anschluß an **10c** isoliert man die *cis*, *trans*-isomeren Endiine **6b** und **7b**. Im MS ist nur das Fragment M - HOAc deutlich erkennbar ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ). Das NMR-Spektrum (s. Tabelle 3) läßt jedoch keinen Zweifel

an den Strukturen. Die entsprechenden Naturstoffe sind also **6a** und **7a**. Vermutlich kommen **10b** und **6a** in Pilzkulturen vor [13].

Das anschließend erhaltene Triinen ist identisch mit **20b** (s. Tabelle 1) und das Endiindien mit **13b** (s. Tabelle 4). Die zugrunde liegenden, bereits bekannten Naturstoffe sind demnach **20a** [14] und **13a** [15]. Auch das sich anschließende Triindien **23b** ist bekannt [10]. Im NMR-Spektrum erkennt man jedoch, daß neben **23b** das *cis*-Isomere **24b** vorliegt (s. Tabelle 1). Den Naturstoffen kommen demnach die bereits bekannten Strukturen **23a** [16] und **24a** [8] zu.

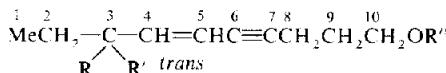
Die Grobfaktion mit den polarsten Verbindungen läßt sich durch wiederholte Chromatographie in drei Fraktionen auftrennen: eine Fraktion mit Endiin-, eine mit Endiinen- und eine mit Endiindien-Chromophor. Jedoch nach dem NMR-Spektrum erweisen sich diese Fraktionen als nicht einheitlich und lassen sich nach Acetylierung mittels DC erneut in jeweils zwei Fraktionen mit gleichem Chromophor auftrennen.

Von den Endiin-Acetaten sind nur sehr geringe Mengen vorhanden. Im NMR-Spektrum erkennt man drei acetylierte Naturstoffe mit jeweils drei Acetatgruppen (s. Tabelle 4), die Naturstoffe selbst sind also Triole.

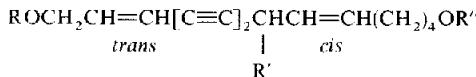
Tabelle 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **3a**, **3b**, **4b**, **5b**, **8b**, **9b**, **13b**, **14b** und **15b**

H	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>4b</b>	<b>5b</b>	<b>8b</b>	<b>9b</b>	<b>13b</b>	<b>14b</b>	<b>15b</b>
1	dd 4.24	dd 4.62	dd 4.60	dd 4.62	dd 4.63	dd 4.62	dd 4.64	dd 4.65	dd 4.64
2	dt 6.37	dt 6.27	dt 6.33	dt 6.31	dt 6.31	dt 6.28	dt 6.30	dt 6.29	dt 6.32
3	dt 5.79	d(br) 5.76	d(br) 5.73	d(br) 5.75	d(br) 5.82	d(br) 5.81	d(br) 5.84	d(br) 5.84	d(br) 5.82
8	d(br) 3.07	d(br) 3.07	t 2.46	m 5.3	d 5.76	d(br) 5.56	d(br) 5.57	d 5.70	d 5.54
9	—	—	m 1.82	m 1.6	dd 6.19	dt 6.28	dd 6.70	dd 6.67	dd 6.47
10	$\begin{cases} m 5.45 \\ m 4.54 \end{cases}$	$\begin{cases} m 5.47 \\ m 4.54 \end{cases}$	$\begin{cases} m 1.41 \\ m 1.41 \end{cases}$	m 1.43	dt 5.29	dt 2.19	dd 6.14	dd 6.31	dd 6.75
11	dt 2.09	m 2.09	m 1.69	m 1.43	m 1.64	dt 1.87	dt 5.87	dd 5.76	dd 5.84
12	$\begin{cases} m 1.61 \\ m 1.61 \end{cases}$	$\begin{cases} m 1.64 \\ m 4.95 \end{cases}$	$\begin{cases} m 1.69 \\ m 1.69 \end{cases}$	m 1.6	m 1.39	tt 4.97	dt 2.24	dt 5.41	dt 5.42
13	t 3.66	t 4.07	t 4.04	t 4.05	t 4.05	m 1.64	m 1.69	tt 1.76	m 1.98
14	—	s 2.08	s 2.07	s 2.07	s 2.09	s 2.09	s 2.09	t 4.11	t 4.10
OAc	—	s 2.05	s 2.05	s 2.07	s 2.07	s 2.06	s 2.06	s 2.07	s 2.08
	—	—	s 2.04	s 2.04	s 2.05	s 2.06	—	s 2.05	s 2.06

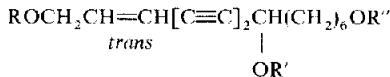
$J(\text{Hz})$ : 1,2 = 5.5–6.0; 1,3 = 1.8; 2,3 = 15.5–16.0; **3a/3b**, **4b**: 8,9 = 10,11 = 11,12 = 13,14 ~ 6.5; **5b**: 8,9 = 13,14 = 6.5; **8b**: 8,9 = 16; 9,10 = 10,11 = 13,14 = 6.5; **9b**: 8,9 = 16; 9,10 = 10,11 = 7.5; 11,12 = 6; 12,13 = 13,14 = 7; **13b**: 8,9 = 16; 9,10 = 11; 10,11 = 16; 11,12 = 12,13 = 7; 13,14 = 6; **14b**: 8,9 = 16; 9,10 = 11; 10,11 = 15; 11,12 = 12,13 = 13,14 = 6; **15b**: 8,9 = 9,10 = 11; 10,11 = 15.5; 11,12 = 7; 12,13 = 13,14 = 6.



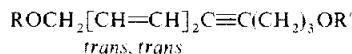
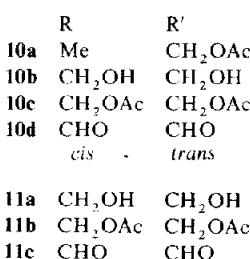
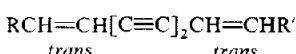
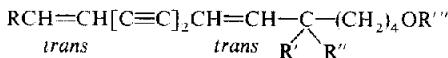
	R	R'	R''
1a	H	OH	H
1b	H	OAc	Ac
1c	$\overbrace{\text{O}}$	H	



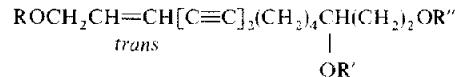
	R	R'	R''
3a	H	H	H
3b	Ac	H	Ac
3c	H	OH	H
3d	Ac	OAc	Ac



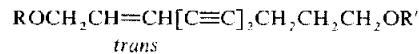
	R	R'	R''
5a	H	H	H
5b	Ac	Ac	Ac



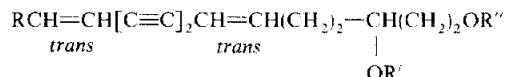
	R	R'
2a	H	H
2b	Ac	Ac



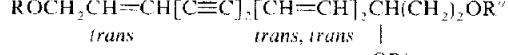
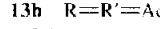
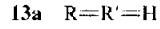
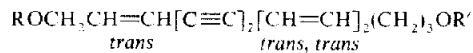
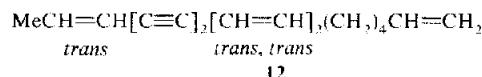
	R	R'	R''
4a	H	H	H
4b	Ac	Ac	Ac



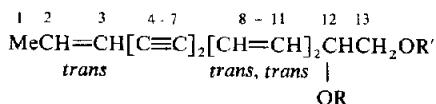
	R	R'
6a	H	H
6b	Ac	Ac
	cis	
7a	H	H
7b	Ac	Ac



	9a	CH <sub>2</sub> OH	H	H
9b	CH <sub>2</sub> OAc	OAc	Ac	Ac
9c	CHO		Ac	Ac

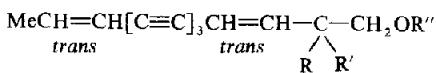


Es können auch eindeutig Partialstrukturen aufgestellt werden. Aus den Kopplungskonstanten der NMR-Spektren (s. Tabelle 4) ist zu erkennen, daß in diesen Verbindungen eine *trans*-Doppelbindung vorliegt. Nicht eindeutig bestimmbar ist der übrige Kettenende. In der weniger polaren Fraktion besitzt der Naturstoff nach dem Massenspektrum ( $M^+$  m/e 362 und 360) eine C<sub>14</sub>-Kette, jedoch das Vorhandensein eines zweiten Peaks mit der Differenz von zwei Masseneinheiten läßt vermuten, daß in der Fraktion zusätzlich ein weiteres Triacetat mit einer isolierten Doppelbindung vorhanden ist. Im NMR-Spektrum beobachtet man entsprechend ein Dublett bei 6.14, allerdings sind die Signale nicht alle sicher zuzuordnen, da das Gemisch nicht trennbar war. Diese Daten und der Vergleich der Lagen der Signale der drei Acetatgruppen im NMR-Spektrum mit



16a R = R' = H

16b R = R' = Ac



18a R R' R''

18b H Cl H

18c H OH H

18d H OH Ac

18e O Ac

18f H OAc H

18g H OAc Ac

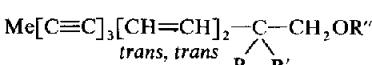
18h H OMe H  
*cis, trans*

19a H OH Ac

19b H OH H

19c H OMe H

19d O Ac



25a R R' R''

25b H OH Ac

25c H OH H

25d H OAc H

25e O Ac

*cis, trans*

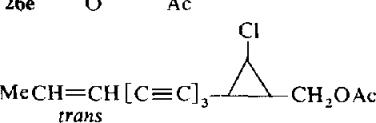
26a H OH Ac

26b H OH H

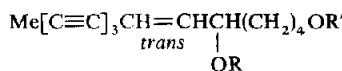
26c H OAc H

26d H OAc Ac

26e O Ac

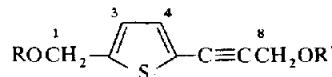


17



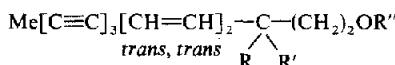
20a R = R' = H

20b R = R' = Ac



21a R = R' = H

21b R = R' = Ac



22 R R' R''

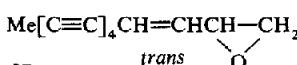
23a H OH H

23b H OAc Ac

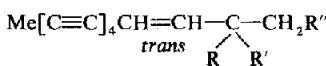
*cis, trans*

24a H OH H

24b H OAc Ac



27



28a R R' R''

28b H Cl OH

28c H OH OH

28d H OAc OAc

28e H OH Cl

28f O OAc

28g H OAc Cl

28h H OH OAc

*cis*

29a H OH OAc

29b H OH OH

29c H OAc OAc

29d O OAc

denen der in anderen hier untersuchten Polyine machen für die beiden Triacetate die Strukturen **5b** und evtl. **3d** wahrscheinlich. Für die Struktur **3d** spricht auch die Abspaltung des Acetoxyradikals (*m/e* 301). Demnach könnte es sich bei den Naturstoffen um das Endiintriol **5a** und die entsprechende 9,10-Dehydroverbindung **3c** handeln.

Das etwas polarere Endiin hat ein ähnliches NMR-Spektrum (s. Tabelle 4) wie **5b**, doch es weichen die Lagen der Acetatgruppen geringfügig von denen in **5b** ab. Im Massenspektrum ist der Molpeak 362 nicht

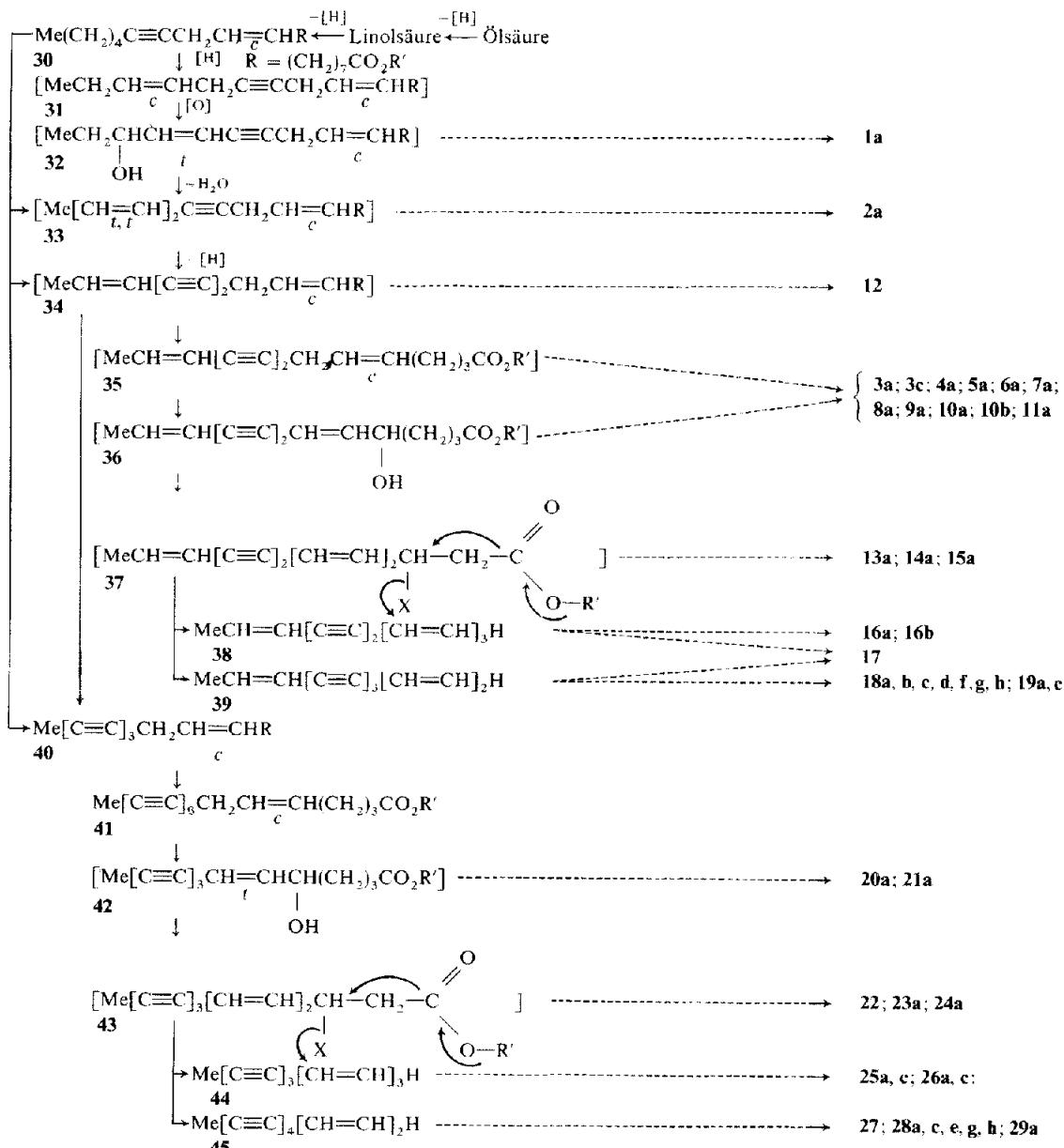
sehr intensiv, doch eindeutig sind die Fragmente  $[\text{M} - \text{HOAc}]^+$ ,  $[\text{M} - 2 \text{HOAc}]^+$  und  $[\text{M} - 2 \text{HOAc} - \text{MeCO}]^+$  erkennbar. Es handelt sich demnach wiederum um ein Triacetat und entsprechend beim Naturstoff um ein Triol. Zwei funktionelle Gruppen stehen an den C-Kettenenden, die dritte an einem nicht allylischen C-Atom. Somit muß ein Stellungsisomeres von **5b** bzw. **5a** vorliegen. In Analogie zu **9a** (s.u.) ist die Struktur **4a** für den Naturstoff am wahrscheinlichsten.

Von den acetylierten Endiinenen besitzt das weniger polare die Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$  und damit wieder-

um eine C<sub>14</sub>-Kette mit drei Acetatgruppen. Bei vorsichtiger Mangandioxid-Oxydation des entsprechenden Triols erhält man ein UV-Absorptionsspektrum, welches dem Chromophor Onendiinenon zuzuordnen ist [17]. Zusammen mit dem NMR-Spektrum (s. Tabelle 4) kommt nur die Struktur **8b** für das Endiinentriacetat und für den Naturstoff **8a** in Betracht. Interessanterweise ist ein entsprechendes Tetrahydropyranerivat bereits aus Campanulaceen isoliert worden [18].

Das zweite Entriinen-triacetat zeigt im Massenspektrum den gleichen Molpeak wie **8b**. Aus dem NMR-Spektrum ist zu erkennen (s. Tabelle 4), daß der Kettenkopf identisch mit dem der vorstehenden Verbindung ist. Bereits das Massenspektrum deutet an, daß die nicht endständige Acetatgruppe dieser Verbindung in anderer Position als bei **8b** stehen muß. Durch schönendes Verseifen erhält man wieder die Ausgangsverbindung.

Nach vorsichtiger Mangandioxid-Oxydation erhält man das UV-Spektrum eines Endiinenons [19]. Zusammen mit den NMR-Daten (s. Tabelle 4) ergibt sich für das Triacetat die Struktur **9b** und entsprechend für den Naturstoff als wahrscheinliche Struktur **9a**. Die 12-Stellung der sekundären O-Funktion läßt sich aus den NMR-Daten wahrscheinlich machen, da nur so verständlich ist, daß das Signal der Protonen am C-11 eine tiefere Lage aufweist. Bei den polarsten Triacetaten handelt es sich um zwei Endiindiene, von denen das weniger polare Triacetat im MS das Fragment M = HOAc (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>) aufweist. Es handelt sich also wieder um eine C<sub>14</sub>-Verbindung. Das NMR-Spektrum (s. Tabelle 4) ist gut mit der Struktur **14b** vereinbar, so daß der Naturstoff **14a** vorliegen dürfte. Das polarere Endiindien-triacetat ist sehr instabil und geht bereits bei der präparativen DC langsam in **14b** über. Im Gegen-



Schema 1. Biogenetische Zusammenhänge der in *Centaurea ruthenica* vorkommenden Acetylenverbindungen.

satz zum rechtsdrehenden Triacetat **14b** ist dieses linksdrehend. Das NMR-Spektrum (s. Tabelle 4) ist in Übereinstimmung mit der Struktur **15b**, so daß als Naturstoff **15a** vorliegt, ein *cis*-Isomeres von **14a**.

Überblickt man die jetzt vorliegenden Ergebnisse, so überrascht zunächst die Vielzahl von Verbindungen aus *C. ruthenica*. Zu den fünfzehn bereits bekannten Polyninen der Pflanze sind hinzugekommen: (1-9)**a**, **3c**, **10b**, **11a**, **13a**, **14a**, **15a**, **18d**, **h**, **19a**, **c**, **20a**, **21a**, **23a**, **24a**, **25a**, **c**, **26a**, **c**, **28h**, **29a**, von denen **24a** bereits aus Kallusgewebe und **13a**, **20a** und **23a** aus anderen Pflanzen isoliert wurden. Die vorliegende Untersuchung hat weiterhin gezeigt, daß die aus dem Kallusgewebe isolierten C<sub>14</sub>-Triindiene [8] ebenfalls in der intakten Pflanze vertreten sind und daß somit im Kallusgewebe nur genetisch festgelegte Polyne gebildet werden.

Das Vorkommen einer derartigen Vielzahl so unterschiedlicher Verbindungen in einer Pflanze ist verständlich, wenn man die biosynthetischen Zusammenhänge betrachtet. Werden die Verbindungen in der Reihenfolge ihres ungesättigten Charakters im Kettenteil C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub> sortiert, ergibt sich ein hypothetisches Biosyntheseschema (s. Schema 1), was im wesentlichen mit dem bisher aufgestellten übereinstimmt [1, 3, 8]. Die Umwandlung von Crepissäure (**30**) in natürlich vorkommende Polyne ist an vielen Beispielen bewiesen worden [2, 3, 20, 21]. Offensichtlich entsteht die Dreifachbindung der Crepissäure durch Dehydrierung der Δ 12,13-*cis*-Doppelbindung der Linolsäure [1]. Sollte die enzymatische Bildung einer Dreifachbindung generell durch Dehydrierung einer Doppelbindung vor sich gehen, wäre zunächst **31** als eine im Biosyntheseschema auf **30** folgende Verbindung mit einem sich anschließenden Übergang in **32** durch eine Lipoxygenasereaktion durchaus denkbar. Eine weiterführende Reaktion könnte die Wasserabspaltung sein. Dadurch würde aus **32** die Verbindung **33**, aber auch **37** aus **36** bzw. **43** aus **42** (X = H) entstehen. Die letzten beiden Übergänge sind durch Biosyntheseversuche mit markierten Verbindungen wahrscheinlich gemacht worden [1, 8]. Möglicherweise könnte dann schrittweise Dehydrierung der *trans*, *trans*-Doppelbindungen in **33** zur Bildung von **34** und **40** führen. Nach den Kenntnissen über den weiteren Biosyntheseweg zu den bekannten Polyninen dürfte die Gesamtheit aller Polyne in *C. ruthenica* die Existenz der Zwischenprodukte **32** bis **34** und **40** in einer Pflanze indirekt beweisen. Doch unbeantwortet bleibt die Frage, ob sie einem weitgehend allgemeingültigen Biosyntheseweg zuzuordnen sind, wie im Schema einerseits gezeigt ist oder ob die Bildung von **33**, **34** und **40** aus **30** anders erfolgt, evtl. auf einem direkteren Weg und folglich **31** und **32** keine generellen Zwischenprodukte bei der Biosynthese derartiger Polyne sind. **32** würde dann nur einen speziellen Nebenweg aufzeigen. Zur Überprüfung dieser Fragen sind Versuche mit markierten Verbindungen notwendig.

## EXPERIMENTELLES

Allgemeine Arbeitstechniken. UV-Spektren in Et<sub>2</sub>O, Varian Cary 118; IR-Spektrum: in CCl<sub>4</sub>, Beckman IR 9; NMR-Spektren: in CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard, Bruker WH 270; Massenspektren: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV Direkteinlaß; Optische Rotation: in CHCl<sub>3</sub>, Perkin-Elmer 141 Polarimeter. Gaschromatographie (GC): Perkin-Elmer-Fraktometer F 20, Säule 25 m, Glas, OV 17, Inj. Temp.

220°, Säulentemp. 110°, Angabe in KOVTAS-Index I. Säulen-chromatographie (SC): an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (schwach sauer, Akt.-St. III), als Elutionsmittel Et<sub>2</sub>O-Petrolether 30-60° (Et<sub>2</sub>O-PE) oder Et<sub>2</sub>O-MeOH, oder an Sephadex LH-20 (Seph.) (Pharmacia) mit MeOH. Dünnenschichtchromatographie (DC) an Si gel 60 F 254, 0.25 mm (Merck) mit Et<sub>2</sub>O-PE als Laufmittel, eluiert mit Et<sub>2</sub>O oder MeOH. Wegen der geringen Substanzmengen konnten weder quantitative UV-Spektren noch definierte Drehwerte aufgenommen werden. Mengenangaben sind aus den UV-Spektren bzw. bei Gemischen aus den NMR-Spektren abgeschätzt worden. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der spektroskopischen Daten und durch DC-Vergleich. Von einigen bereits bekannten Verbindungen, von denen noch keine klaren NMR-Daten bekannt waren, sind diese mit in die Tabellen aufgenommen worden.

MnO<sub>2</sub>-Oxydation. Die Substanz (Ansatz bis zu 0.1 mg, bei größerer Menge doppelter Ansatz) wurde in ca 2 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und mit 20-50 mg MnO<sub>2</sub> solange geschüttelt, bis der Chromophor der Ausgangsverbindung weitgehend verschwunden und in einem neuen, langwelligeren übergegangen war. Durch Abzentrifugieren wurde das MnO<sub>2</sub> entfernt.

Acetylierung. Zu der zu acetylierenden Hydroxyverbindung (Ansatz bis zu 1 mg Substanz, bei größeren Mengen doppelter Ansatz) fügte man 0.05 ml Ac<sub>2</sub>O, 0.015 ml absol. Pyridin und ca 1 mg 4-Pyrrolidino-pyridin als Katalysator [22] hinzu und ließ 4 hr unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß stehen, versetzte danach mit Et<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O. Das acetylierte Produkt wurde in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, die vereinigten etherischen Phasen wurden mit verd. HCl ausgeschüttelt, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert.

Verseifung. Die Substanz (bis zu 1 mg) erwärme man unter Röhren in 0.5 ml MeOH mit 0.25 ml 3 N KOH für eine Minute auf 55°, danach wurde die Substanz in Et<sub>2</sub>O aufgenommen.

Isolierung und Identifizierung der Inhaltsstoffe. 10 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile von *Centaurea ruthenica* Lam. (aus dem Botanischen Garten Berlin-Dahlem) wurden zunächst mit Et<sub>2</sub>O-PE (2:1), anschließend mit MeOH-Et<sub>2</sub>O (1:1) 48 hr bei Raumtemperatur extrahiert. Der MeOH-Extrakt wurde im Vak. eingedampft und der Rückstand in Et<sub>2</sub>O weitgehend wieder aufgenommen. Dieser etherische Auszug wurde mit dem Et<sub>2</sub>O-PE-Extrakt vereinigt und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Das Eluat von reinem PE bis Et<sub>2</sub>O-PE 1:3 wurde nicht untersucht. Alle darauf folgenden Eluate waren stark gelb bzw. grün gefärbt. Die vereinigten Eluate mit Et<sub>2</sub>O-PE 1:2 bis 1:1 (Eluat I) enthielten an Acetylenverbindungen im wesentlichen Monole, die mit Et<sub>2</sub>O-PE 1:1 bis 3:1 (Eluat II) die Diole, die mit Et<sub>2</sub>O und anschließend mit MeOH-Et<sub>2</sub>O 1:1 bis reinem MeOH (Eluat III) die Triole.

Eluat I wurde zunächst durch Chromatographie (Seph.) nach erkennbaren Chromophoren grob aufgetrennt. Durch wiederholte kombinierte DC mit Et<sub>2</sub>O-PE (1:1) bzw. mit Benzol (mehrmaliges Entwickeln jeder DC) und durch erneute Chromatographie (Seph.) unmittelbar vor Aufnahme der spektroskopischen Daten erhielt man schließlich ca 2 mg **18a**, 0.5 mg **28a**, 2 mg eines Gemisches von **18d** und **19a**, 2 mg von **28h** und **29a**, 2 mg **18h** und **19c**, 1 mg **26a**, 2 mg **25a** und 1.5 mg eines Gemisches von **25c** und **26c**. Eluat II und Eluat III wurden zunächst durch wiederholte DC (Et<sub>2</sub>O-PE 3:2 bis 100% Et<sub>2</sub>O) und Chromatographie an Seph. in eine große Anzahl von Fraktionen nach Polarität und Chromophor sortiert. Man erhielt 2.1 mg **1a** und 2 mg **3a** als reine Verbindungen. Die übrigen noch nicht einheitlichen Fraktionen wurden zunächst acetyliert und dann erneut mittels DC und SC (Seph.) aufgetrennt. So erhielt man aus dem ursprünglichen Eluat II ca 2 mg **21b**, 1 mg **2b**, 1 mg eines Gemisches von **10c** und **11b**, 1.5 mg aus **6b** und **7b**, 1 mg **20b**, 1 mg **13b**, 2 mg **23b** und 2 mg **24b**. Aus

Eluat III isolierte man 0.3 mg eines Gemisches von **3d** und **5b**, 0.1 mg **4b**, 3 mg **8b**, 2 mg **9b**, 3 mg **14b** und 2 mg **15b**.

**Deca-4t-en-6-in-3,10-diol (1a).** Farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  = (236, 227 nm; IR: OH 3610, 3440; C≡C 2250, 2210; trans-CH=CH 1635, 960 cm<sup>-1</sup>; Opt. Rot.: linksdrehend. MnO<sub>2</sub>-Oxydation ergab **1c**, (Et<sub>2</sub>O-PE 1:1), farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  266 nm, Acetylierung: 2 mg **1a** ergab 1.4 mg **1b** (Et<sub>2</sub>O PE 1:3), farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  = (236, 227 nm; MS: 252.135 (M<sup>+</sup>, 10%) (ber. für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> 252.136); 210 (M - Keten, 8); 193 (M - AcO<sup>+</sup>, 5); 192 (M - HOAc, 6); 167 (210 - MeCO<sup>+</sup>, 16); 150 (192 - Keten, 20); 149 (192 - MeCO<sup>+</sup>, 23); 132 (192 - HOAc, 75); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100). Opt. Rot.: rechtsdrehend.

**Deca-2t,4t-dien-6-in-1,10-diol (2a).** **2a** wurde nur als Acetat **2b** rein erhalten, farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  276, 265 nm; MS: (m/e) 250.122 (M<sup>+</sup>, 1%) (ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> 250.121); 190 (M - HOAc, 2); 148 (190 - Keten, 7); 130 (190 - HOAc, 16); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100).

**Tetradeca-2t,9c-dien-4,6-diin-1,14-diol (3a).** Farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  283, 267, 253, 240, 231, 214 nm. Acetylierung ergab **3b** (Et<sub>2</sub>O-PE 1:3). 1 mg **3b** wurde in 4 ml Et<sub>2</sub>O unter Zusatz von 0.05 ml Eisessig in Gegenwart von Pd-BaSO<sub>4</sub> perhydriert.

Farbloses Öl; MS: (m/e) 194 (M - 2 HOAc, 100%), gaschromatographisch identisch mit authent. Material, (KOVAT'S-Index  $I_{110}^{107}$  1675).

**Tetradeca-2t,9c-dien-4,6-diin-1,8,14-triol (3c).** **3c** wurde als Acetat **3d** zusammen mit **5b** isoliert und war von diesem nicht abtrennbar. NMR ( $\delta$ ): 8-H d 6.14 ( $J$  = 6.5 Hz); 9, 10-H m 5.63 (die übrigen Signale entsprechen denen vor **5b**). MS: (m/e) 360 (M<sup>+</sup>, 4%); 301 (M - AcO<sup>+</sup>, 8); 259 (301 - Keten, 6); 258 (301 - MeCO<sup>+</sup>, 10); 198 (258 - HOAc, 18); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100).

**Tetradeca-2t-en-4,6-diin-1,12,14-triol (4a).** **4a** wurde als Acetat **4b** rein erhalten, farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  283, 267, 252, 240, 230, 213 nm; MS: (m/e) 362 (M<sup>+</sup>, 0.5%); 320 (M - Keten, 2); 302 (M - HOAc, 4); 242 (302 - HOAc, 7); 199 (242 - MeCO<sup>+</sup>, 17); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100).

**Tetradeca-2t-en-4,6-diin-1,8,14-triol (5a).** **5a** wurde auch als Acetat **5b** nicht völlig rein erhalten, farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  284, 268, 253, 240, 230, 213 nm; MS: (m/e) 362 (M<sup>+</sup>, 6%); 302 (M - HOAc, 6); 242 (302 - HOAc, 6); 199 (242 - MeCO<sup>+</sup>, 28); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100).

**Deca-2t-en-4,6-diin-1,10-diol (6a)** und **Deca-2c-en-4,6-diin-1,10-diol (7a).** **6a** und **7a** wurden als Acetate **6b** und **7b** rein erhalten; Relation **6b**/**7b** betrug ca 1:3, farbloses, öliges Gemisch, UV:  $\lambda_{\max}$  283, 267, 253, 240, 230, 213 nm; MS: (m/e) 248 (M<sup>+</sup>, <1%); 206 (M - Keten, 1) 188, 085 (M - HOAc, 3) (ber. für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 188.084); 163 (206 - MeCO<sup>+</sup>, 3); 128 (188 - HOAc, 29); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100).

**Tetradeca-2t,8t-dien-4,6-diin-1,10,14-triol (8a).** **8a** wurde als Acetat **8b** rein erhalten, farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  314, 295, 277, 262, 247, 237, 231 nm; MS: (m/e) 360.157 (M<sup>+</sup>, 1%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> 360.157); 300 (M - HOAc, 4); 258 (300 - Keten, 26); 257 (300 - MeCO<sup>+</sup>, 2); 198 (258 - HOAc, 12); 197 (198 - H, 7); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100). Opt. Rot.: linksdrehend. MnO<sub>2</sub>-Oxydation mit ca 0.02 mg **8a** führte zu **8c**, farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  345, 322, 306 nm.

**Tetradeca-2t,8t-dien-4,6-diin-1,12,14-triol (9a).** **9a** wurde als Acetat **9b** rein erhalten, farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  313, 294, 277, 262, 247, 237, 231 nm; MS: (m/e) 360 (M<sup>+</sup>, <1%); 300.136 (M - HOAc, 7) (ber. für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> 300.136); 258 (300 - Keten, 8); 240 (300 - HOAc, 13); 198 (240 - Keten, 7); 197 (198 - H, 15); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100). Opt. Rot.: rechtsdrehend. Verseifung von **9b** (0.02 mg) ergab **9a**, das im Vergleich zu **8a** geringfügig polarer ist. MnO<sub>2</sub>-Oxydation von **9a** ergab **9c**, farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  337, 317, 299, 282, 262, 248 nm.

**Deca-2t,8t-dien-4,6-diin-1,10-diol (10b)** und **Deca-2c,8t-dien-**

**4,6-diin-1,10-diol (11a).** **10b** und **11a** wurden als Acetate **10c** und **11b** rein erhalten, farbloses öliges Gemisch, UV:  $\lambda_{\max}$  313, 294, 277, 262, 247, 237, 230 nm; MS: (m/e) 246.091 (M<sup>+</sup>, 2%) (ber. für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> 246.089); 186 (M - HOAc, 5); 144 (186 - Keten, 10); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100). Verseifung von **10c** und **11b** (0.1 mg) ergab das entsprechende Alkoholgemisch **10b** und **11a**, identisch mit authentischem Material (hergestellt durch oxidative Kupplung von Pent-2t-en-4-in-1-ol). MnO<sub>2</sub>-Oxydation des Isomerengemisches **10b** und **11a** ergab **10d** und **11c**, farbloses, öliges Gemisch, UV:  $\lambda_{\max}$  345, 322, 304 nm (vgl. [17]).

**Tetradeca-2t,8t,10t-trien-4,6-diin-1,14-diol (13a).** **13a** wurde als Acetat **13b** rein erhalten, farbloses Öl, identisch mit authentischem Material. UV:  $\lambda_{\max}$  337, 315, 296, 279, 267, 254 nm; MS: (m/e) 300.137 (M<sup>+</sup>, 7%) (ber. für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 300.136); 240 (M - HOAc, 6); 197 (240 - MeCO<sup>+</sup>, 20); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100).

**Tetradeca-2t,8t,10t-trien-4,6-diin-1,12,14-triol (14a)** und **Tetradeca-2t,8c,10t-trien-4,6-diin-1,12,14-triol (15a).** **14a** und **15a** wurden als Acetate **14b** und **15b** rein erhalten und in die einzelnen Isomeren **14b** und **15b** aufgetrennt, farblose Öle, UV:  $\lambda_{\max}$  336, 315, 296, 279, 267, 250 nm; MS: (m/e) 358 (M<sup>+</sup>, <1%); 298.121 (M - HOAc, 3) (ber. für C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> 298.121); 256 (298 - Keten, 25); 255 (298 - MeCO<sup>+</sup>, 10); 196 (256 - HOAc, 55); 195 (255 - HOAc, 50); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100). Opt. Rot.: **14b** ist rechtsdrehend, **15b** linksdrehend.

**13-Acetoxy-trideca-2t,10t-dien-4,6,8-triin-12-ol (18d)** und **13-Acetoxy-trideca-2c,10t-dien-4,6,8-triin-12-ol (19a).** **18d** und **19a** wurden als Isomerengemisch (**18d**/**19a** = 3:2) erhalten, farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  353, 329, 308, 289, 267, 254, 245 nm; MS: (m/e) 242 (M<sup>+</sup>, über den metastabilen Peak zu 182 nach der Defokusung-Methode [9]): 182.073 (M - HOAc, 73%) (ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O 182.073); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100). MnO<sub>2</sub>-Oxydation des Gemisches **18d** und **19a** (ca 0.1 mg) ergab das Gemisch **18e** und **19d**. farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  365, 339, 317 nm. Verseifung des Gemisches **18d** und **19a** ergab **18c** und **19b**, identisch mit authentischem Material.

**12-Methoxy-trideca-2t,10t-dien-4,6,8-triin-13-ol (18h)** und **12-Methoxy-trideca-2c,10t-dien-4,6,8-triin-13-ol (19c).** **18h** und **19c** wurden als Isomerengemisch (**18h**/**19c** = 2:3) erhalten, farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  353, 329, 308, 289, 267, 254, 245 nm; MS: (m/e) 214.099 (M<sup>+</sup>, 17%) (ber. für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 214.099); 183 (M - CH<sub>2</sub>OH, 100). Opt. Rot.: stark linksdrehend.

**Tetradeca-8t-en-2,4,6-triin-10,14-diol (20a).** **20a** wurde als Diacetat **20b** rein erhalten, identisch mit authentischem Material, (2 × in Et<sub>2</sub>O PE 3:7), farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  329, 308, 289, 271, 257, 242, 230 nm; MS: (m/e) 300.134 (M<sup>+</sup>, 5%) (ber. für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> 300.136); 241 (M - AcO<sup>+</sup>, 1); 240 (M - HOAc, 2); 199 (241 - Keten, 24); 198 (240 - Keten, 5); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100). Opt. Rot.: rechtsdrehend.

**5-Hydroxymethyl-2-[3-hydroxy-propinyl]-thiophen (21a).** **21a** wurde als Diacetat **21b** rein erhalten, farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max}$  274 (br.) nm; MS: (m/e) 252.046 (M<sup>+</sup>, 8%) (ber. für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S 252.046); 210 (M - Keten, 16); 209 (M - MeCO<sup>+</sup>, 11); 193 (M - AcO<sup>+</sup>, 15); 192 (M - HOAc, 9); 151 (193 - Keten, 14); 150 (193 - MeCO<sup>+</sup>, 32); 43 (MeCO<sup>+</sup>, 100).

**Tetradeca-8t,10t-dien-2,4,6-triin-12,14-diol (23a)** und **Tetradeca-8c,10t-dien-2,4,6-triin-12,14-diol (24a).** **23a** und **24a** wurden als Diacetat gereinigt und in die Isomeren **23b** und **24b** partiell aufgetrennt. **23b** war im DC-Test identisch mit authentischem Material, farbloses, öliges Gemisch, UV:  $\lambda_{\max}$  347, 324, 305, 288, 268, 257, 242 nm; MS: (m/e) kein Molpeak. Verseifung von **23b** und von **24b** ergab **23a** bzw. **24a**. Beide waren im DC-Test identisch mit authentischem Material. In DC-Test zeigte **23b** eine geringfügig größere Wanderungsgeschwindigkeit als **24b**, **23a** dagegen eine etwas geringere als **24a**.

**13-Acetoxy-trideca-8t,10t-dien-2,4,6-triin-12-ol (25a)** und

**13-Acetoxy-trideca-8c,10t-dien-2,4,6-triin-12-ol (26a)**; Farblose Öle, UV:  $\lambda_{\max}$  346, 323, 303, 286, 268, 257, 246 nm. MS: (*m/e*) 242.094 ( $M^+$ , 2%) (ber. für  $C_{15}H_{14}O_3$  242.094; 199 ( $M - MeCO'$ , 4); 182 ( $M - HOAc$ , 9); 43 ( $MeCO^+$ , 100). Die  $MnO_2$ -Oxydationen von je 0.02 mg **25a** und **26a** ergaben **25e** bzw. **26e**, farblose Öle, UV:  $\lambda_{\max}$  365, 340, 319, 304, 283, 270 nm. Die Acetylierungen von **25a** und **26a** ergaben **25d** bzw. **26d**. Durch Verseifung von **25d** und **26d** erhält man **25b** bzw. **26b**, die nach DC-Test ( $Et_2O$ ) etwas unpolarer als **23a** sind.

**12-Acetoxy-trideca-8t,10t-dien-2,4,6-triin-13-ol (25c)** und **12-Acetoxy-trideca-8c,10t-dien-2,4,6-triin-13-ol (26c)**, **25c** und **26c** wurden als Isomerengemisch erhalten, (**25c/26c ca 3:1**), farbloses, öliges Gemisch, UV:  $\lambda_{\max}$  346, 323, 303, 286, 268, 257, 246 nm. MS: (*m/e*) 242.094 ( $M^+$ , 18%) (ber. für  $C_{15}H_{14}O_3$  242.094); 182 ( $M - HOAc$ , 38); 43 ( $MeCO^+$ , 100). Die Acetylierungs- und Verseifungsprodukte von **25c** und **26c** (**25d**, **26d** bzw. **25b**, **26b**) sind identisch mit den entsprechenden von **25a** und **26a**.

**13-Acetoxy-trideca-10t-en-2,4,6,8-tetrain-12-ol (28h)** und **13-Acetoxy-trideca-10c-en-2,4,6,8-tetrain-12-ol (29a)**. Farbloses, öliges Gemisch (*ca 3:1*), UV:  $\lambda_{\max}$  373, 346, 323, 303, 285, 271, 256, 240, 231 nm. MS: (*m/e*) 240 ( $M^+$ , über den metastabilen Peak zu 180 nach der Defokussing-Methode [9]); 197 ( $M - MeCO'$ , 1); 180.058 ( $M - HOAc$ , 3) (ber. für  $C_{13}H_8O$  180.058); 43 ( $MeCO^+$ , 100).  $MnO_2$ -Oxydation von **28h** und **29a** (*ca 0.1 mg*) ergab **28f** und **29d** ( $Et_2O-PE$  1:1) farbloses, öliges Gemisch, UV:  $\lambda_{\max}$  388, 360, 335, 313, 289, 276, 240, 233, 224 nm. MS: (*m/e*) 238.063 ( $M^+$ ) (ber. für  $C_{15}H_{16}O_3$  238.063). Die Acetylierung von **28h** und **29a** ergab **28d** und **29c**, die im DC-Test praktisch die gleiche Polarität besitzen wie **25d** ( $Et_2O-PE$  1:3). Die Verseifung von **28d** und **29c** ergab **28b** und **29b**, identisch mit authentischem Material.

**Anerkennung**—Herrn Dr. R. D. Petersen danken wir für die Annahme vieler schwieriger Massenspektren, dem Botanischen Garten Berlin-Dahlem für das Pflanzenmaterial.

## LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, New York.
- Barley, G. C., Day, A. C., Graf, U., Jones, E. R. H., Sir, O'Neill, I., Tachikawa, R., Thaller, V. und Vere Hodge, R. A. (1971) *J. Chem. Soc. (C)* 3308.
- Jente, R. und Richter, E. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1673.
- Bohlmann, F., Postulka, S. und Ruhnke, J. (1958) *Chem. Ber.* **91**, 1642.
- Bohlmann, F., Sucrow, W., Jastrow, H. und Koch, H.-J. (1961) *Chem. Ber.* **94**, 3179.
- Bohlmann, F., Skuballa, W., Zdero, C., Kühle, T. und Steirl, P. (1971) *Liebigs Ann. Chem.* **745**, 176.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 2140.
- Jente, R. (1971) *Tetrahedron* **27**, 4077.
- Barber, M. und Elliott, R. M. (1964) 12th Annual Conference on MS and Allied Topics, Montreal, ASTM Committee E-14.
- Bohlmann, F. und Kleine, K.-M. (1964) *Chem. Ber.* **97**, 1193.
- Bohlmann, F. und Czerson, H. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 2291.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 1679.
- Bu'Lock, J. D., Jones, E. R. H. und Turner, W. B. (1957) *J. Chem. Soc. (London)* 1607.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Bethke, H. (1967) *Chem. Ber.* **100**, 2523.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 2095.
- Bohlmann, F., Arndt, C., Kleine, K.-M. und Bornowski, H. (1965) *Chem. Ber.* **98**, 155.
- Bohlmann, F. und Rode, K.-M. (1968) *Chem. Ber.* **101**, 525.
- Bentley, R. K., Higham, C. A., Jenkins, J. K., Jones, E. R. H., Sir, und Thaller, V. (1974) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1987.
- Bohlmann, F. und Rode, K.-M. (1968) *Chem. Ber.* **101**, 1163.
- Bohlmann, F. und Weber, D. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 3020.
- Jones, E. R. H., Sir, Thaller, V. und Turner, J. L. (1975) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 424.
- Höfle, G. und Steglich, W. (1972) *Synthesis* 619.