

## POLYACETYLENVERBINDUNGEN IM WINTERWEIZEN, *TRITICUM AESTIVUM L.*

K. E. SCHULTE, J. REISCH und J. RHEINBAY\*

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie, Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster

(Eingegangen 12 September 1964)

**Abstract**—Four polyacetylenes have been isolated from winter wheat (*Triticum aestivum*). Three of these were characterized as tetradeca-2,12-diene-4,6,8,10-tetrayne, tridec-1-ene-3,5,7,9,11-pentayne and tridec-1,11-diene-3,5,7,9-tetrayne: the fourth compound had an ene-tetrayne chromophore.

DIE systematische Verwandtschaft des Weizens mit der Quecke (*Agropyrum repens*L.), aus der Treibs<sup>1</sup> das Agropyren, ein 1-Phenylhexadiin-(2,4), isolieren konnte, veranlassten uns, auch diese Gramineae auf das Vorkommen von Polyacetylen-Verbindungen zu untersuchen.

In drei aufeinander folgenden Jahren standen Sprosse und Wurzeln von Winterweizen, *Triticum aestivum* (Zuchtsorte Carsten's VI) zur Verfügung. Die säulenchromatographische Auf trennung der Petrolätherauszüge aus dem frischen Pflanzenmaterial führte zur Abtrennung von 4 stark ungesättigten Verbindungen (s. Tabelle 1).

TAB. 1. DIE AUS *Triticum aestivum* ISOLIERTEN UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN

Pflanzenmaterial gesammelt	Eingesetzte Menge	Untersucht. Pflanzenteil	Nr. der, isol. Verbindung	Langwell. i. m $\mu$	Gehalt in mg/% der Trockensubstanz
Juli 60	100 g	Spross	I	395	~0,09*
Juli 61	50 kg	Spross	II	383	0,001*
			III	410	0,001
	5,3 kg	Wurzel	III	410	0,0025
Juli 62	1,1 kg	Spross	IV	391	~0,07*

\* Geschätzte Werte aus der Extinktion des langwelligsten u.v.-Maximums.

Für die Verbindung I konnten wir als Chromophor eine En-tetraen-en-Gruppierung ermitteln. Das u.v.-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}}$ : 395, 365, 340, 317, 292 m $\mu$ ; (Pentan)) zeigte nämlich im langwirksamen u.v. Bereich gute Übereinstimmung mit dem des von Jones und Mitarb.<sup>2</sup> synthetisierten Tetradecadien-(2,12)-tetraen-(4,6,8,10) ( $\lambda_{\text{max}}$ : 395; 365; 339,5; 317,5; 292,5; 273,5; 259,5; 243,5 m $\mu$ ). Im kurzwirksamen u.v.-Bereich fanden wir keine charakteristischen Maxima, was vielleicht auf noch vorhandene Begleitstoffe hindeuten könnte; die geringe Menge ließ aber eine weitere Reinigung nicht zu.

Die Verbindung I fanden wir bei der im folgenden Jahre mit einer wesentlich grösseren

\* Dissertation J. Rheinbay, Universität Münster 1963.

<sup>1</sup> W. TREIBS, *Chem. Ber.* **80**, 97 (1947).

<sup>2</sup> E. R. H. JONES, M. C. WHITING und J. B. ARMITAGE, *Nature* **168**, 900 (1951).

Menge des Pflanzenmaterials durchgeföhrten Untersuchung nicht wieder; dagegen isolierten wir jetzt die Verbindungen II und III, die beide nur in geringer Menge anfielen. Von diesen Substanzen konnten wir II schon früher aus verschiedenen Compositen isolieren<sup>3</sup> und wahrscheinlich machen, dass die Substanz einen En-tetrain-Chromophor besitzt ( $\lambda_{\text{max}}$ : 383; 354,5; 330,5; 310; 288,5 (276); 272,5; 265 m $\mu$ ).

Die Verbindung III kommt sowohl in dem Spross und der Wurzel vor. Die optischen Daten ( $\lambda_{\text{max}}$ : 410; 378; 351,5; 328,5; (308); 286,5; 274,5; 270,6; 264,5; 257; 252,5; 247,4 m $\mu$ ; (Pentan)) sprechen für das Vorliegen eines En-pentain-Chromophors, ebenso die Perhydrierung, die Verbindung nahm 11 Mol Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt liess sich gaschromatographisch als *n*-Tridecan identifizieren. Dieses C<sub>13</sub>-Alkin (Tridecen-1-pentain-(3,5,7,9,11) ist zuerst von Sörensen und Mitarb.<sup>4</sup> aus verschiedenen Compositen isoliert und als 410-Pigment beschrieben worden: in einer monokotylen Pflanze wurde es bisher noch nicht gefunden.

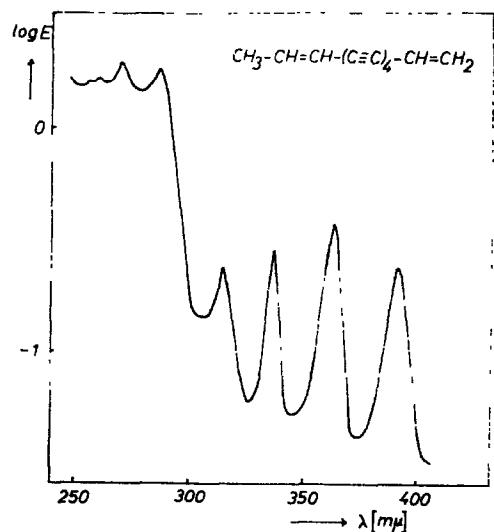


ABB. 1. U.V.-SPKTRUM DER VERBINDUNG IV (PENTAN)

Bei einer Wiederholung der Untersuchungen in Jahre 1962 wurde in dem frischen Spross des Weizens die Verbindung IV aufgefunden ( $\lambda_{\text{max}}$ : 391; 361; 337; 314; 287,5; 271; 258 m $\mu$ ; (Pentan)). Die Bandenabstände mit  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  und der Extinktionsunterschied zwischen den beiden Bandengruppen (Abb. 1) sind für eine Polyacetylen-Verbindung charakteristisch. Das u.v.-Spektrum lässt einen En-tetrain-en-Chromophor erkennen und ist identisch mit dem des Tridecadien-(1,11)-etrain-(3,5,7,9), das von Sörensen und Sörensen<sup>5</sup> aus *Coreopsis*-Arten und von Bohlmann und Mitarb.<sup>6</sup> aus *Centaurea*-Arten isoliert worden ist. Nach der Perhydrierung der Verbindung IV konnte gaschromatographisch *n*-Tridecan nachgewiesen werden, so dass mit grosser Wahrscheinlichkeit Verbindung IV mit dem C<sub>13</sub>-Kohlenwasserstoff identisch ist.

<sup>1</sup> K. E. SCHULTE, J. REISCH und G. RÜCKER, *Arch. Pharmaz.* **296**, 273 (1963).

<sup>2</sup> K. E. SCHULTE, J. REISCH und J. HOPMANN, *Arch. Pharmaz.* **296**, 353 (1963).

<sup>3</sup> S. SÖRENSEN, D. HOLME, E. T. BORTNG und N. A. SÖRENSEN, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1769 (1954).

<sup>4</sup> J. S. SØRENSEN und N. A. SØRENSEN, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1741 (1954).

<sup>5</sup> F. BOHLMANN, S. POSTULA und J. RUJINKE, *Chem. Ber.* **91**, 1642 (1958).

Neben den Polyacetylen-Verbindungen liessen sich aus dem Petrolätherauszug der Weizensprosse der Ernte 1961 ein gesättigter C<sub>28-29</sub>-Kohlenwasserstoff, sowie in geringen Mengen Palmitin-, Linol-, Linolen-, Öl- und Stearinsäure isolieren, die wahrscheinlich im Laufe der Extraktbereitung aus Glyceriden abgespalten wurden.

#### DIE BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Abtrennung der Alkinverbindungen erfolgte in Stickstoffatmosphäre unter weitgehendem Lichtausschluss. Alle u.v.-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer RPQ 20A der Firma Zeiss, die Gaschromatogramme mit dem Fraktometer 116 E der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

#### 1960 durchgeführte Untersuchungen

100 g frische Weizensprosse wurden mit Wasser gewaschen, zerkleinert und mit 400 ml Methanol extrahiert. Der Ansatz blieb 3 Tage unter zeitweiligem Umschütteln stehen. Danach wurde der triefgrüne Extrakt abgegossen, der Rückstand abgepresst und die vereinigten Extrakte filtriert. Nach fünfmaligem Ausschütteln des Methanolextraktes mit je 100 ml Petroläther und Trocknen der vereinigten Petrolätherauszüge mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde bei 40° im Dünnschichtverdampfer auf 5 ml eingeengt.

*Trennung I.* Versuchsbedingungen: Absorptionsmittel: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivitätsstufe III); 85 g; Säule: 100 cm lang, ø 1 cm. Eluiermittel: Petroläther p.a. Fraktionsvolumen: 4 ml. Fraktion 27–29: u.v.-max: 396; 367; 342–341; 326–325; 317; 303; 286; 273; 253; 243 mμ. Fraktion 45: u.v.-max: 395; 365; 340; 333; 317; 303; 286; 253; 243 mμ.

*Trennung II.* Die Fraktionen 27–29 und 45 der Trennung I. Versuchsbedingungen: Absorptionsmittel: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivitätsstufe III); 5 g; Säule: 40 cm lang, ø 0,4 cm; Eluiermittel: Pentan + 1% Benzol; Fraktionsvolumen: 4 ml. Fraktion 12–15: u.v.-max: 395; 365; 340; 317; (292); 273 mμ. Bezeichnung der Subst.: I.

#### 1961 durchgeführte Untersuchungen

A. 50 kg frische Weizensprosse wurden in der gleichen Weise wie 1960 extrahiert. Extraktmenge: 350 ml, Substanzgehalt: 43,5 g (= 0,2% des Trockengew.)

*Trennung I.* Versuchsbedingungen: Absorptionsmittel: Kieselgel (0,05–0,2 mm); 1000 g; Säule: 5,50 m lang, ø 2,4 cm; Eluiermittel: Petroläther 40°, ab Fraktion 136: P. + 5% Äther, ab Fraktion 156: P. + 5% Äthanol; Fraktionsvolumen: 150–200 ml, (Fraktionen 1–17: 500 ml).

Fraktion	u.v.-max. mμ	aufgefundene Verbindungen
11–17	uncharakteristisch	ges. Kohlenwasserstoff
18–19	272,5–271; 267–266; 259; 252,5; 246,5	
20–22	286; 271; 266; 259; 252,5; 246,5	
23	287; 270; 262; 256; 252; 245	
43–48	333; 318; 305; 295–292; 283–280; 274–272; 258; 251; 240	Pyren*
49–56	357; 339–338; 322; 300–298,5; 286; 276; 253,5	Fluoranthen*
106–118	uncharakteristisch	Fettsäureester
136–140	uncharakteristisch	

\* Diese beiden aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden durch Vergleiche mit authentischem Material gaschromatographisch identifiziert. Eine eingehende Untersuchung einer grösseren Menge des verwendeten Petroläthers (50 l, Kp. 40°) der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt, ergab, dass beide Verbindungen in diesem Lösungsmittel in geringer Menge vorkommen. Die Frage, ob sie auch in dem Pflanzenmaterial enthalten sind, wird z. Zt. noch untersucht.

*Trennung II.* Die Fraktionen 18–19 der Trennung I. Versuchsbedingungen: Absorptionsmittel: Kieselgel (0,05–0,2 mm) 4,5 g; Säule: 35 cm lang, ⌀ 4 cm; Eluiermittel: Pentan; Fraktionsvolumen: 4 ml. Fraktion 2: u.v.-max: 383; 354,5; 330,5; 310: 288,5; (276): 272,5: 265 m $\mu$  Bezeichnung der Subst.: II.

*Trennung III.* Fraktionen 20–23 der Trennung I. Versuchsbedingungen: Absorptionsmittel: Kieselgel (0,05–0,2 mm); 50 g; Säule: 100 cm lang, ⌀ 1 cm; Eluiermittel: Pentan (Tr. II. 2), P. + 1% Äth. (Tr. II. 3); Fraktionsvolumen: 5 ml.

Fraktion	u.v.-max. m $\mu$	Bezeichnung der Subst.
22–28	410–408; 378–377; 352–350; 333–327; 310; 300; 286; 274; 271–270; 265,5–264,5; 257,5; 252 Rechromatographie unter gleichen Bedingungen	
20–26	410; 378; 351,5; 328,5; (308); (286,5); 274,5; 270,6; 264,5; 257; 252,5; 247,4	III

#### Tridecen-1-pentain-(3,5,7,9,11) (Verbindung III)

31. 10<sup>-5</sup> mol. l<sup>-1</sup> wurden in Methanol p.a. bei Raumtemperatur in Gegenwart von Pd/CaCO<sub>3</sub>-Katalysator hydriert. Gef. 0,39 ml. Ber. 0,41 ml (760 Torr, 0°).

Das Perhydrierungsprodukt zeigte im Gaschromatogramm ein Retentionsvolumen von 1111,05 Nml (*n*-Tridecan 1115 Nml). Säulenfüllung: Siliconöl; Länge der Säule: 2 m; Trägergas: He; Temp. 170°; Strömung: 65 Nml/min.

B. Aus 5,3 kg Weizenwurzeln wurde auf dem oben beschriebenen Wege eine Extraktmenge von 20 ml mit einem Substanzgehalt von 2,6 g (= 0,2% des Trockengewichtes) erhalten.

*Trennung I.* Versuchsbedingungen: Absorptionsmittel: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivitätsstufe III) 115 g; Säule: 130 cm lang, ⌀ 1 cm; Eluiermittel: Petroläther 40°; Fraktionsvolumen: 5 ml.

Fraktion	u.v.-max. m $\mu$	aufgefundene Verbindungen
39,45 + 2% Äther	(410); 378; 352; 328; 286,7; 270,5; 264,5; 257,6; 253	
141–146	333; (330); 318; 304; 291; 281; 272; 240	Pyren*
148–151	358; 339–336; 323–321, 286	Fluoranthen*

\* Siehe: 1961 A Trennung I.

*Trennung II.* Die Fraktionen 39–45 der Trennung I. Versuchsbedingungen: Absorptionsmittel: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivitätsstufe III); 35 g; Säule: 40 cm lang, ⌀ 1 cm; Eluiermittel: Petroläther 40°; Fraktionsvolumen: 5 ml. Fraktion 15–19: u.v.-max: 410; 378; 353; (328); 286; 275; 270,5; 264,5; 256,5; 252 m $\mu$  Bezeichnung der Subst.: III.

#### 1962 durchgeführte Untersuchungen

Aus 1,1 kg frischer Weizensprosse wurden 5 ml Extrakt erhalten.

*Trennung I.* Versuchsbedingungen: Absorptionsmittel: Kieselgel (0,05–0,2 mm); 40 g; Säule: 95 cm lang, ⌀ 0,9 cm; Eluiermittel: Petroläther 40°; Fraktionsvolumen: 4 ml.

Fraktion	u.v.-max. m $\mu$
26–30	390,5; 361,5; 537–336,5; 314–310; 295; 286; 270,5
31–36	390,5; 361,5; 336,5; 315; 287,2; 270,5; 260,5; 255; 248

**Trennung II.** Die Fraktionen 26–30 der Trennung I Versuchsbedingungen: Absorptionsmittel: Kieselgel (0,05–0,2 mm); 25 g; Säule: 60 cm lang, Ø 0,9 cm; Eluiermittel: Petroläther 40°; Fraktionsvolumen: 4 ml.

Fraktion	u.v.-max. m $\mu$
11–12	390,5; 361; 337; 310; 296; 287
13–14	390,5; 361; 337; 314; 287; 272; 287

**Trennung III.** Die Fraktionen 11–12 der Trennung II. Versuchsbedingungen: Absorptionsmittel: Kieselgel (0,05–0,2 mm); 25 g; Säule: 60 cm lang, Ø 0,9 cm; Eluiermittel: Petroläther 40°; Fraktionsvolumen: 4 ml. Fraktion 15–16: u.v.-max: 391; 361; 336; 312; 287,5 m $\mu$ .

**Trennung IV.** Die Fraktionen 31–36 der Trennung I, 13–14 der Trennung II und 15–16 der Trennung III. Versuchsbedingungen: Absorptionsmittel: Kieselgel (0,05–0,2 mm); 31,5 g; Säule: 71 cm lang, Ø 0,9 cm; Eluiermittel: Pentan; Fraktionsvolumen: 5 ml. Fraktion 16–21: u.v.-max: 391; 361; 337; 314; 287,5; 271; 258 m $\mu$  Bezeichnung der Subst.: IV.

#### Tridecadien-(1,11)-tetrain-(3,5,7,9), (Verbindung IV)

Die Verbindung IV wurde in Gegenwart von Pd/CaCO<sub>3</sub> Katalysator bei Raumtemperatur hydriert und das Perhydrierungsprodukt gaschromatographisch als *n*-Tridecan identifiziert (Bedingungen s. oben).