

3. *Osazonbildung aus 2-Desoxy-D-ribose*: 1g *Desoxy-ribose* in 2ccm Wasser wurde zu einer zum Sieden erhitzen Suspension von 1.4g *p-Nitro-phenylhydrazin* in einem Gemisch von 18ccm Wasser und 4ccm 50-proz. Essigsäure gegeben, anschließend wurde ca. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das gebildete dunkle Öl wurde nach Abtrennen und Waschen mit wenig kaltem Wasser aus Methanol umgelöst. Ausb. 0.05g *Osazon* vom Schmp. und Misch-Schmp. mit *Arabinose-p-nitro-phenylosazon*: 249 – 250°.

*2-Desoxy-D-ribose-2,4-dinitro-phenylhydrazone*: Dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 141 – 143°.

$C_{11}H_{14}O_7N_4$  (314.3) Ber. N 17.83 Gef. N 17.80

Die  $R_F$ -Werte wurden nach der Rundfiltermethode mit Butanol/Aceton/ $NH_3$ /Wasser (40:50:3:15)<sup>8)</sup>, die Schmpp. nach der Mikromethode mit Hilfe des Heitzisches nach BOETIUS bestimmt.

FERDINAND BOHLMANN, EBERHARD INHOFFEN und PETER HERBST

### Polyacetylenverbindungen, XX. Mitteil.<sup>1)</sup>

## DIE KONSTITUTION DER POLYIN-KOHLENWASSERSTOFFE AUS CENTAUREA CYANUS UND ARTEMISIA VULGARIS

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig  
(Eingegangen am 3. November 1956)

Die Konstitution eines zuerst aus *Centaurea cyanus* isolierten Polyin-Kohlenwasserstoffes wird aufgeklärt. Dieses Heptadeca-triin-(2.4.6)-triin-(8.10.16) ist identisch mit der aus *Artemisia vulgaris* isolierten Verbindung. Der Kohlenwasserstoff wird von einem *cis*-Isomeren sowie einem Triin-en begleitet.

Vor einigen Jahren berichtete N. LÖFGREN<sup>2)</sup> über das Vorkommen von Polyinen in den oberirdischen Teilen der Kornblume – *Centaurea cyanus*. Durch Gegenstromverteilung konnten neben Polyenen 4 Polyine, die mit Centaur X<sub>1-4</sub> bezeichnet wurden, getrennt werden. Einer dieser Kohlenwasserstoffe zeigte ein sehr ähnliches UV-Spektrum wie das von E. R. H. JONES und Mitarb.<sup>3)</sup> dargestellte Dodeca-triin-(4.6.8)-dien-(2.10), so daß für diese Verbindung das gleiche chromophore System angenommen wurde.

Eine Verbindung, ebenfalls mit sehr ähnlichem Spektrum, isolierten N. A. SÖRENSEN und Mitarb.<sup>4)</sup>, neben dem Keton I<sup>5)</sup> und Dehydro-matricariaester (II) aus *Artemisia vulgaris*.



1) XIX. Mitteil.: F. BOHLMANN, J. POLITT und E. INHOFFEN, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

2) Acta chem. scand. 3, 82 [1949]; 6, 1024 [1952].

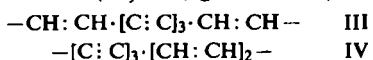
3) Nature [London] 169, 900 [1951].

4) Acta chem. scand. 4, 1569 [1950].

5) F. BOHLMANN, H.-J. MANNHARDT und H.-G. VIEHE, Chem. Ber. 88, 361 [1955].

Die Struktur der als Öl erhaltenen Verbindung wurde jedoch nicht weiter geklärt. N. A. SØRENSEN und Mitarb.<sup>6)</sup> fanden auch noch in anderen Compositen Verbindungen mit diesem chromophoren System, das demnach relativ verbreitet zu sein scheint, so daß eine genaue Untersuchung dieser Substanzen lohnend schien.

Zunächst wurde der Kohlenwasserstoff aus den Wurzeln des gewöhnlichen Beifuß – *Artemisia vulgaris* – isoliert und untersucht. Es zeigte sich, daß die Polyine praktisch nur in den feinen Wurzeln zu finden sind, während der Wurzelstock, der Sproß und die oberirdischen Teile weitgehend frei davon sind. Der Gehalt an Triin-dien-Kohlenwasserstoff betrug ca. 0.03% der frischen, ungetrockneten Wurzeln. Nach mehrfacher Chromatographie konnte der Kohlenwasserstoff durch Tieftemperaturkristallisation rein erhalten werden. Die bei 18° schmelzenden Nadeln zeigten das typische Spektrum eines En-triin-ens (III) bzw. eines Triin-diens (IV)<sup>3,7)</sup> (vgl. Abbild. 1).



Eine Entscheidung zwischen III und IV konnte durch die Umsetzung mit Maleinsäure-anhydrid erbracht werden. Der reine Kohlenwasserstoff gab glatt ein Addukt mit Triin-Spektrum, so daß ein Chromophor vom Typ IV vorliegen mußte. Einen weiteren Einblick in die Konstitution lieferte das IR-Spektrum (vgl. Abbild. 2).

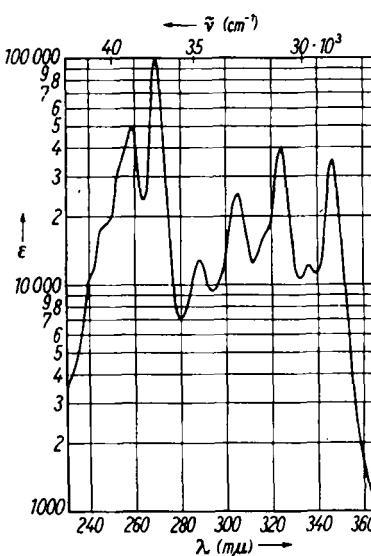


Abbildung 1. UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 18° aus *Artemisia vulgaris* in Petroläther

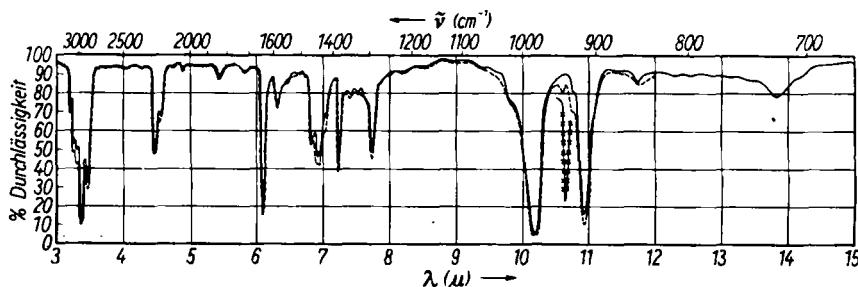


Abbildung 2. IR-Spektren des Kohlenwasserstoffes aus Beifuß (VIII) (—), von „CentaurX3“ (---) und des *cis*-Kohlenwasserstoffes (IX) (-x-x-x-) in Tetrachlorkohlenstoff

Banden bei 3090, 1840, 1420 und 915  $\text{cm}^{-1}$  zeigten die Anwesenheit einer Vinylgruppe, während die Vinyl-Bande bei ca. 995 von der starken Bande bei 980  $\text{cm}^{-1}$ ,

6) *Acta chem. scand.* **8**, 1769 [1954].

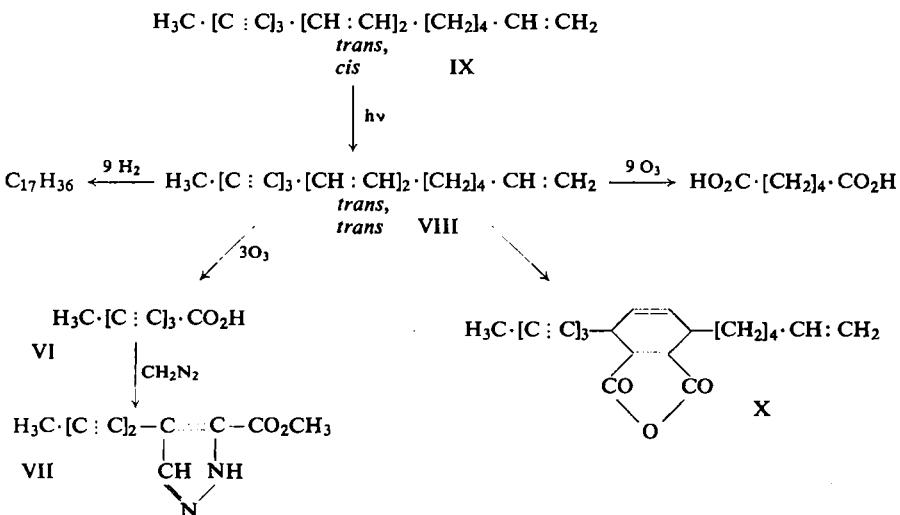
7) F. BOHLMANN und H.-G. VIEHE, *Chem. Ber.* **87**, 712 [1954].

die für konjugierte  $\text{CH} = \text{CH}$ -Bindungen charakteristisch ist, überdeckt wird. Die Stärke der  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungsbande sowie eine Bande bei  $728 \text{ cm}^{-1}$  wiesen auf das Vorliegen von mehreren  $\text{CH}_2$ -Gruppen hin. Nach der Analyse des Addukts kam in erster Linie ein ungesättigtes Heptadecan in Betracht. Zur Klärung der Lage des chromophoren Systems wurde eine partielle Ozonisierung durchgeführt. Auf diese Weise konnte Heptatrien-carbonsäure (VI) erhalten werden, die als Pyrazol-derivat (VII) charakterisiert wurde. Die IR-Spektren dieses und eines authentischen Präparats zeigten völlige Übereinstimmung, und eine Mischung der beiden Substanzen gab keine Depression des Schmelzpunktes. Nach diesen Ergebnissen ließ sich die Teilformel V aufstellen:



Die Entscheidung über die Länge und Art der gesättigten Kette brachte ebenfalls der Ozonabbau. Schon bei der partiellen Ozonisierung konnte papierchromatographisch neben Oxalsäure Adipinsäure nachgewiesen werden.

Eine vollständige Ozonisierung mit oxydativer Aufarbeitung gab eindeutig Adipinsäure, so daß dem Kohlenwasserstoff aus Beifuß die Struktur VIII zukommen muß:



Eine weitere Bestätigung dieser Annahme brachte die Perhydrierung. Bei einer Aufnahme von ca. 9 Moll. Wasserstoff wurde Heptadecan erhalten, womit die Struktur eindeutig im Sinne von VIII geklärt war.

Aus der Mutterlauge der Kristallisation von VIII konnten durch mehrfache Chromatographie zwei neue Polyine abgetrennt werden. Der nur sehr wenig schneller als VIII laufende Kohlenwasserstoff IX zeigt das gleiche UV-Spektrum wie VIII, und auch die IR-Spektren sind weitgehend identisch (vgl. Abbild. 2). Bei IX kommt lediglich bei  $940 \text{ cm}^{-1}$  eine scharfe Bande hinzu, so daß die Annahme einer *cis-trans*-Isomerie naheliegend war. Nach UV-Bestrahlung konnte in der Tat aus IX das gleiche Addukt wie aus VIII erhalten werden.

Das zweite, nur in sehr kleiner Menge vorhandene Polyin ist nach dem UV-Spektrum ein Trii-en (vgl. Abbild. 3). Im IR-Spektrum ist eine Vinylgruppe und eine *cis*-CH=CH-Gruppe zu erkennen. Die erhaltenen wenigen Milligramm erlaubten bisher keine weitere Klärung der Struktur.

Eine erneute Untersuchung der Polyine aus der Kornblume brachte die Reinisolierung des als Centaur  $X_3$ <sup>2)</sup> bezeichneten Polyins. Diese Verbindung zeigte die gleichen UV- und IR-Spektren (vgl. Abbild. 2) wie der aus Beifuß isolierte Kohlenwasserstoff VIII. Die Identität beider Substanzen konnte durch Vergleich der Addukte von Centaur  $X_3$  und dem Kohlenwasserstoff aus Beifuß bewiesen werden: der Misch-Schmelzpunkt und der Vergleich der IR-Spektren sprachen eindeutig für die Identität.

Auch in der Kornblume wird der „*all*“-*trans*-Kohlenwasserstoff von einem *cis*-Isomeren und einem Trii-en begleitet. Das Trii-en gibt sich im UV-Spektrum des rohen Kohlenwasserstoffs durch Banden bei 231, 243 m $\mu$  zu erkennen (vgl. l. c. 2).

Der Gehalt an Centaur  $X_3$  in den oberirdischen Teilen von *Centaurea cyanus* ist noch um eine Zehnerpotenz kleiner als derjenige der Beifußwurzeln. Die Wurzeln der Kornblume enthalten interessanterweise kein Centaur  $X_3$ , sondern ganz andere Polyine, über die demnächst berichtet werden soll.

Es ist auffallend, daß alle bisher aufgeklärten Polyin-Kohlenwasserstoffe eine ungerade Kohlenstoff-Zahl haben. Daher darf man annehmen, daß diese Verbindungen durch Decarboxylierung geradzahliger Fettsäuren entstehen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

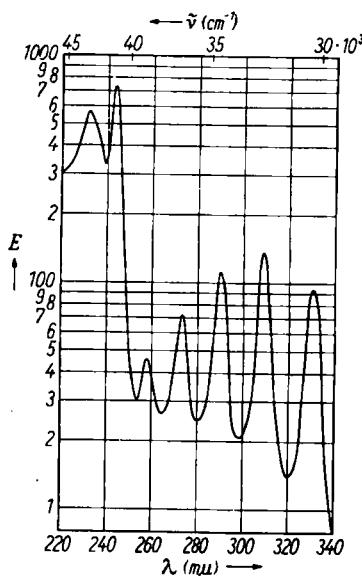


Abbildung 3. UV-Spektrum des Trii-ens in Petroläther

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Unicam-Spektralphotometer und die IR-Spektren im Leitz-Gerät aufgenommen. Die Analysen führte Herr Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach, aus. Alle Operationen wurden unter weitgehendem Lichtausschluß ausgeführt.

*Isolierung des Kohlenwasserstoffs VIII aus Artemisia vulgaris:* 10 kg der feinen Wurzelteile von gewöhnlichem Beifuß wurden zerkleinert und mit 20 l Aceton zwei Tage bei Zimmertemperatur extrahiert. Den Extrakt konzentrierte man im Umlaufverdampfer auf 5 l und schüttelte nach Zusatz von 5 l Wasser viermal mit insgesamt 10 l Petroläther aus. Nach Waschen mit Wasser wurde wiederum im Umlaufverdampfer auf ca. 1 l eingedampft und nach weiterer Konzentration i. Vak. auf 300 ccm an 500 g Aluminiumoxyd (Brockmann, Aktivitätsstufe

I-II) chromatographiert. Mit Petroläther unter Zusatz von 1% Äther ließen sich die Polyin-Kohlenwasserstoffe sowie das Keton I und der Dehydro-matricariaester (II) eluieren. Erst nach erneuter Chromatographie gelang die Abtrennung der Polyin-Kohlenwasserstoffe von Ester und Keton. Die Rohfraktionen enthielten nach dem Spektrum ca. 3 g Kohlenwasserstoff VIII. Das erhaltene Öl wurde in 50ccm Petroläther (Sdp. 30–40°) gelöst und bei –30° kristallisiert. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde bis auf –50° gekühlt und anschließend über eine vorgekühlte Nutsche abgesaugt. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmolzen die farblosen Kristalle bei 18°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 347/335.5/324.5/305.3/288/269/258.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 35100, 12200, 40300, 25100, 12700, 101000, 49700$ ) (in Petroläther). IR-Spektrum s. Abbild. 2.

*Maleinsäure-anhydrid-Addukt (X):* 50 mg *Kohlenwasserstoff VIII* vom Schmp. 18° in 3ccm Benzol erwärme man im Rohr mit 500 mg *Maleinsäure-anhydrid* 4 Stdn. auf 95°. Nach dem Erkalten wurde etwas eingeengt und mit Petroläther angespritzt. Dabei kristallisierte das Addukt zusammen mit *Maleinsäure-anhydrid*, das durch Sublimation i. Hochvak. bei 50° entfernt wurde. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther schmolzen die fast farblosen Kristalle bei 148°.  $\lambda_{\text{max}} = 309/290/269/213 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 230, 345, 360, 152000$ ) (in Äther).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (320.4) Ber. C 78.72 H 6.29 Gef. C 78.40 H 6.31

*Ozonisierung von VIII:* 1. 585 mg krist. *Kohlenwasserstoff VIII* wurde in 50ccm Essigester bis zum völligen Abbau des Triin-dien-Spektrums ozonisiert. Das Spektrum zeigte jetzt die für Triincarbonsäuren charakteristischen Maxima. Die Ozonid-Lösung wurde i. Vak. bis auf 2ccm eingeengt, mit 5ccm Dioxan versetzt und nach Verdampfen des restlichen Essigesters mit 5ccm 5-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung 30 Min. auf 60° erwärmt. Die braune Lösung wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Den Ätherextrakt schüttelte man dreimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus und säuerte diesen Extrakt mit verd. Schwefelsäure an. Die in Freiheit gesetzten Säuren nahm man in Äther auf und versetzte die auf 50ccm eingeengte, getrocknete Ätherlösung bei 0° mit äther. *Diazomethan*-Lösung. Der Überschuß an *Diazomethan* wurde nach 30 Sek. mit Eisessig zerstört. Die neutral gewaschene Ätherlösung wurde getrocknet und i. Vak. eingedampft. Den Rückstand löste man in Benzol und chromatographierte an Aluminiumoxyd. Mit Äther wurde eine Fraktion eluiert, die nach dem Eindampfen kristallisierte. Aus Benzol farblose Kristalle vom Schmp. 184° (VII). Ein aus *Hepta-triin-carbonsäure* dargestelltes Vergleichspräparat gab keine Schmelzpunktsdepression mit dem erhaltenen kristallinen Produkt, ebenso waren die IR-Spektren völlig identisch: NH 3470, C 2250, COOR 1715. UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 283.7/269/255 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 11500, 11950, 8530$ ) (in Methanol).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  (188.2) Ber. C 63.82 H 4.29 Gef. C 64.00 H 4.41

Die nach dem Ausäthern verbliebene wäßrige Phase wurde konzentriert und papier-chromatographisch auf Anwesenheit wasserlöslicher Säuren untersucht. Durch Vergleich mit authentischen Säuren konnte die Anwesenheit von *Oxalsäure* und *Adipinsäure* wahrscheinlich gemacht werden.

2. In einer zweiten Ozonisierung wurde bis zum Verschwinden jeglicher Maxima im UV ozonisiert und das Ozonid anschließend oxydativ aufgespalten. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde bis auf 3ccm konzentriert und erschöpfend ausgeäthert. Der feste Ätherextrakt wurde zweimal aus Essigester umkristallisiert. Farblose, bei 149–150° schmelzende Kristalle, die gemischt mit *Adipinsäure*, bei 149–150° schmolzen.

*Perhydrierung von VIII:* 117mg VIII löste man in 20ccm Eisessig und hydrierte mit 67mg Platinoxyd bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme (etwas über 9 Moll.). Nach Abfiltrieren des Platin und Abdampfen des Lösungsmittels destillierte man im Kugelrohr, Sdp. 12

160° (Badtemperatur); farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen sofort kristallisierte, Schmp. 22°. Misch-Schmp. mit einem authentischen Präparat von Heptadecan zeigte keine Depression. Ebenso waren die IR-Spektren identisch.

*Isolierung von 2 weiteren Polyin-Kohlenwasserstoffen aus Artemisia vulgaris:* Die beim Umkristallisieren des rohen Kohlenwasserstoffs VIII anfallenden Mutterlaugen wurden erneut an Aluminiumoxyd (500 g) chromatographiert. Mit Petroläther ließ sich eine Trennung in zwei Hauptfraktionen erzielen. Das erste Eluat wurde nochmals chromatographiert, wobei zuerst eine Verbindung mit Maxima bei 330/308.5/290/273/258/243.5/231.5  $\mu$  (in Petroläther) eluiert wurde (Gesamtmenge ca. 0.3% der Polyin-Kohlenwasserstoffe). IR-Spektrum: C=C 2230; C=C 1650, 1610; —CH=CH<sub>2</sub> 1410, 992, 913; —CH=CH-(*cis*) 696  $\text{cm}^{-1}$ .

Die nächsten Fraktionen enthielten, deutlich abgetrennt von dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff und von VIII, eine Verbindung, die jedoch das gleiche UV-Spektrum zeigte wie VIII.  $\lambda_{\text{max}} = 346.5/324/305/287/270/259.5 \mu$  (in Petroläther). Im IR-Spektrum trat dagegen eine neue Bande bei 940  $\text{cm}^{-1}$  auf, während alle anderen Banden mit denen von VIII identisch waren.

50 mg dieser, durch nochmalige Chromatographie gereinigten Verbindung (IX) wurden in Petroläther gelöst und im Quarzkolben mit einer intensiven Quecksilberlampe 2 Stdn. unter Kühlung und Stickstoff bestrahlt. Anschließend engte man i. Vak. ein und erhitzte mit ca. 200 mg Maleinsäure-anhydrid in 5 ccm Benzol 4 Stdn. bei 95–100°. Nach Aufarbeitung wie oben erhielt man ein Addukt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther bei 147° schmolz. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Addukt X lag bei 147–148°.

*Isolierung von „Centaur X<sub>3</sub>“ und dessen Identität mit VIII:* 20 kg Kornblumen wurden von den Wurzeln befreit, mit einer Häckselmaschine zerkleinert und mit 50 l Aceton extrahiert. Nach 4 Tagen engte man den Acetonextrakt im Umlaufverdampfer auf 15 l ein, versetzte mit 15 l Wasser und extrahierte viermal mit insgesamt 15 l Petroläther. Der mit Wasser gewaschene Petrolätherextrakt wurde erneut im Umlaufverdampfer bis auf 1.5 l eingeengt und i. Vak. bis zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löste man in Petroläther und chromatographierte an Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe II). Mit Petroläther wurden terpenhaltige Verbindungen ohne UV-Maximum und anschließend mit 1% Ätherzusatz Centaur X<sub>3</sub> und X<sub>4</sub>, zusammen mit Carotinoiden und unbekannten Verbindungen eluiert. Diese Fraktion wurde erneut chromatographiert, wobei eine weitgehende Auf trennung mit Petroläther/1% Äther gelang. Als erstes wurde eine kleine Menge Centaur X<sub>4</sub> eluiert, anschließend eine Rohfraktion mit einem Gehalt von ca. 100 mg Centaur X<sub>3</sub>. Mit weiterem Ätherzusatz ließen sich schließlich die Carotinoide (ca. 250 mg, bezogen auf  $\beta$ -Carotin) eluieren. Die Rohfraktion von Centaur X<sub>3</sub> wurde nach dem Einengen nochmals chromatographiert. Die nach dem Spektrum saubersten Eluate vereinigte man und konzentrierte i. Vak. bei tiefer Temp. bis auf 3 ccm. Diese Lösung wurde bis auf –70° gekühlt, wobei der Kohlenwasserstoff auskristallisierte. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther durch Tiefkühlung konnte die Verbindung praktisch rein erhalten werden. Das UV-Spektrum und das IR-Spektrum waren mit dem des Kohlenwasserstoffs aus Beifuß praktisch identisch.

30 mg Kohlenwasserstoff wurden mit 100 mg Maleinsäure-anhydrid in 2 ccm Benzol 4 Stdn. auf 95–100° erwärmt. Nach dem Einengen der Lösung erhielt man beim Anspritzen der Lösung mit Petroläther gelbliche Kristalle, die durch Sublimation i. Hochvak. bei 50° von überschüssigem Maleinsäure-anhydrid befreit wurden. Nach Umkristallisieren aus Äther schmolz das Addukt bei 143°. Misch-Schmp. mit dem bei 148° schmelzenden Addukt aus Beifuß-Kohlenwasserstoff 145–146°.