

Polyacetylenverbindungen, 216¹⁾

Über weitere Inhaltsstoffe von *Centaurea ruthenica* Lam.

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 16. März 1973

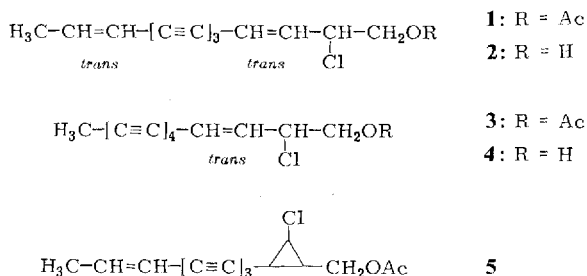
Eine erneute Untersuchung des Blattextraktes von *Centaurea ruthenica* Lam. zeigt, daß neben den bereits bekannten Tetrainen zwei neue vorkommen, deren Strukturen (7 und 9) durch spektroskopische und chemische Methoden geklärt werden. Weiterhin werden die Strukturen bereits früher isolierter Tetraen-ester (10—13) geklärt.

Polyacetylenic Compounds, 216¹⁾

On further Constituents of *Centaurea Ruthenica* Lam.

A reinvestigation of the extract of the areal parts of *Centaurea ruthenica* Lam. shows that besides the already isolated tetraynes two new ones are present, their structures (7 and 9) being elucidated by spectral and chemical methods. Furthermore the structures of the previously isolated tetraene-esters (10—13) have been established.

Im Zusammenhang mit biogenetischen Untersuchungen haben wir entdeckt, daß die oberirdischen Teile von *Centaurea ruthenica* Lam. neben den Chlorpolyinen 1—5²⁾ noch weitere Verbindungen enthalten müssen.



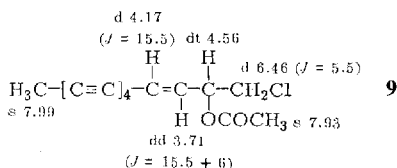
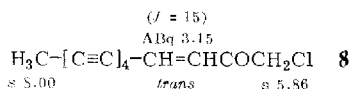
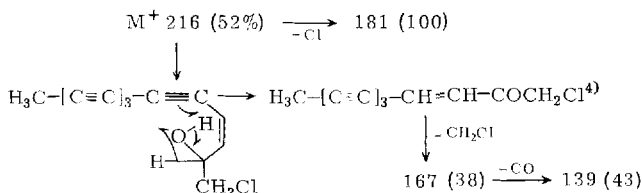
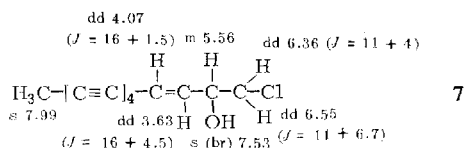
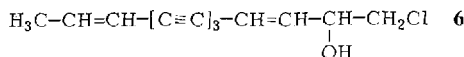
Durch sorgfältige dünnschichtchromatographische Auftrennung der Chloracetat-Fraktion erhält man ein weiteres Acetat mit einem Tetrain-en-Chromophor, das nicht

¹⁾ 215. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. **106**, 1328 (1973).

²⁾ F. Bohlmann, W. Sucrow, H. Jastrow und H. J. Koch, Chem. Ber. **94**, 3179 (1961); F. Bohlmann, W. Skuballa, C. Zdero, T. Kühle und P. Steirl, Liebigs Ann. Chem. **745**, 176 (1971).

mit **3** identisch ist. Auch aus der Chlorhydrin-Fraktion läßt sich nach sorgfältiger Auftrennung ein weiteres Tetraen-en isolieren, das sich von **4** unterscheidet. Außerdem haben wir dabei das bereits früher isolierte Chlorhydrin **6**³⁾ isoliert.

Es war daher naheliegend, daß es sich bei dem neuen Tetraen-en um das isomere Chlorhydrin **7** handelt. Entsprechend erhält man bei der Oxidation mit Mangandioxid das sehr instabile Keton **8**. Alle spektroskopischen Daten stehen mit diesen Strukturen im Einklang. Durch eine säurekatalysierte Umesterung liefert das neue Chloracetat ein mit **7** identisches Chlorhydrin, so daß dem Acetat die Struktur **9** zukommen muß.



Wie bereits berichtet, enthält die untersuchte Centaurea-Art auch ein Tetraen⁵⁾, das von Löfgren als Centaur Y bezeichnet wurde⁶⁾. Damals konnte jedoch nur die Struktur des entsprechenden Alkohols, der nach Verseifung erhalten wird, geklärt werden. Bei der erneuten Untersuchung des Blattextraktes haben wir daher diese Frage erneut in Angriff genommen. NMR- und Massenspektren des Estergemisches sowie die der

³⁾ F. Bohlmann, S. Köhn und C. Arndt, Chem. Ber. **99**, 3433 (1966).

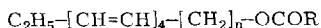
⁴⁾ Vgl. F. Bohlmann, C. Zdero, H. Bethke und D. Schumann, Chem. Ber. **101**, 1553 (1968).

⁵⁾ F. Bohlmann und H. Jastrow, Chem. Ber. **95**, 2939 (1962).

⁶⁾ N. Löfgren, Acta Chem. Scand. **3**, 82 (1949).

Verseifungsprodukte zeigen klar, daß es sich um ein Gemisch von Isovalerian- und Seneciosäureestern handelt, wobei neben dem C₁₄-Alkohol in kleiner Menge auch der entsprechende C₁₅-Alkohol in den Estern als Alkohol-Komponente vorliegt:

	R	n
10	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	4
11	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	5
12	CH=C(CH ₃) ₂	4
13	CH=C(CH ₃) ₂	5



Derartige Tetraene kommen in anderen *Centaurea*-Arten als Aldehyde bzw. als unveresterte Alkohole mit Kettenlängen von C₁₅–C₁₈ vor⁷⁾.

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

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ bzw. CHCl₃ mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ bzw. CDCl₃ mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren mit dem Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung aufgenommen. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) verwandte man SiO₂ PF 254, und Äther/Petroläther (Sdp. 30–50°C) (=Ä/PÄ) als Laufmittel.

Isolierung von 6, 7, 9, 10–13 aus *Centaurea ruthenica* Lam.: 10 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man zweimal mit Ä/PÄ (2:1) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al₂O₃ (Akt.-St. II, schwach sauer). Die mit Ä/PÄ (1:20) erhaltenen Fraktionen enthielten **10–13**, die mit 10% Ätherzusatz **1, 3, 5** und **9** und die mit Ä/PÄ (1:2) **2, 4, 6** und **7**. Diese drei Fraktionen trennte man durch mehrfache DC. Die am wenigsten polare Fraktion ergab 100 mg **10** und **11** und 30 mg **12** und **13** (Ä/PÄ 1:10).

Die nächste Fraktion lieferte ca. 50 mg **9**, 100 mg **3** und 200 mg **1** (Ä/PÄ 1:4). Von der polaren Fraktion, die die Hauptmenge der Polyine enthält, wurden nur 10% aufgetrennt. Man erhielt schließlich 40 mg **7**, 60 mg **4** und 20 mg **6** (Ä/PÄ 1:1). Die Fraktion, die **2** enthielt, aber noch mit **6** und **7** verunreinigt war, wurde nicht weiter aufgetrennt.

13-Chlor-12-hydroxy-10t-tridecen-2,4,6,8-tetrain (7): Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 105 bis 106°C (Ä/PÄ). — UV: λ_{max} = 374, 347, 323, 303, 283, 272, 255, 239, 229 nm (ϵ = 11000, 18000, 15550, 10000, 7200, 149000, 107000, 81000, 75000). — IR: OH 3600, 3400; C=C 2212 (stark), 2185 (schwach), 2176 (mittel), 2040 (schwach); *trans*-CH=CH 1630, 960 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 216.035 (ber. für C₁₃H₉ClO 216.034) (52%).

10 mg **7** in 10 ml Äther rührte man 1/2 h mit 100 mg MnO₂. Nach Abfiltrieren des MnO₂ filtrierte man über Al₂O₃ (Ä/PÄ 1:1) und erhielt nach dem Eindampfen i. Vak. gelbe Kristalle (**8**) aus Ä/PÄ, Zers. ab 90°C (Ausb. 60%).

UV: λ_{max} = 390.5, 361, 338, 314, 292, (275), 240, (230), (221) nm. — IR: C=C 2230, 2161 (stärker); CH=CH–CO 1694, 1583, 960 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 214.019 (ber. für C₁₃H₇ClO 214.019) (55%); — Cl 179 (9); — CH₂Cl 165 (100); 165 – CO 137 (35); 137 – C₂H₂ 111 (70).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+5.0} \frac{578}{+5.6} \frac{546 \text{ nm}}{+6.2} \quad (c = 0.12, \text{ in Äther})$$

⁷⁾ F. Bohlmann, K. M. Rode und C. Zdero, Chem. Ber. **99**, 3544 (1966); F. Bohlmann und C. Zdero, ebenda **104**, 961 (1971).

12-Acetoxy-13-chlor-10t-tridecen-2,4,6,8-tetraen (9): Bläßgelbe Kristalle aus PÄ, Schmp. 53–54°C. — UV: $\lambda_{\max} = 375, 347, 323, 303, 283, 272, 255, 239, 229 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10900, 18000, 15300, 10100, 7300, 147000, 107500, 80800, 75500$). — IR: C \equiv C 2230 (stark), 2150 (mittel), 2040 (schwach); *trans*-CH=CH 1630, 960; OAc 1755, 1230 cm^{-1} .

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+99} \frac{578}{+105} \frac{546 \text{ nm}}{+124^{\circ}} \quad (c = 0.021, \text{ in Äther})$$

MS: $M^{+} m/e$ 258.045 (ber. für $C_{15}H_{11}ClO_2$ 258.045)

20 mg **9** in 10 ml CH_3OH erwärmte man mit 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure 3 h zum Sieden. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf. Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man in 75proz. Ausb. **7**.

14-Isovaleryloxy-3t,5c,7t,9t-tetradecatetraen (10) und 15-Isovaleryloxy-3t,5c,7t,9t-pentadecatetraen (11): Nicht trennbar, farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\max} = 315, 301, 288 \text{ nm}$ ($\epsilon = 62000, 70500, 51800$). — IR: CO_2R 1735; $[\text{CH}=\text{CH}]_4$ 1000, 960 cm^{-1} . — MS: $M^{+} m/e$ 290.224 (ber. für $C_{19}H_{30}O_2$ 290.225) und 304.240 (ber. für $C_{20}H_{32}O_2$ 304.240).

30 mg **10** und **11** in 3 ml CH_3OH erwärmte man 30 min zum Sieden. Nach Zugabe von Wasser ließ sich mit Äther ein Gemisch des C_{14} - und C_{15} -Tetraen-ols isolieren ($M^{+} m/e$ 206 und 220, Verh. ca. 8:1); Ausb. 80%. Nach Ansäuern der wäßrigen Phase erhielt man Isovaleriansäure (NMR-spektroskopisch identifiziert; Ausb. 90%).

14-Senecionyloxy-3t,5c,7t,9t-tetradecatetraen (12) und 15-Senecionyloxy-3t,5c,7t,9t-pentadecatetraen (13): Nicht trennbar, farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\max} = 315, 301, 288 \text{ nm}$. — IR: CO_2R 1725; $[\text{CH}=\text{CH}]_4$ 1000, 960 cm^{-1} . — MS: $M^{+} m/e$ 288.208 (ber. für $C_{19}H_{28}O_2$ 288.209) und 302.224 (ber. für $C_{20}H_{30}O_2$ 302.225).

30 mg **12** und **13** verseifte man wie oben und erhielt neben den Alkoholen Seneciosäure (NMR-spektroskopisch identifiziert); Ausb. 85%.

[89/73]