

Natürlich vorkommende Acetylenverbindungen*

Von F. BOHLMANN

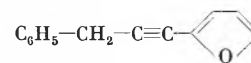
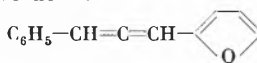
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Summary

After a short introduction the properties and methods of isolation and structure determination of naturally occurring acetylenic compounds are discussed together with some examples of compounds isolated in the last time. After the description of synthetic methods some biogenetical aspects are pointed out. First investigations with labelled compounds are mentioned.

Das Gebiet der natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen ist in den letzten Jahren zu einer neuen Naturstoffklasse angewachsen. Bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts wurden allerdings die ersten Vertreter dieser Gruppe aufgefunden. Schon vor fünfundsiebzig Jahren hat F. SEMMLER¹ das Carlina-Oxyd aus

der Silberdistel isoliert, aber unter dem Eindruck der Arbeiten A. v. BAYERS², der gerade die Instabilität der ersten synthetischen Polyacetylene aufgezeigt hatte, hielt er das Vorkommen von Acetylenverbindungen in der Natur für unwahrscheinlich und formulierte das Carlina-Oxyd als Allen (I). Erst fünfzig Jahre später konnte die Struktur II für diesen Naturstoff bewiesen werden³:



Es ist das Verdienst von N. A. SÖRENSEN und seinen Mitarbeitern⁴, daß sie gezeigt haben, daß derartige Substanzen in höheren Pflanzen häufiger zu finden sind.

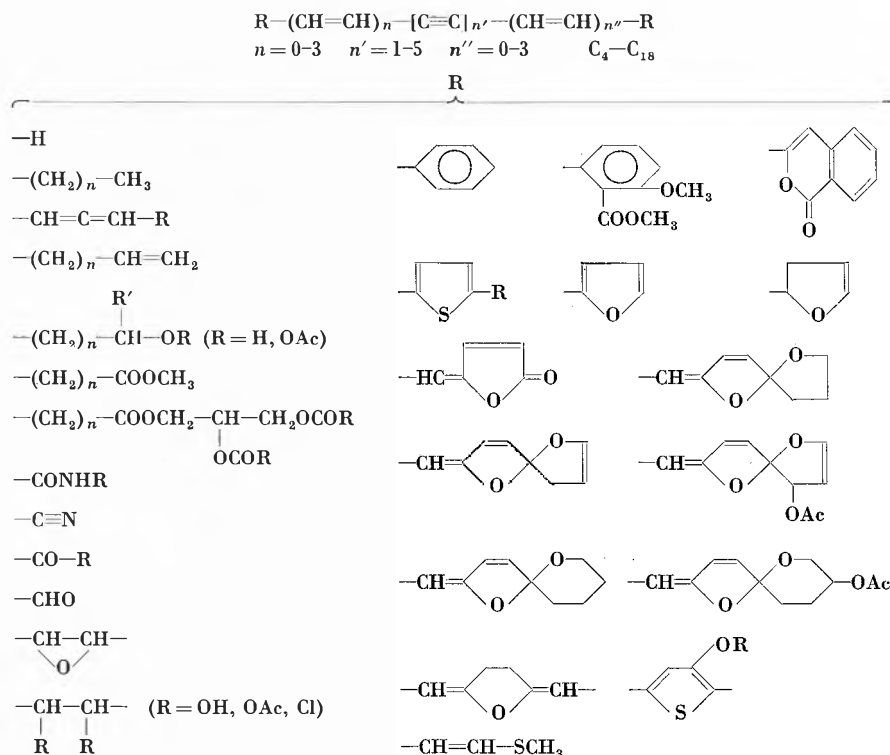


Abb. 1

* Vortrag, gehalten an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 8. September 1962 in Schuls-Tarasp.

¹ F. W. SEMMLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 39 (1906) 726; F. W. SEMMLER und E. ASCHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 42 (1909) 2355.

² A. v. BAYER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 18 (1885) 674, 2269.

³ H. GILMAN, P. R. VAN ESS und R. R. BURTNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 3461.

⁴ N. A. SÖRENSEN, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1961, 98.

Inzwischen kennen wir etwa 180 natürlich vorkommende Acetylenverbindungen der verschiedensten Struktur, die etwa zu zwei Drittel aus höheren Pflanzen und zu einem Drittel aus Mikroorganismen, insbesondere von E. R. H. JONES und Mitarbeitern⁵, isoliert worden sind. In Abb. 1 ist schematisch die Mannigfaltigkeit dieser Verbindungsklasse wiedergegeben.

Neben einfachen Acetylenen sind Di-, Tri-, Tetra- und sogar Pentaacetylene bekanntgeworden, die neben olefinischen Doppelbindungen die verschiedensten funktionellen Gruppen tragen können. Darüber hinaus sind zahlreiche heterozyklische Ringsysteme, die bisher zum Teil unbekannt waren, Bestandteile derartiger Verbindungen⁶.

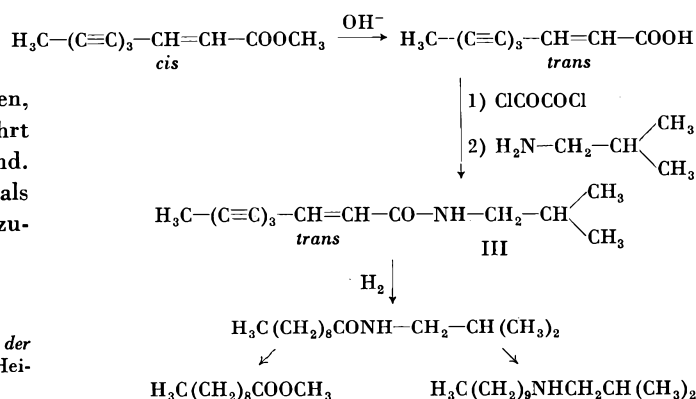
Die große Zahl natürlich vorkommender Acetylene wirft naturgemäß die Frage auf, warum diese Verbindungen erst so spät entdeckt worden sind. Hierfür sind mehrere Gründe anzuführen. Zunächst einmal sind die meisten Vertreter als konjugierte Polyine äußerst instabil, so daß ihre Handhabung spezielle Arbeitsmethoden erforderte. Bemerkenswert ist vor allem die Instabilität der Polyine gegen Licht und Wärme. Oft werden die reinen Substanzen bei Zimmertemperatur in wenigen Sekunden in dunkelgefärbte, unlösliche Polymerisate verwandelt, oder es tritt explosionsartige Zersetzung ein. In Lösung sind die Substanzen jedoch relativ stabil.

Erschwerend für die Auffindung dieser Naturstoffe war ferner die äußerst geringe Konzentration, in der diese Verbindungen in den Pflanzen vorliegen. Erleichtert wird die Auffindung allerdings oftmals durch die sehr charakteristischen UV-Spektren vieler Vertreter. Die Gesetzmäßigkeiten der UV-Absorption sind zunächst an synthetischen Grundtypen eingehend studiert worden, so daß heute die Struktur des UV-Spektrums sofort wichtige Aufschlüsse über die Art des chromophoren Systems geben kann^{5,6}. Bei relativ einfachen Typen sind dann nur noch wenige Reaktionen notwendig, um die Konstitution zu klären. Besonders wichtig ist neben der IR-Spektroskopie auch die Gaschromatographie der hydrierten Verbindungen, die es vielfach gestattet, mit Mengen von etwa 1 mg die Struktur aufzuklären.

Von den chemischen Reaktionen sind vor allem die partiellen Reaktionen von Polyinenen zu nennen. Da Polyine im Gegensatz zu Polyenen nur sehr schwer elektrophilen Reaktionen zugänglich sind, können an derartigen Systemen partielle Ozonisierungen, Epoxydierungen und andere Oxydationen durchgeführt werden, die für die Strukturaufklärung sehr wichtig sind. In neuester Zeit ist natürlich auch die Kernresonanz als wichtiges Hilfsmittel zur Strukturaufklärung hinzugekommen.

Ein gewisses Problem ist auch heute noch die Isolierung und Reindarstellung dieser Verbindungen. In der Regel enthalten die Pflanzen nebeneinander mehrere sehr ähnliche Acetylenverbindungen in äußerst geringer Konzentration und weiterhin zahlreiche ähnliche Substanzen ohne C≡C-Bindungen, so daß meistens erst nach zahlreichen sorgfältigen Chromatographien der Pflanzenextrakte, die naturgemäß sehr schonend bereitet werden müssen, eine Reindarstellung einzelner Verbindungen gelingt. Da es unmöglich ist, an dieser Stelle alle Verbindungen abzuhandeln, sollen im folgenden an einigen Beispielen die Strukturaufklärung von derartigen Verbindungen, die wir in den letzten Monaten untersucht haben, aufgezeigt werden.

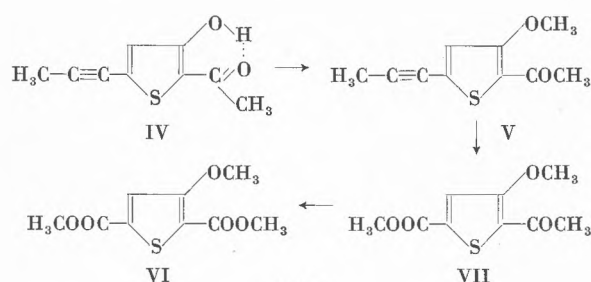
In der Gattung *Achillea* L. findet man neben dem Triin-trien-kohlenwasserstoff, dem Ponticaepoxyd und dem Dehydromatricariaester in sehr kleiner Menge ein sehr polares Polyin. Die Konzentration in den Wurzeln der Schafgarbe ist etwa 0,001%. Nach mehrfachen Chromatographien erhält man eine Fraktion, die neben 2 g eines Ölgemisches etwa 4 mg der gesuchten Verbindung enthält. Nach Gegenstromverteilung läßt sich schließlich 2 mg der Substanz kristallin erhalten. Das IR-Spektrum zeigt das Vorliegen eines primären α, β -ungesättigten Amids, während aus dem UV-Spektrum zu entnehmen ist, daß der Typ des Dehydromatricariaesters vorliegt, die Maxima sind jedoch etwas hypsochrom verschoben. Das rechtfertigt die Annahme, daß ein Amid des Dehydromatricariaesters vorliegt. Die wichtigste Aufgabe war somit, mit der verfügbaren Menge die Art des Amidrestes und die Kettenlänge zu bestimmen. Es wird zunächst durch Hydrierung das gesättigte Amid dargestellt, von diesem die Hälfte verseift und die erhaltene Säure in den Methylester übergeführt. Dieser läßt sich gaschromatographisch eindeutig als *n*-Decansäureester identifizieren. Die zweite Hälfte wird mit Lithiumalanat reduziert und das erhaltene Amin gaschromatographisch durch Vergleich mit verschiedenen Decylaminen als *n*-Decyl-isobutylamin identifiziert. Damit kommt für den Naturstoff nur die Struktur III in Betracht, die *trans*-Doppelbindung folgt aus dem IR-Spektrum. Durch Synthese haben wir schließlich die Struktur endgültig gesichert. Die Reaktionen sind nachfolgend schematisch zusammengestellt:



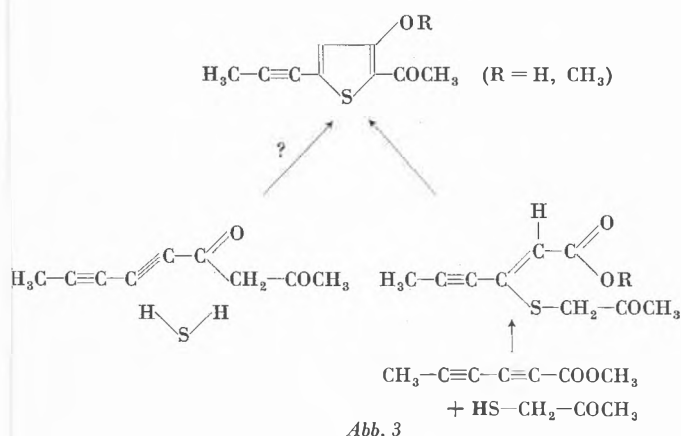
⁵ E. R. H. JONES, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1960, 199.

⁶ F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und CHR. ARNDT, *Fortschritte der Chemischen Forschung*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, im Druck.

Aus den Wurzeln einer sizilianischen *Artemisia*-Art haben wir zwei eng verwandte schwefelhaltige Acetylenverbindungen isoliert. Die bei der Chromatographie zuerst eluierte Substanz läßt sich durch Methylierung in die zweite Verbindung überführen, so daß sich das Strukturproblem auf eine Substanz reduziert. Der Alkohol zeigt im IR-Spektrum eine starke H-Brücke zu einer Ketogruppe sowie eine C=C-Bindung. Die analytische Zusammensetzung wurde zu $C_9H_8O_2S$ bestimmt. Die im folgenden zusammengestellten Abbaueergebnisse lassen sich nur mit der Struktur IV bzw. V für die neuen Acetylenverbindungen vereinbaren. Durch Synthese der Abbauprodukte VI und VII sowie schließlich durch Synthese der Naturstoffe IV und V konnten die Strukturen endgültig sichergestellt werden:

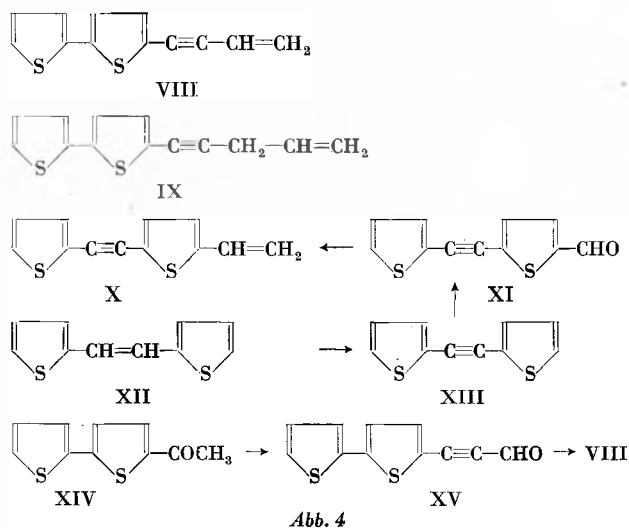


Der Aufbau von V gelingt durch alkalikatalysierte Addition von Thiooxyaceton an Hexadiänsäureester. Die Struktur dieser Verbindungen läßt erstmals klar die biogenetische Beziehung zu β -Dicarbonyl-Vorstufen erkennen.



Eine weitere, schon von UHLENBROEK⁷ untersuchte Thiophenverbindung haben wir erneut isoliert, da inzwischen Zweifel an der Struktur aufgetaucht sind. Die von UHLENBROEK vorgeschlagene Struktur VIII war zunächst schwer mit dem UV-Spektrum zu vereinbaren, da N.A. SÖRENSEN und Mitarbeiter⁴ fanden, daß bereits Dithienyle mit nur einer weiteren ungesättigten Bindung praktisch die gleiche Lichtabsorption zeigen. Sie

zogen daher IX als mögliche Struktur in Betracht. Das NMR-Spektrum, der aus *Tagetes*-Arten isolierten Verbindung, zeigt jedoch, daß IX nicht zutreffen kann. Dagegen war die Struktur X nicht auszuschließen. Da hiermit eventuell auch die spektralen Daten besser in Einklang zu bringen waren, haben wir X nach dem unten wiedergegebenen Schema synthetisiert. Das UV-Spektrum von X stimmt zwar praktisch mit dem des Naturstoffs überein, jedoch ist das IR-Spektrum völlig verschieden. Somit müßte die ursprünglich vorgeschlagene Struktur zutreffen. Durch Synthese von VIII konnte schließlich die endgültige Bestätigung erbracht werden. Dithienyl liefert mit Acetylchlorid und Zinntrichlorid glatt das Keton XIV, das über das Dichlorid in das Dithienylacetylen verwandelt wurde. Nach Überführung in den Aldehyd XV gibt schließlich die Wittig-Reaktion das Dithienylvinylacetylen, das mit dem Naturstoff völlig identisch ist.



Zahlreiche weitere Schwefelverbindungen haben wir aus Vertretern der Gattung *Anthemis* L. isoliert, jedoch reichten die bisher verfügbaren Mengen nicht aus, um eine Strukturaufklärung durchzuführen. Eine dieser Verbindungen der Summenformel $C_{12}H_{12}O_2S$ muß nach dem NMR-Spektrum eine S-Methylgruppe aufweisen. Die einzige Struktur, die mit allen Daten vereinbar ist, wäre XVI. Mit Persäuren erhält man nämlich ein Sulfon, das das typische UV-Spektrum eines Endiinenesters aufweist. Die Struktur bedarf jedoch noch der endgültigen Bestätigung.



UV breit, IR -COOR, C=C- stark

NMR: 2 CH_3 (scharf), 2 identische olefinische H, 1 anderes olefinisches H, 1 OCH_3

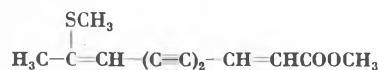
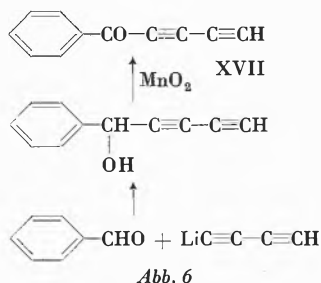


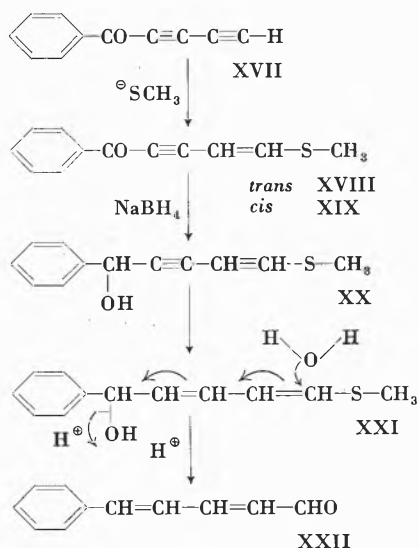
Abb. 5

⁷ J. H. UHLENBROEK und J. D. BIJLOO, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 78 (1959) 382.

Ganz andere Schwefelverbindungen haben wir aus der gelb blühenden *Chrysanthemum segetum* L. isoliert. Insgesamt enthalten die Wurzeln dreizehn verschiedene Acetylenverbindungen, von denen neun bereits früher von uns isoliert wurden. In sehr kleiner Menge ließ sich das Keton XVII mit freiem Acetylenwasserstoff isolieren. Die Struktur der kristallinen Substanz konnte durch Synthese eindeutig gesichert werden.

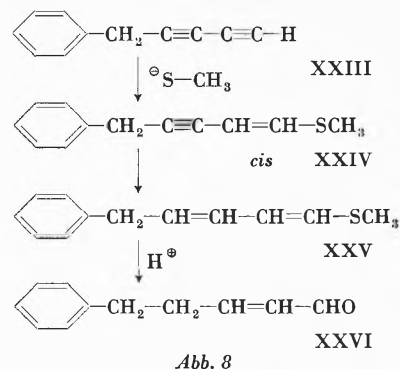


In enger biogenetischer Beziehung zu XVII stehen die beiden *cis-trans*-Isomeren XVIII und XIX. Die Summenformel wurde zu $C_{12}H_{10}OS$ ermittelt, während die NMR-Spektren das Vorliegen eines Phenylketons, einer S-Methylgruppe und einer olefinischen Doppelbindung aufzeigte. Somit kamen die Strukturen XVIII bzw. XIX in Betracht, die durch Abbau und Synthese sichergestellt wurden.

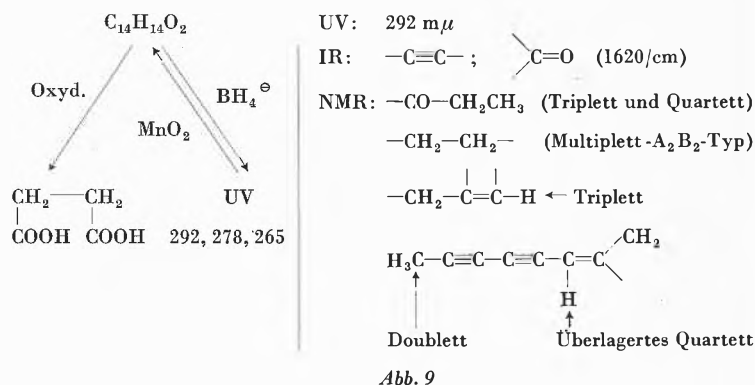


Die Bildung dürfte vielleicht auch in der Pflanze über die außerordentlich leichte Addition von Methylmercaptan an XVII verlaufen.

Ein analoges Paar ist ebenfalls aus *Chrysanthemum segetum* L. zu isolieren. Neben dem bereits bekannten Benzylidiacetylen (XXIII) konnten wir eine Schwefelverbindung isolieren, in diesem Fall nur die *cis*-Verbindung, deren Struktur durch Abbau und Synthese sichergestellt wurde. Die Reaktionen sind in nachfolgendem Schema zusammengestellt:

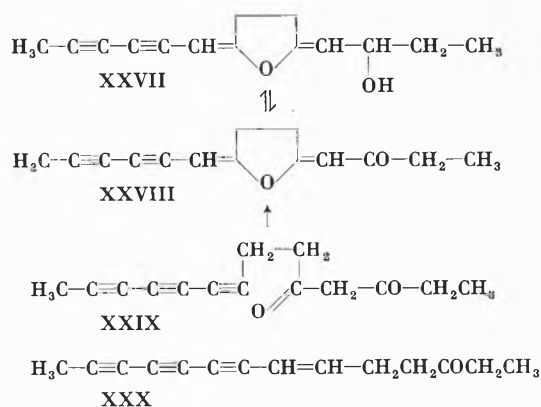


Bei der Untersuchung von Anacyclus-Arten stießen wir neben bekannten Verbindungen auf eine Substanz mit der Summenformel $C_{14}H_{14}O_2$. Die ermittelten Daten der kristallinen, optisch inaktiven Verbindung sind aus der folgenden Übersicht zu entnehmen:



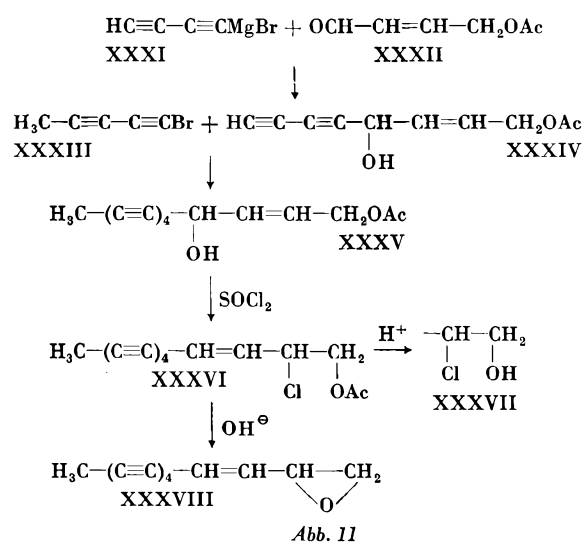
Die ungewöhnlich langwellige Absorption der CO-Gruppe im IR-Spektrum hat zunächst Deutungsschwierigkeiten bereitet, während das NMR-Spektrum weitgehende Aufschlüsse über die vorliegenden Gruppierungen brachte.

Zusammen mit den UV-Spektren des Naturstoffs und dem des Reduktionsproduktes, das sich mit Braunstein zum Naturstoff zurückoxydieren läßt, sowie dem Ergebnis des oxydativen Abbaus kann dem Naturstoff nur die Struktur XXVIII zukommen.



Als mögliche biogenetische Vorstufe zu XXVIII ist eventuell XXIX anzusehen, so daß offenbar XXVIII in enger Beziehung zu dem Hauptpolyin aus *Anacyclus radiatus*, dem Keton XXX, steht.

Nach diesen wenigen Beispielen zur Strukturaufklärung von natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen sollen im folgenden einige Probleme der Synthese diskutiert werden. Die wichtigste Reaktion ist hier zweifellos die Verknüpfung von zwei verschiedenen Acetylenverbindungen mit freiem Acetylenwasserstoff. Neben der oxydativen Verknüpfung hat sich die neue Methode von CADIOT und CHODKIEWICZ⁸ besonders bewährt. Bei der Synthese der Tetraine aus *Centaurea ruthenica* LAM. wird die Anwendung gezeigt. Der Weg ist aus der folgenden Übersicht zu entnehmen.

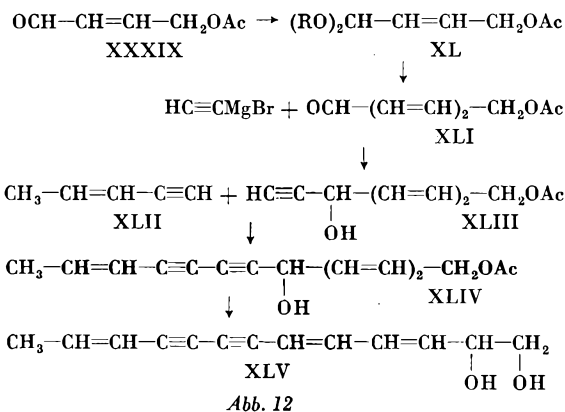


Brommethyldiacetylen reagiert nach dieser Methode mit dem Carbinol XXXIV in Gegenwart von Kupfer-I-chlorid und Äthylamin glatt zum Carbinol XXXV, das in übersichtlicher Weise in die Naturstoffe XXXVI bis XXXVIII umgewandelt wurde.

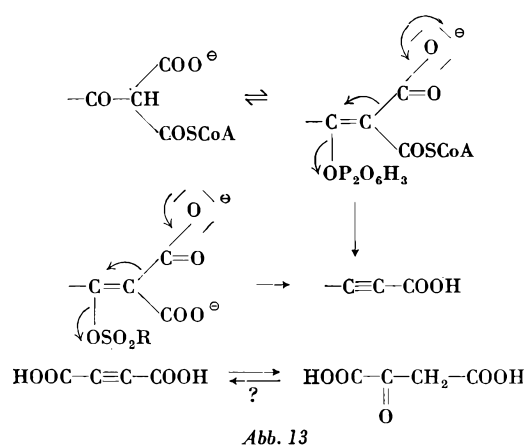
Bei der Synthese des En-diin-dien-diols, das ebenfalls aus *Centaurea ruthenica* LAM. isoliert wurde, sind einige weitere Reaktionen, die aus der Polyenchemie übernommen wurden, angewandt. Durch Vinyläther-Kondensation wird zunächst der γ -Acetoxycrotonaldehyd in den ε -Acetoxysorbinaldehyd verwandelt. Mit Acetylenmonomagnesiumbromid erhält man das Carbinol XLIII, das wiederum nach der Methode von CADIOT und CHODKIEWICZ⁸ mit Brom-Pentenin zum Carbinol XLIV verknüpft wird. Durch die aus der Polyenchemie bekannte Allylumlagerung läßt sich schließlich das Diol XLV darstellen. Das erhaltene Racemat ist im IR-Spektrum nicht von dem des natürlichen optisch-aktiven Diols zu unterscheiden.

Diese beiden Beispiele mögen genügen, um ein Bild von den synthetischen Methoden in dieser Reihe zu vermitteln.

⁸ W. CHODKIEWICZ, *Ann. Chim.* 1957, 819.



In einigen Fällen wurde bereits auf mögliche biogenetische Beziehungen hingewiesen. Im folgenden sollen diese Gedankengänge an einigen weiteren Beispielen erörtert werden. Die Frage nach der Biogenese der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung ist noch nicht eindeutig geklärt. Offensichtlich ist eine enge Verknüpfung der Biogenese der Fettsäuren mit der der natürlichen Acetylenverbindungen vorhanden. Alle Verbindungen mit einer Carboxylgruppe oder einem Derivat der letzteren sind geradzahlig und unverzweigt, während die vielen Verbindungen mit ungeradzahligem C-Ketten keine Carboxylfunktion enthalten. Ein möglicher Mechanismus für die Bildung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung aus Zwischenstufen der Fettsäurebiogenese ist aus dem von E. R. H. JONES⁹ aufgestelltem Schema zu entnehmen. Acylmalonyl-Coenzym A könnte in das Enolpyrophosphat übergehen. Die gleichzeitige Abspaltung von CO_2 und des Pyrophosphat-Anions würde zur Bildung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung führen. *In vitro* ist der Versuch mit dem entsprechenden Brosylat sehr glatt verlaufen¹⁰.



Der bisher einzige experimentelle Befund ist in einer Arbeit von EIMHJELLEN¹¹ zu finden. Der Autor fand einen Mikroorganismus, der auf Acetylendicarbonsäure als einziger Kohlenstoffquelle wächst. Das erste Folge-

⁹ E. R. H. JONES, *Chem. Eng. News* 1961, 39, No. 12, 46.

¹⁰ I. FLEMING und J. HARLEY-MASON, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1961, 245.

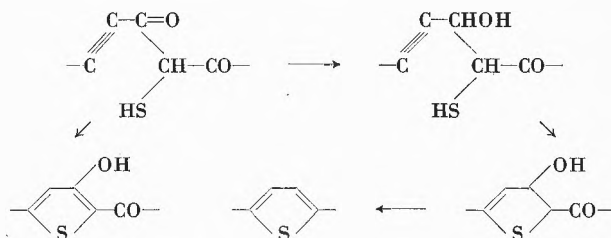
¹¹ K. EIMHJELLEN, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 1049.

produkt ist Oxalessigsäure, es findet also zunächst eine Hydratisierung der Dreifachbindung statt. Wenn diese enzymatisch verlaufende Reaktion reversibel ist, wäre damit ein Beispiel für die Bildung der $C\equiv C$ -Bindung gegeben.

Neben diesem Problem interessiert naturgemäß auch die Frage der möglichen biogenetischen Umwandlungen von Acetylenverbindungen in der Pflanze.

In diesem Zusammenhang ist das gemeinsame Vorkommen offensichtlich eng verwandter Verbindungen sehr interessant. Sehr häufig ist das gleichzeitige Vorkommen von Polyinen und Verbindungen, die an Stelle von zwei Dreifachbindungen einen Thiophenring enthalten, also formal durch H_2S -Addition entstanden sind⁶. So findet man neben dem *cis*- bzw. *trans*-Dehydromatricariaester die entsprechenden *cis*-*trans*-isomeren Paare der Thiophenverbindungen XLVII und XLVIII. Durch Verfütterung von radioaktiv markierter Dehydromatriciasäure konnte bei *Anthemis nobilis* L. in der Tat der aktive Thiophenester nachgewiesen werden.

ben. Grundsätzlich ist naturgemäß auch denkbar, daß für die Polyine und die entsprechenden Thiophene gemeinsame Vorstufen möglich sind, die entweder in der einen oder anderen Richtung weiter umgewandelt werden. Diese Möglichkeit ist vor allem nach dem Auffinden des β -Hydroxythiophenderivats IV bedeutungsvoll geworden. Die Bildung des Thiophenringes wäre dann wie folgt denkbar:



Eindeutige Antworten auf diese Fragen erfordern noch zahlreiche Experimente mit markierten Verbindungen.

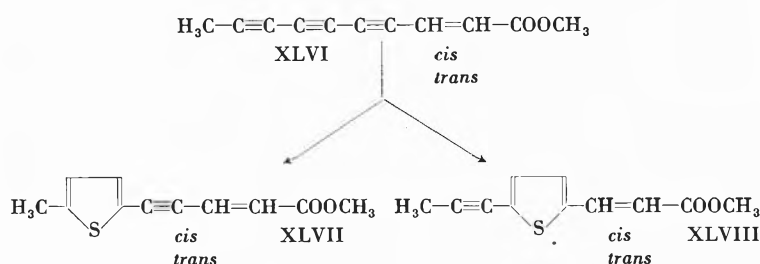


Abb. 14

Weitere Beispiele derartiger Paare sind im folgenden zusammengestellt:

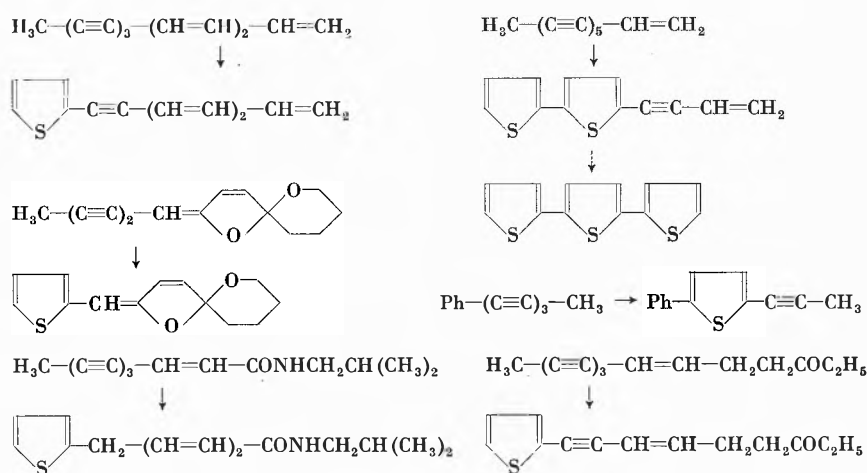
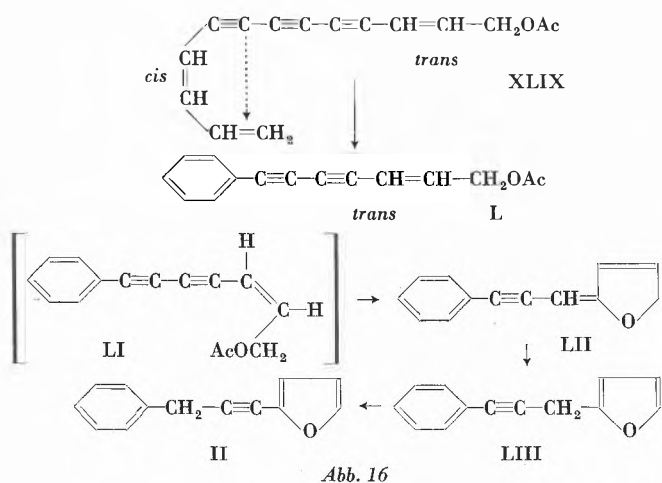


Abb. 15

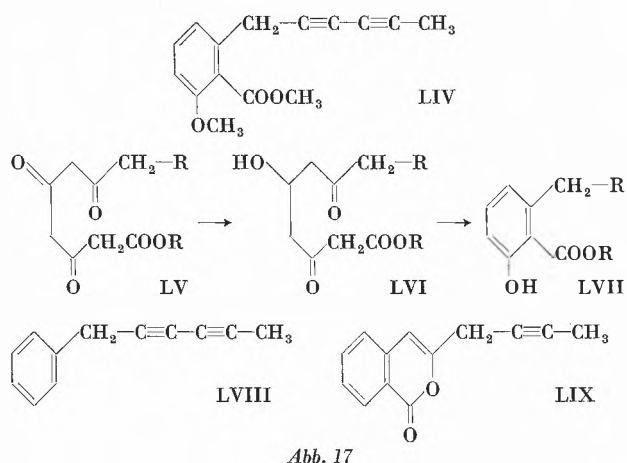
Auffällig ist, daß vielfach bei den Thiophenverbindungen die endständige Methylgruppe im Vergleich mit den entsprechenden Polyinen fehlt. Trotzdem sind die Beziehungen offensichtlich recht eng. Versuche mit markierten Verbindungen müssen hier weitere Klarheit ge-

Ähnliche Beziehungen liegen auch bei Phenyl- und Furan-Verbindungen vor. In der Gattung *Carlina* findet man das Acetat XLIX mit *cis*-Doppelbindung. Auch die entsprechende Phenylverbindung L ist bekannt. Ob eine naheliegende Phenylring-Bildung aus XLIX wirk-

lich erfolgt, muß noch geprüft werden. Ebenfalls in der Gattung *Carlina* findet man das Carlinaoxyd (II). *In vitro* konnte gezeigt werden, daß das *cis*-Acetat LI leicht in LII übergeht. Mit Protonen geht LII in LIII über, das dann zu II isomerisiert werden müßte. Ob dieser Weg auch in der Pflanze beschriftet wird, muß ebenfalls geprüft werden.

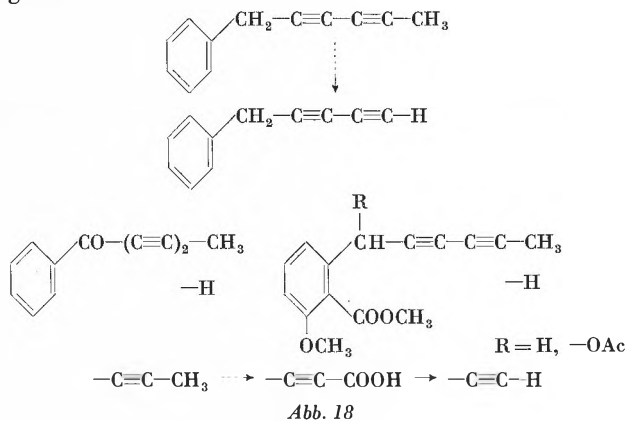


Für die Frage der Biogenese der Phenylreste ist das gemeinsame Vorkommen verschiedener Typen in *Chrysanthemum frutescens* L. sehr interessant. Bei Verbindungen vom Typ LIV ist die Bildung aus Acetat- und Malonateinheiten etwa nach dem Schema LV → LVI → LVII sehr plausibel und würde völlig der Biogenese der 6-Methylsalicylsäure entsprechen¹². Falls in LVI eine weitere CO-Gruppe biologisch reduziert würde, könnte jedoch auch LIX und durch Decarboxylierung LVIII gebildet werden.

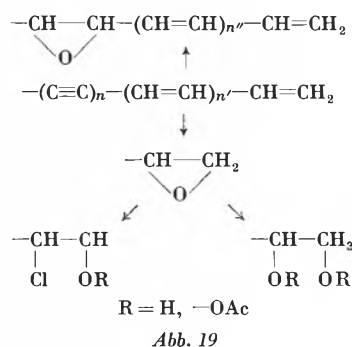


In der letzten Zeit sind mehrere Verbindungen mit freiem Acetylenwasserstoff aufgefunden worden, so daß die Frage der Bildung dieser Substanzen interessant ist. Das Nebeneinandervorkommen von Verbindungen mit Methylendgruppe und solchen, bei denen diese Gruppe

fehlt, läßt vermuten, daß die Methylgruppen biologisch abgebaut werden können. Bei Mikroorganismen hat man nachweisen können, daß bestimmte Fermente Acetylen-carbonsäuren zu Substanzen mit freiem Acetylenwasserstoff decarboxylieren¹³. Wenn man bei den höheren Pflanzen zusätzlich die Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe als möglich annimmt, wäre somit der Weg aufgezeigt. Im folgenden sind einige Beispiele aufgeführt.



Eine weitere sehr häufige Umwandlung von Polyinen scheint die Bildung von Epoxyden zu sein, die dann weiter umgewandelt werden. Für diese Annahme sprechen zahlreiche Beispiele, in denen gezeigt wird, daß derartige Verbindungen nebeneinander vorkommen⁶. Die aufgefundenen Typen sind im folgenden schematisch dargestellt:



Die Epoxydierung führt zu optisch aktiven Verbindungen, deren absolute Konfiguration im Falle des sogenannten Ponticaepoxyds bestimmt wurde¹⁴. Diese steht im Einklang mit der angenommenen Bildung. Versuche mit markierten Polyinen haben gezeigt, daß in der Tat das erste Folgeprodukt ein Epoxyd zu sein scheint.

Im nachfolgenden Schema ist als Beispiel die Synthese des tritierten Äthanol aufgeführt, das als Betainester der Pflanze zugeführt wurde. In der Pflanze wurde der Ester sofort verseift und der entstandene Alkohol sehr rasch umgewandelt. Bereits nach wenigen Stunden läßt sich das markierte Epoxyd isolieren.

¹² J. D. BU'LOCK und H. SMALLEY, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1961, 209.

¹³ J. D. BU'LOCK, *Quart. Rev. Chem. Soc. (London)* 10 (1956) 371; J. N. GARDNER, G. LOWE und G. READ, *J. Chem. Soc. (London)* 1961, 1532.

¹⁴ F. BOHLMANN und H. JASTROW, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1742.

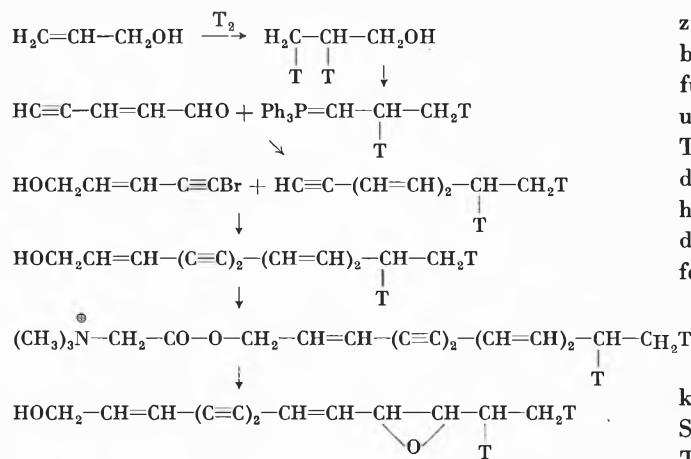


Abb. 20

Im weiteren Verlauf entstehen dann sehr polare Folgeprodukte, deren Struktur noch nicht geklärt werden konnte.

Das Vorkommen der zahlreichen Acetylenverbindungen in den Pflanzen wirft natürlich die Frage nach ihrer Bedeutung auf. Entweder handelt es sich um Abfallprodukte aus fehlgeleiteten Synthesewegen oder es sind reaktionsfähige Vorstufen, die die Pflanze zum Aufbau noch nicht bekannter Verbindungen, die eventuell für die Pflanzenphysiologie wichtig sind, benutzt. Die ungewöhnlich rasche Umwandlung spricht für die letzte Annahme. Wir sind momentan damit beschäftigt, den Werdegang von Acetylenverbindungen mit markierten Substanzen zu verfolgen. Die minimalen Konzentrationen erschweren naturgemäß die Untersuchungen außerordentlich. In allen bisher untersuchten Fällen werden die markierten Polyine relativ schnell in sehr polare Substanzen umgewandelt.

Abschließend soll noch kurz ein Überblick über die Verbreitung der natürlichen Acetylenverbindungen gegeben werden. Wie bereits eingangs erwähnt, ist etwa ein Drittel aus Mikroorganismen isoliert worden. Hier sind bisher nur die Basidiomyceten näher untersucht, so daß Zusammenhänge mit der Systematik noch nicht

zu beurteilen sind. Bei den höheren Pflanzen hat man bisher in etwa zehn Familien Acetylenverbindungen gefunden. Eingehender sind jedoch nur die Umbelliferen und besonders die Kompositen, die etwa den zehnten Teil aller Samenpflanzen ausmachen, untersucht. In dieser Familie zeichnen sich bereits deutlich Zusammenhänge mit der Pflanzensystematik ab. In den 12. Tribus der 1. Unterfamilie, deren Arten alle wie die der Umbelliferen Ölgänge aufweisen, findet man fast immer Acetylenverbindungen in sehr unterschiedlichen Konzentrationen und der verschiedensten Struktur. In dem einzigen Tribus der 2. Unterfamilie, deren Arten keine Ölgänge besitzen, findet man dagegen keine Polyine. Sehr weit verbreitet ist das C_{13} -Pentainen, das für neun Tribus typisch ist.

Besonders komplex ist der Tribus *Anthemideae* L., der auch botanisch große Schwierigkeiten bereitet. Gerade hier könnten jedoch die chemischen Inhaltsstoffe die Klassifizierung umstrittener Arten sehr erleichtern.

Die Frage, ob in einigen Pflanzen überhaupt keine Acetylenverbindungen vorkommen, ist sehr schwer eindeutig zu beantworten. Die Konzentration des Pentainens ist oft nur 1 : 10 Millionen, so daß die Auffindung nur dem sehr charakteristischen, intensiven UV-Spektrum dieses Polyins zu verdanken ist. In nicht so günstigen Fällen wäre eine Entdeckung von Verbindungen in derartig geringer Konzentration praktisch unmöglich. Wenn die Acetylenverbindungen wichtige Vorstufen für Synthesen in den Pflanzen wären, können die Konzentrationen natürlich beliebig klein sein, so daß selbst in den Fällen, wo eine genaue Untersuchung keine Andeutung über vorhandene Acetylene ergeben hat, nicht zu sagen ist, ob tatsächlich keine Spur vorhanden ist.

Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß von den wenigen bisher pharmakologisch untersuchten natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen einige beachtliche Wirkungen aufweisen⁶. Das bisher vorliegende Material ist jedoch noch so gering, daß eine Beurteilung der Bedeutung der Acetylenverbindungen von dieser Seite noch nicht möglich ist.