

Ferdinand Bohlmann

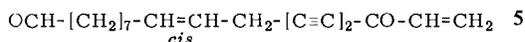
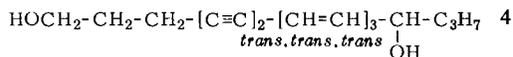
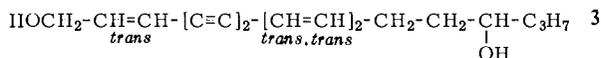
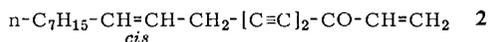
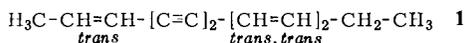
Polyacetylenverbindungen, CXXXIX¹⁾

Notiz über die Inhaltsstoffe von Petersilie- und Sellerie-Wurzeln

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 17. Mai 1967)

In der Familie der Umbelliferen sind bisher nur zwei Gruppen von Polyinen aufgefunden worden. Neben den C₁₃-Verbindungen — wie Äthusin (1)²⁾ — sind es vor allem C₁₇-Verbindungen vom Typ des Falcarinons (2)³⁾, die in dieser Familie sehr häufig vorkommen. Daneben findet man noch C₁₇-Polyine vom Typ des Oenanthotoxins (3) und Cicutoxins (4)⁴⁾, sowie den C₁₈-Aldehyd 5⁵⁾, der offensichtlich in enger biogenetischer Beziehung zu 2 steht:



Verbindungen vom Typ 2 haben wir bisher aus 15 Gattungen der Umbelliferen und 3 Gattungen der Araliaceen isoliert, während das entsprechende Dehydrofalcarinon im Tribus *Anthemideae* und *Heliantheae* der Familie *Compositae* häufiger vorkommt.

Auch der gewöhnliche Sellerie — *Apium graveolens* L. — enthält 2 sowie 6 und 7 in Konzentrationen von 0.0001—0.001% des Wurzelfrischgewichtes.

Die Wurzeln der Petersilie — *Petroselinum sativum* L. — enthalten neben 2 auch 8, das in *Falcaria vulgaris* Bernh.³⁾ und in Karotten — *Daucus carota* L.⁶⁾ — vorkommt. Damit kommen also, wenn auch in sehr kleinen Mengen, in den drei untersuchten Nahrungsmitteln relativ toxische Polyine vor.

1) CXXXVIII. Mitteil.: F. Bohlmann und G. Haffer, Chem. Ber. 100, 3450 (1967), vorstehend.

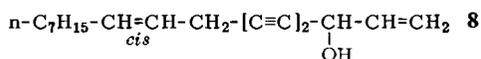
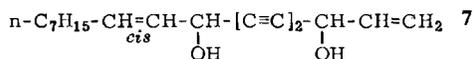
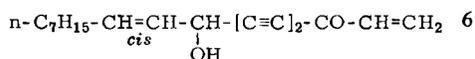
2) F. Bohlmann, H. J. Koch, S. Köhn und W. Herfurt, Chem. Ber. 97, 2598 (1964); F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und P. Herbst, ebenda 93, 981 (1960).

3) F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 94, 958 (1961); F. Bohlmann, U. Niedballa und K.-M. Rode, ebenda 99, 3552 (1966).

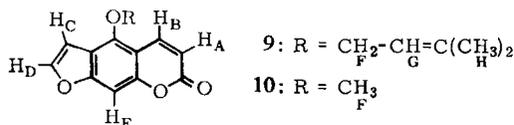
4) E. Anet, B. Lythgoe, M. Silk und S. Tripett, J. chem. Soc. [London] 1953, 309.

5) Sir E. Jones, S. Safe und V. Thaller, J. chem. Soc. [London] 1966 C, 1220.

6) R. K. Bentley und V. Thaller, Chem. Commun. [Chem. Soc. London] 1967, 439.



Wie NMR- und Massenspektrum zeigen, isoliert man aus den Petersilien-Wurzeln neben bereits bekannten Verbindungen auch Isoimperatorin (9), das schon in anderen Umbelliferen gefunden worden ist⁷⁾.



		9		10
H _A	d	3.74τ (<i>J</i> _{AB} = 10)		d 3.76τ (<i>J</i> _{AB} = 10)
H _B	dd	1.84τ (<i>J</i> _{AB} = 10, <i>J</i> _{BE} = 0.6)		dd 1.87τ (<i>J</i> _{AB} = 10, <i>J</i> _{BE} = 0.5)
H _C	dd	3.05τ (<i>J</i> _{CD} = 2.4, <i>J</i> _{CE} = 1)		dd 3.01τ (<i>J</i> _{CD} = 2.4, <i>J</i> _{CE} = 1)
H _D	d	2.42τ (<i>J</i> _{CD} = 2.4)		d 2.43τ (<i>J</i> _{CD} = 2.4)
H _E	dd	2.86τ (<i>J</i> _{CE} = 1, <i>J</i> _{BE} = 0.6)		dd 2.91τ (<i>J</i> _{CE} = 1, <i>J</i> _{BE} = 0.5)
H _F	d	5.07τ (<i>J</i> _{FG} = 7)		s 5.76τ
H _G	tm	4.46τ (<i>J</i> _{FG} = 7)		
H _H	s	8.19 und 8.29τ		

Bemerkenswert im NMR-Spektrum von 9 ist die Lage des Protons H_B bei 1.84 τ, das im Cumarin bei 2.34 τ liegt. Die Verschiebung wird offensichtlich durch den Phenoläthersauerstoff hervorgerufen, da auch im Bergapten (10) die gleiche Verschiebung zu beobachten ist. Weiterhin sind die klaren „long range“-Kopplungen bei 9 und 10 (*J*_{BE} und *J*_{CE}) erwähnenswert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

⁷⁾ E. Späth und E. Dobrovolny, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 52 (1939).

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Alle Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Für die Chromatographien verwandte man SiO_2 (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie Kieselgel HF 254 (E. Merck AG). Zur Identifizierung der Substanzen dienten UV-, IR- und NMR-Spektren sowie der dünnenschichtchromatographische Vergleich. 6, 7 und 8 wurden außerdem noch mit Mangandioxid zu den entsprechenden Carbonylverbindungen oxydiert³⁾.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus *Apium graveolens* L.:* 3 kg zerkleinerte Knollen extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 1) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt. Mit Äther/Petroläther (1 : 50) eluierte man 5 mg 2, mit Äther/Petroläther (1 : 3) 25 mg 6 und mit Äther/Petroläther (3 : 1) 10 mg 7.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus *Petroselinum sativum* L.:* 1 kg zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 1) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt. Mit Äther/Petroläther (1 : 50) eluierte man 15 mg 2 und mit Äther/Petroläther (1 : 6) 10 mg 8. Mit Äther/Petroläther (1 : 1) erhielt man 500 mg 9, Schmp. 109° (Lit. ⁷⁾: 109° .

Massenspektrum (AEI MS 9, Direkteinlaß, 120°): m/e 270 (M^+); m/e 202 ($\text{M} - \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$); m/e 69 ($^{\oplus}\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$). $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$

IR: 1740, 1635, 1610, 1590, 1555, 1455, 1385, 1355, 1335, 1290, 1265, 1165, 1162, 1110, 1085, 990, 960, 945, 905, 875, 840/cm.

Verbindungen vom Typ 2 wurden ferner aus Arten folgender Gattungen isoliert: *Trachymene*, *Eryngium*, *Aegopodium*, *Chaerophyllum*, *Crithmum*, *Cryptotaenia*, *Didiscus*, *Oenanthe*, *Pimpinella*, *Seseli*, *Silau*, *Sium*, *Trinia*, *Carum* und *Falcaria*.

[208/67]