

Ferdinand Bohlmann und Käthe-Marie Rode

Polyacetylenverbindungen, CXLIII¹⁾

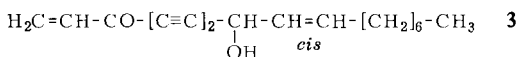
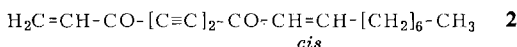
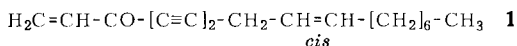
Die Polyine aus *Opopanax chironium* Kch.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 30. August 1967).

Die zur Familie *Umbelliferae* gehörende *Opopanax chironium* Kch. enthält neben bereits bekannten zahlreiche neue C₁₇-Verbindungen (**5**, **8**, **9**, **12**, **14**, **15** und **17**), die alle biogenetisch eng verwandt sind und offensichtlich aus einer gemeinsamen Vorstufe gebildet werden.

Die mit der Gattung *Peucedanum* verwandte Gattung *Opopanax* ist bisher noch nicht auf ihre Acetylenverbindungen untersucht worden. Wir haben daher die im Mittelmeergebiet heimische *O. chironium* Kch. angebaut und ihre Inhaltsstoffe näher untersucht. Die Wurzeln enthalten nur die bereits bekannten Verbindungen Falcarinon (**1**), Falcarindion (**2**) und Falcarinolon (**3**)²⁾.



In den oberirdischen Teilen findet man dagegen ein sehr komplexes Gemisch verschiedener Acetylenverbindungen, die nur sehr schwierig trennbar sind. Die unpolare Fraktion stellt ein Gemisch verschiedener Carbonylverbindungen dar (IR: –OAc 1750 und $\text{>C}=\text{O}$ 1735/cm), das auch nach mehrfacher Chromatographie nur unvollständig getrennt werden kann. Die UV-Spektren lassen erkennen, daß es sich um En-diin-diene und ein Diin-dien handeln muß. Die vorsichtige Verseifung ergibt zwei Alkohole und hinterläßt ein jetzt abtrennbares Keton, das mit Oenantheton (**4**)³⁾ identisch ist. Von den beiden Alkoholen läßt sich einer glatt mit Mangandioxid oxydieren und so ohne Schwierigkeiten von dem zweiten Alkohol trennen. Die Reduktion des erhaltenen öligen Aldehyds liefert Oenanthetol (**6**)³⁾, so daß im Naturstoff das

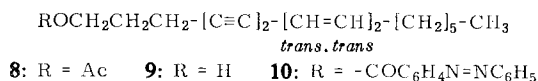
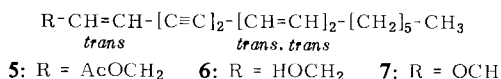
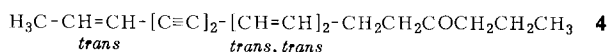
¹⁾ CXLII. Mitteil.: F. Bohlmann und R. Miethe, Chem. Ber. **100**, 3861 (1967).

²⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **94**, 958 (1961).

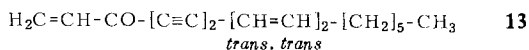
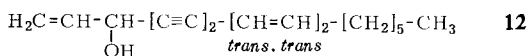
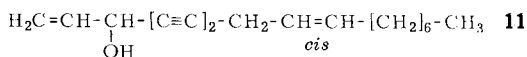
³⁾ E. Anet, B. Lythgoe, M. Silk und S. Tripett, J. chem. Soc. [London] **1953**, 309; F. Bohlmann und H. Viehe, Chem. Ber. **88**, 1245 (1955).

entsprechende Acetat **5** vorliegen muß, was durch das NMR-Spektrum des noch nicht völlig reinen Ausgangsproduktes gesichert wird. Dem Aldehyd kommt somit die Struktur **7** zu.

Der aus dem zweiten Acetat erhaltene, nicht mit Mangandioxid oxydierbare Alkohol zeigt im IR-Spektrum das Vorliegen eines *trans.trans*-Diens an (990/cm) und gibt einen gut kristallisierten Azobenzolcarbonsäureester (**10**). Der durch Verseifung aus dem Azobenzolcarbonsäureester erhaltene Alkohol (**9**) ergibt massenspektroskopisch die Summenformel C₁₇H₂₄O. Das NMR-Spektrum des Alkohols läßt das Vorliegen der Gruppierung HOCH₂CH₂CH₂C≡ [s 8.7 τ (1), t 6.31 τ (2) (*J* = 6 Hz), m 7.95 τ (2) und t 7.55 τ (2) (*J* = 6 Hz)] sowie ≡C-CH=CH-CH=CH-CH₂- (*trans.trans*) [d 4.58 τ (1) (*J* = 15 Hz), dd 3.96 τ (1) (*J* = 15 und 10 Hz), dd 3.42 τ (1) (*J* = 15 und 10 Hz), dt 4.26 τ (1) (*J* = 15 und 6 Hz) und m 7.95 τ (2)] erkennen, so daß im Naturstoff das 2.3-Dihydro-oenantheolacetat (**8**) vorliegen muß.



Die etwas polarere Fraktion mit dem UV-Spektrum eines En-diin-ens ergibt mit Mangandioxid zwei Ketone, die dünnschichtchromatographisch trennbar sind. Die etwas unpolare Substanz ist identisch mit Falcarinon (**1**)²⁾, so daß als Naturstoff das Falcarinol (**11**)⁴⁾ vorliegen muß. Das zweite Keton zeigt ein wenig strukturiertes UV-Spektrum, das nur mit dem Chromophor eines En-on-diin-diens vereinbar ist, wie durch Vergleich mit dem Keton aus Pentadecatetraen-(1.8.10.14)-diin-(4.6)-ol-(3)⁵⁾ gezeigt werden kann. Demnach muß das Carbinol **12** vorgelegen haben, dessen Summenformel massenspektroskopisch bestätigt wird und das zum Keton **13** oxydiert worden ist. Die *trans.trans*-Konfiguration der Doppelbindungen folgt aus dem IR-Spektrum (990/cm).

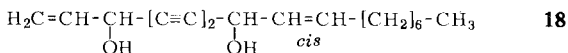
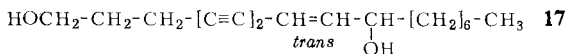
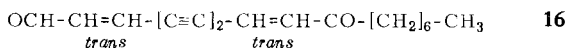
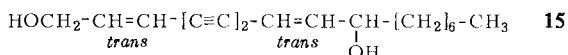
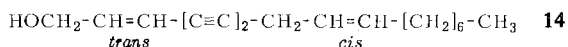


4) F. Bohlmann, U. Niedballa und K.-M. Rode, Chem. Ber. **99**, 3552 (1966).

5) F. Bohlmann und G. Haffer, Chem. Ber. **100**, 3450 (1967).

Die mit Äther/Petroläther (1 : 2) erhaltene Fraktion enthält ein Gemisch verschiedener Alkohole, von denen zwei mit Mangandioxid oxydierbar sind. Das Hauptprodukt ist identisch mit **7**, so daß Oenanthetol (**6**)³⁾ vorgelegen haben muß. Das NMR-Spektrum der unreinen Alkohole zeigt jedoch, daß daneben in sehr kleiner Menge ein Alkohol mit isolierter Doppelbindung vorkommen muß [$\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{d}$ 6.95 τ ($J = 5$ Hz)], der sich auch durch das UV-Spektrum eines Diin-ens zu erkennen gibt. Demnach dürfte neben **6** der Alkohol **14** als Naturstoff vorhanden sein. Der dritte, nicht mit Mangandioxyd oxydierbare Alkohol ist identisch mit dem oben beschriebenen Dihydro-oenanthetol (**9**).

Die polarsten Fraktionen enthalten schließlich noch drei Diole. Das UV-Spektrum läßt das Vorliegen eines En-diin-ens und eines Diin-ens erkennen. Das En-diin-ens besitzt zwei allylische Hydroxylgruppen, da man mit Mangandioxid eine Verbindung erhält, deren UV-Spektrum weitgehend mit dem des Decadien-(2.8)-diin-(4.6)-dials übereinstimmt und die demnach als **16** zu formulieren ist. Das NMR-Spektrum des Alkohols gibt Aufschluß über die Art der funktionellen Gruppen. Die Gruppierung *trans*-HOCH₂-CH=CH-C \equiv gibt die Signale: s 7.97 τ (1), dd 5.78 τ (2) ($J = 5$ und 1.5 Hz), dt 3.61 τ (1) ($J = 16$ und 5 Hz) und ddt 4.18 τ (1) ($J = 16$, 1 und 1.5 Hz). Die zusätzliche Kopplung von 1 Hz im olefinischen Signal des β -Protons läßt erkennen, daß eine long range-Kopplung über zwei Dreifachbindungen mit einem weiteren olefinischen Proton vorhanden ist, das in der Gruppierung *trans*- $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ zu erkennen ist [ddd 4.23 τ (1) ($J = 16$, 1 und 1 Hz), dd 3.70 τ (1) ($J = 15$ und 5.5 Hz), dt 5.82 τ (1) ($J = 6$ und 5.5 Hz) und s 7.97 τ (1)]. Das Massenspektrum ergibt eindeutig die Summenformel C₁₇H₂₄O₂, so daß als Struktur für das Diol nur **15** möglich ist. Das zweite, nicht rein erhaltene Diin-en-diol hat wahrscheinlich die Struktur **17**, da es etwas polarer ist als **15** und massenspektroskopisch die Summenformel C₁₇H₂₆O₂ ermittelt wurde. Beim dritten Diol handelt es sich um Falcariindiol (**18**)⁴⁾, das mit MnO₂ das entsprechende Diketon **2** liefert.



Das gemeinsame Vorkommen von **1**–**6**, **8**, **9**, **11**–**15**, **17** und **18** ist biogenetisch interessant, da damit bereits früher vermutete Biogenesewege⁶⁾ für derartige Verbindungen

⁶⁾ F. Bohlmann, Fortschr. chem. organ. Naturstoffe **15**, 1 (1967); F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Chem. Ber. **99**, 2828 (1966).

äther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al_2O_3 . Mit Äther/Petroläther (1 : 20) erhielt man ein Gemisch, das auch nach mehrfacher Rechromatographie nicht völlig aufgetrennt werden konnte. Man versiefte daher die Hauptmenge in 2 ccm Methanol und 1 ccm Wasser mit 100 mg *KOH* 5 Min. bei 60°, trennte durch Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1 : 3) und erhielt 6 mg **4**, 50 mg **6** und 25 mg **9**. Da **6** und **9** nicht völlig getrennt werden konnten, oxydierte man die Mischfraktion mit 300 mg MnO_2 in 10 ccm Äther 2 Stdn. bei 20°. Nach Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1 : 3) erhielt man **7** und **9**. Durch *Borant*-Reduktion in Methanol (5 Min., 20°) wurde **7** in **6** zurückverwandelt. **6** und **9** gaben durch 1 stdg. Erhitzen mit *Acetanhydrid* auf 80° die Acetate **5** und **8**, die IR-, UV- und NMR-spektroskopisch mit den Naturstoffen übereinstimmen.

Die mit Äther/Petroläther (1 : 10) erhaltene Fraktion ließ sich ebenfalls nur unvollständig durch Chromatographie auftrennen. Man oxydierte in 5 ccm Äther 20 Min. mit 100 mg MnO_2 bei 20° und erhielt nach Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1 : 10) 5 mg *Falcarinon* (**1**)²⁾ und 5 mg *Heptadecatrien-(1.8.10)-diin-(4.6)-on-(3)* (**13**) (UV: λ_{max} 351, 332, 317, 290, 274, 260 m μ).

Die Fraktion mit Äther/Petroläther (1 : 2) enthielt 60 mg **6** und 15 mg **9** sowie ca. 2 mg **14**. Wiederum wurden **6** und **14** mit *Mangandioxid* oxydiert (500 mg, 2 Stdn., 20°). Der **14** entsprechende Aldehyd konnte jedoch nicht rein isoliert werden.

Nach *Borant*-Reduktion und *Acetylierung* mit *Acetanhydrid* (1 Stde., 80°) wurde das unreine *Acetat* mit Maleinsäureanhydrid in Benzol 2 Stdn. auf 110° erwärmt. Das Reaktionsgemisch gab nach Chromatographie mit Äther/Petroläther (1 : 20) 1 mg des *Acetats* von **14**. Massenspektrum: M^+ 286.1929 Ber. 286.1933 für $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$.

Die polarste Fraktion ergab nach Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 7 : 3) 3 mg *Falcarindiol* (**18**)⁴⁾, 10 mg **15** und 5 mg **17**. 2 mg **15** oxydierte man in 3 ccm Äther 1 Stde. mit 50 mg MnO_2 und erhielt nach Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1 : 3) ein gelbliches Öl (*10-Oxo-heptadecadien-(2.8)-diin-(4.6)-al* (**16**)) mit UV-Maxima bei 346, 325, 305 m μ (Decadien-(2.8)-diin-(4.6)-dial: 346, 322, 302 m μ).

3 mg **18** gaben mit 30 mg MnO_2 in 3 ccm Äther nach 1 stdg. Rühren bei 20° 2 mg *Falcarindion* (**2**), das nach IR- und UV-Spektrum mit authent. Material²⁾ identisch war.

Oenantheton (**4**)³⁾: Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 45° (Lit.³⁾: 46°). IR- und UV-Spektren übereinstimmend mit denen von authent. Material.

Massenspektrum (70 eV): M^+ *m/e* 240 (20%); — C_3H_7 197 (13%); 197 — CO 169 (53%); 169 — CH_3 154 (50%); — $[\text{CH}_2]_2$ — COC_3H_7 141 (40%); 128 (39%); 115 (45%); 91 (25%); 77 (40%); 71 (60%); 43 (100%); 41 (90%). 15 eV: M^+ *m/e* 240 (65%); 197 (25%); 169 (100%).

Oenanthetolacetat (**5**): Farbloses Öl. UV: λ_{max} 337, 316, 296, 278, 267, 251 m μ ($\epsilon = 27200, 37400, 27100, 15000, 26000, 29900$).

IR: — $\text{C}\equiv\text{C}$ — 2220; —OAc 1750, 1235; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2$ — 995; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ — 950/cm.

NMR: olef. H m 3.3—4.9 τ (6); $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\overset{\text{I}}{\text{C}}$ = s 7.99 (3), dd 5.42 (2) ($J = 5.5$ und 1 Hz); = $\overset{\text{I}}{\text{C}}$ — CH_2 — $[\text{CH}_2]_4$ — CH_3 m 7.8 (2), m 8.7 (8), t 9.10 (3) ($J = 6$).

Massenspektrum: M^+ *m/e* 284 (60%), — CH_3CO 241 (70%); — C_5H_{11} 213 (20%); — C_6H_{13} 189 (25%); C_{11}H_9 141 (70%); C_{10}H_9 129 (75%); C_{10}H_8 128 (90%); C_9H_7 115 (100%).

Oenanthetol (**6**)³⁾: Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 71° (Lit.³⁾: 71°). UV- und IR-Spektren übereinstimmend mit denen von authent. Material.

Massenspektrum: M^+ *m/e* 242 (100%); — C_5H_{11} 171 (20%); — C_6H_{13} 157 (20%); 141 (25%); 129 (55%); 128 (50%); 115 (45%); 91 (20%).

Heptadecatrien-(2.8.10)-diin-(4.6)-al (7): Gelbliches Öl.

UV (Hexan): λ_{\max} 371, 343, 316, 283, 265, 257 m μ ($\epsilon = 24\,800, 27\,100, 22\,300, 28\,500, 25\,400, 23\,800$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{CHO}$ 2750, 1700; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 995; *trans*-CH=CH- 965/cm.

NMR: dd 0.50 τ (1) ($J = 6$ und 1.8 Hz); olef. H m 3.1 - 4.6 (6); $-\text{C}-\text{CH}_2-$ m 7.8 (2); $-\text{[CH}_2\text{]}_5-\text{CH}_3$ m 8.7 (10), t 9.11 (3) ($J = 6$).

2.3-Dihydro-oenantheolacetat (8): Farbloses Öl. UV: λ_{\max} 310, 294, 236, 226 m μ ($\epsilon = 27\,400, 33\,200, 39\,300, 24\,100$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240, 2150; $-\text{OAc}$ 1750, 1240; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 1640, 990/cm.

NMR: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv$ s 8.00 τ (3), t 5.89 (2) ($J = 6$ Hz), m 8.11 (2), t 7.58 (2) ($J = 6$); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}_4-\text{CH}_3$ d 4.58 (1) ($J = 15$), dd 3.94 (1) ($J = 15$ und 10), dd 3.41 (1) ($J = 15$ und 10), dt 4.25 (1) ($J = 15$ und 6), m 7.85 (2), m 8.7 (8), t 9.10 (3) ($J = 6$).

Massenspektrum: M^+ *m/e* 286 (90%); $-\text{COCH}_3$ 243 (90%); $\text{C}_{12}\text{H}_{11}$ 155 (80%); $\text{C}_{11}\text{H}_{11}$ 143 (50%); $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ 142 (100%); C_{11}H_9 141 (90%); C_{10}H_9 129 (70%); C_{10}H_8 128 (80%); C_9H_7 115 (90%).

2.3-Dihydro-oenantheol (9): Farbloses Öl. UV: λ_{\max} 310, 294, 236, 226 m μ ($\epsilon = 27\,200, 33\,000, 39\,400, 24\,200$).

IR: $-\text{OH}$ 3640; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240, 2150; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 990/cm.

Massenspektrum: M^+ *m/e* 244.1830 Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ 244.1827.

Azobenzolcarbonsäureester (10): Orangefarbene Kristalle aus Petroläther, Schmp. 104° (Ausb. 70%).

UV: λ_{\max} 312, 295, 235, 226 m μ ($\epsilon = 47\,500, 45\,600, 44\,100, 34\,500$).

IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1730; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 982/cm.

NMR: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv$ m 2.55 τ (3), m 2.08 (4), m 1.85 (2), t 5.58 (2) ($J = 6$ Hz), m 7.95 (2), t 7.46 (2) ($J = 6.5$); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}_4-\text{CH}_3$ d 4.58 (1) ($J = 15$), dd 3.96 (1) ($J = 15$ und 10), dd 3.42 (1) ($J = 15$ und 10), dt 4.26 (1) ($J = 15$ und 6), m 7.95 (2), m 8.7 (8), t 9.11 (3) ($J = 6$).

Heptadecatrien-(1.8.10)-diin-(4.6)-ol-(3) (12): Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl. UV: λ_{\max} 310, 294, 236, 226 m μ .

IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230, 2150; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 990; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 930/cm.

Massenspektrum: M^+ *m/e* 242.1672 Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ 242.1671; $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 171.

Heptadecadien-(2.9)-diin-(4.6)-ol-(1) (14): Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl. UV: λ_{\max} 282, 266, 252, 239, 228 m μ .

IR: $-\text{OH}$ 3630; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240, 2150; *trans*-CH=CH- 960/cm.

Massenspektrum: M^+ *m/e* 244.1831 Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ 244.1827.

Heptadecadien-(2.8)-diin-(4.6)-diol-(1.10) (15): Nicht völlig rein erhaltenes Öl.

UV: λ_{\max} 313, 293, 276, 261, 247, 236, 230, 218 m μ ($\epsilon = 20\,000, 25\,500, 17\,000, 9\,500, 27\,200, 35\,500, 34\,700, 31\,200$).

IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220, 2140; *trans*-CH=CH- 965/cm.

Massenspektrum: M^+ *m/e* 260.178 (20%) Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 260.178; $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 175 (14%); $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 161 (17%); C_4H_9 57 (100%).

Heptadecen-(8)-diin-(4.6)-diol-(1.10) (**17**): Nicht rein erhaltenes Öl. UV: λ_{\max} 283, 267, 253, 239, 228 m μ .

IR: —OH 3620; —C \equiv C— 2230; *trans*-CH=CH— 960/cm.

Massenspektrum: M⁺ *m/e* 262.1924 Ber. für C₁₇H₂₆O₂ 262.1932.

Isolierung der Acetylenverbindungen aus den Wurzeln von Opopanax chironium Kch.: 2.2 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den Extrakt an SiO₂. Mit Petroläther/5% Äther erhielt man 120 mg **1**, mit 10% Äther 4 mg *Falcarindion* (**2**) und mit Äther 20 mg **3**, identisch mit authent. Material.

[392/67]