

Ferdinand Bohlmann und Käthe-Marie Rode

Polyacetylenverbindungen, 150¹⁾

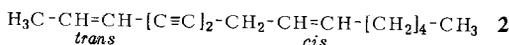
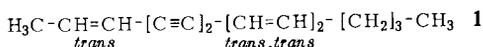
Notiz über die Polyine aus *Pittosporum buchanani* Hook. fil.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

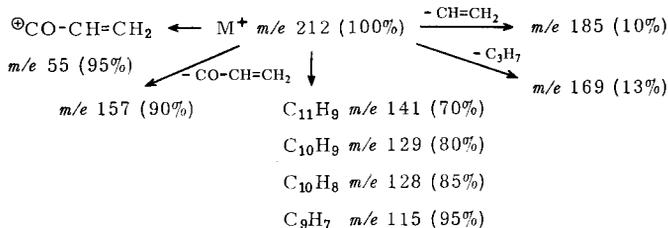
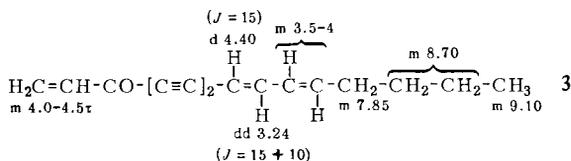
(Eingegangen am 16. November 1967)

Die Familie *Pittosporaceae* wird meistens vom systematischen Standpunkt in die Nähe der *Saxifragae* gestellt. Gewisse Merkmale sprechen jedoch auch für eine Verwandtschaft mit den *Araliaceen*²⁾. Wir haben daher eine Art dieser Familie auf ihre Inhaltsstoffe näher untersucht. Während die oberirdischen Teile keine Acetylenverbindungen enthalten, findet man in den Wurzeln mehrere Acetylenverbindungen, deren Strukturen geklärt werden.

Die unpolarsten Fraktionen enthalten neben einem Sesquiterpenkohlenwasserstoff der Summenformel $C_{15}H_{24}$ in geringer Menge zwei nicht völlig trennbare Kohlenwasserstoffe mit dem chromophoren System eines En-diin-diens bzw. En-diin-ens. Die Massenspektren dieser Verbindungen zeigen, daß es sich um die Polyine **1** und **2** handeln dürfte. **1** haben wir kürzlich aus *Oenanthe crocata* L. isoliert³⁾, während von **2** nur die entsprechende C_{17} -Verbindung bekannt ist³⁾.



Die etwas polaren Fraktionen enthalten neben einem nicht näher untersuchten gesättigten Aldehyd ein sehr instabiles Polyin mit UV-Maxima bei 352.5, 331 und 315.5 $m\mu$ und IR-Banden für Dreifachbindungen bei 2215 und 2130, für eine Ketogruppe bei 1655 und für eine *trans.trans*-Dien-Gruppierung bei 995/cm. Eine starke $C=C$ -Valenzschwingung bei 1620/cm läßt die Gruppierung $-C=C-CO-$ vermuten. Das NMR-Spektrum ist zusammen mit dem Massenspektrum und den übrigen Daten nur vereinbar mit der Struktur **3**:

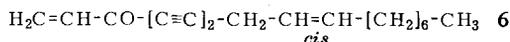
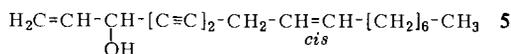
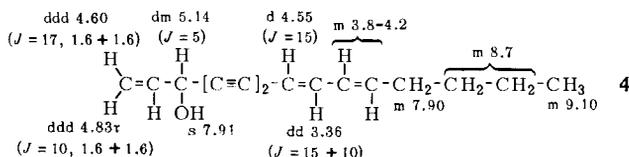


1) 149. Mittel.: F. Bohlmann, C. Zdero, H. Bethke und D. Schumann, Chem. Ber. 101, 1553 (1968).

2) Privatmittel. Prof. Hegnauer.

3) F. Bohlmann und K.-M. Rode, Chem. Ber. 101, 1163 (1968).

Mit Petroläther/15% Äther eluiert man schließlich ein Gemisch von zwei Carbinolen, die nur schwer vollständig trennbar sind. Das NMR-Spektrum der Hauptverbindung gibt jedoch zusammen mit dem UV- und IR-Spektrum eindeutige Anhaltspunkte über die wahrscheinliche Struktur **4** für diesen Alkohol. Die Mangan-dioxyd-Oxydation ergibt daher wie zu erwarten das oben beschriebene Keton **3**, daneben jedoch kleine Mengen an Falcarinon (**6**), so daß auch das Falcarinol (**5**) in dieser Pflanze vorkommen dürfte.



Damit enthält die untersuchte Art der Familie *Pittosporaceae* Verbindungen, die entweder auch aus *Umbelliferen* und *Araliaceen* isoliert worden sind (**1** und **5**) oder zumindest mit den aus diesen Familien isolierten Substanzen sehr nahe verwandt sind, wie das Carbinol **4**, dessen C_{17} -Homologes aus *Oenanthe crocata* L.³⁾ und *Opopanax chironium* L.⁴⁾ gewonnen werden konnte.

Das gleichzeitige Vorkommen von C_{17} - und C_{15} -Verbindungen läßt vermuten, daß auch die Acetylenverbindungen aus *Pittosporum*-Arten wie bei *Compositen* und *Umbelliferen* aus C_{18} -Verbindungen und damit wahrscheinlich aus Ölsäure gebildet werden⁵⁾.

Die enge botanische Verwandtschaft der erwähnten Familien ist damit sehr wahrscheinlich gemacht worden. Weitere Untersuchungen müssen jedoch zunächst noch zeigen, wie weit Acetylenverbindungen in der Familie *Pittosporaceae* verbreitet sind, und ob evtl. auch die Arten der Nachbarfamilien Acetylenverbindungen enthalten.

Dem *ERP-Sondervermögen* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Pittosporum buchmanii Hook. fil.: 950 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt zunächst grob an SiO_2 (Akt.-St. II). Mit Petroläther eluierte man ein Kohlenwasserstoffgemisch, das durch Rechromatographie und Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO_2 HF 254, Petroläther) aufgetrennt wurde. Neben einem *Sesquiterpen* der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (massenspektroskopisch ermittelt) erhielt man ca. 3 mg **1** (identisch mit authent. Material³⁾) und 1 mg **2**, die nicht völlig getrennt werden konnten.

4) F. Bohlmann und K.-M. Rode, Chem. Ber. **101**, 525 (1968).

5) F. Bohlmann, R. Jente, W. Lucas, J. Laser und H. Schulz, Chem. Ber. **100**, 3183 (1967).

Mit Petroläther/3% Äther erhielt man eine Fraktion, die nach Abtrennung der Fettanteile durch Digerieren mit Methanol nach erneuter Chromatographie und DC 40 mg **3** ergab.

Die Fraktion mit Petroläther/15% Äther wurde ebenfalls durch Methanolbehandlung von Fettstoffen befreit. Nach Rechromatographie erhielt man ein Gemisch von 100 mg **4** und 10 mg **5**⁶⁾. 20 mg des Gemisches oxydierte man 45 Min. mit 250 mg MnO_2 und erhielt nach DC (Petroläther/Äther 10:1) 10 mg **3** und 1 mg *Falcarinon* (**6**)⁶⁾ (nach DC, UV- und IR-Spektrum identisch mit authent. Material).

Die oberirdischen Anteile (1.6 kg) enthielten im Extrakt nach den UV- und IR-Spektren der einzelnen Chromatographie-Fractionen keine Acetylenverbindungen.

Pentadecadien-(2t.9c)-diin-(4.6) (**2**): Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl. UV: λ_{\max} 281, 266, 251 m μ .

Massenspektrum: M^+ *m/e* 200.157 (ber. für $C_{15}H_{20}$ 200.156), *m/e* 143 ($-C_4H_9$), 129 ($-C_5H_{11}$).

Pentadecatrien-(1.8t.10t)-diin-(4.6)-on-(3) (**3**): Gelbliches Öl. UV: λ_{\max} 352.5, 331, 315.5, 297 m μ (in Petroläther).

IR: $-C\equiv C-$ 2215, 2130; $H_2C=CHCO-$ 1655, 1620; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 995/cm.

$C_{15}H_{16}O$ Ber. 212.120 Gef. 212.120

Pentadecatrien-(1.8t.10t)-diin-(4.6)-ol-(3) (**4**): Farbloses Öl. UV: λ_{\max} 308, 294, 237.5, 228 m μ .

IR: $-OH$ 3610; $-C\equiv C-$ 2230; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 990; $-CH=CH_2$ 940/cm.

$C_{15}H_{18}O$ Ber. 214.136 Gef. 214.135

⁶⁾ F. Bohlmann, U. Niedballa und K. M. Rode, Chem. Ber. **99**, 3552 (1966); F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und K. M. Kleine, ebenda **94**, 958 (1961).