

Ferdinand Bohlmann, Christa Zdero, Jochen Trénel, Peter Hänel und Michael Grenz

Polyacetylenverbindungen, 194<sup>1)</sup>

## Über weitere Polyine aus Umbelliferen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 4. Dezember 1970)

Die Untersuchung mehrerer *Umbelliferen*-Arten ergibt einige neue Polyine (**2**, **9**, **10**, **13**, **15**, **17**, **21** und **25**), für die an Hand der Spektren Strukturformeln vorgeschlagen werden. Biogenetische Beziehungen werden diskutiert.

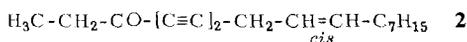
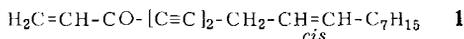
**Polyacetylenic Compounds, 194<sup>1)</sup>**

**On further Polyynes from Umbelliferae**

The investigation of several *Umbelliferae* species shows the presence of some new polyynes (**2**, **9**, **10**, **13**, **15**, **17**, **21** and **25**). Structures are proposed from the spectra and their biogenetical relationships are discussed.

*Conium maculatum* L. — der gefleckte Schierling — ist seit dem Altertum als stark toxische Pflanze bekannt. Da diese Pflanze jedoch bisher noch nicht eingehender auf Acetylenverbindungen geprüft wurde, haben wir den Wurzelextrakt untersucht. Der dunkelbraune Extrakt ist ungewöhnlich schwer auftrennbar, da auch bei schonendster Chromatographie stets Zersetzung zu beobachten ist. Schon der Rohextrakt zeigt im IR-Spektrum relativ starke Acetylenbanden, während im UV keine charakteristischen Banden zu erkennen sind. Die Reinigung gelingt schließlich nach Grobchromatographie der unpolaren Anteile durch Verteilung zwischen Petroläther/98proz. Methanol und anschließende Dünnschichtchromatographie. Man erhält jedoch so immer noch ein Gemisch von zwei Acetylenketonen, die nicht weiter getrennt werden konnten. Das Massenspektrum dieses Gemisches gibt keine Molpeaks, die jedoch indirekt durch Messung der metastabilen Peaks ermittelt werden können.

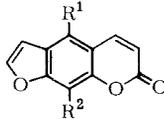
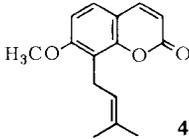
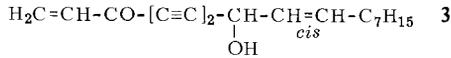
So beobachtet man, daß sowohl *m/e* 159 als auch *m/e* 215 aus *m/e* 244 gebildet werden. Daneben findet man die charakteristischen Fragmente des Falcarinons (**1**)<sup>2)</sup>. NMR- und IR-Spektrum lassen zusammen mit dem Massenspektrum nur die Struktur **2** für das noch unbekannte Keton zu:



<sup>1)</sup> 193. Mittell.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 104, 964 (1971).

<sup>2)</sup> F. Bohlmann, Ch. Arndt, H. Bornowski und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 94, 958 (1961).

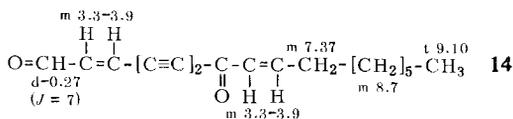
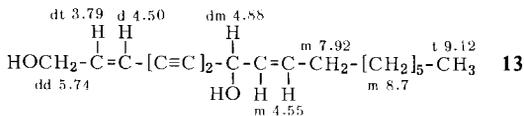
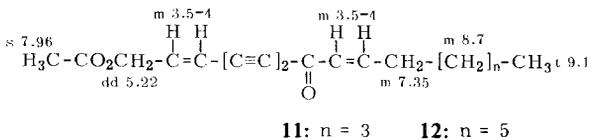
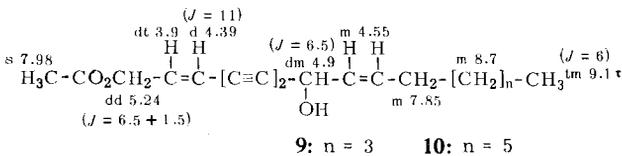
Aus den polaren Fraktionen haben wir außerdem noch das bekannte Falcarinol-on (3)<sup>2)</sup> isoliert, sowie die Cumarine 4–8<sup>3)</sup>:



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>5</b>	H	OCH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>6</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>7</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
<b>8</b>	OCH <sub>3</sub>	H

Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls geringe Mengen Falcarinon (1).

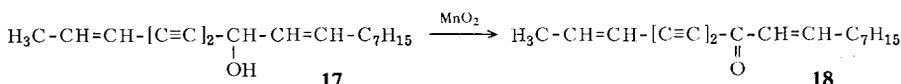
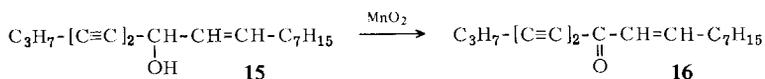
Die Untersuchung der Umbellifere *Azorella trifurcata* (Gaertn.) Pers., die zum Tribus *Mulineae* gehört, enthält mehrere Endiine, wie aus dem UV-Spektrum zu entnehmen ist. Die Hydroxyacetat-Fraktion enthält ein nicht trennbares Gemisch von zwei Endiinen, denen auf Grund der spektralen Daten nur die Strukturen **9** und **10** zukommen können. Die polareren Anteile enthalten weiterhin das **10** zugrundeliegende Diol **13**:



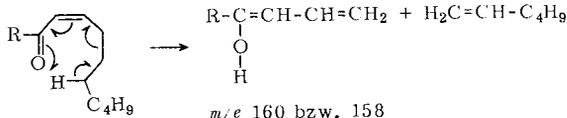
Die Position der freien OH-Gruppe in **9**, **10** und **13** ergibt sich aus den NMR-Daten und dem Ergebnis der Mangandioxid-Oxydation.

<sup>3)</sup> W. Karrer, Konstitution und Vorkommen der org. Pflanzenstoffe, Birkhäuser Verlag, Basel 1958.

Aus den Wurzeln von *Heracleum sphondylium* L. haben wir neben den dort als Hauptinhaltsstoffe vorliegenden Furocumarinen<sup>3)</sup> zwei weitere Polyinalkohole isoliert. Auch diese Verbindungen ließen sich nicht trennen. Das UV-Spektrum mit Maxima bei 284, 269 und 254 m $\mu$  deutet auf das Vorliegen eines Endiins hin. Mit Mangandioxid lassen sich beide Alkohole oxydieren. Das eine der erhaltenen Ketone zeigt die typischen UV-Maxima des Falcarinons, während die des zweiten Ketons auf ein Endiin-on-en hindeuten. Die Massen- und die NMR-Spektren der Alkohole bzw. der Ketone sind nur vereinbar mit den Strukturen **15** bis **18**. Die Stellung der Sauerstoff-Funktion haben wir zusätzlich nach Hydrierung der Ketone **16** und **18** massenspektroskopisch ermittelt:



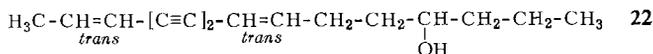
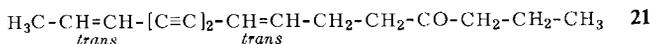
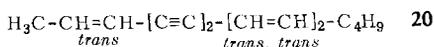
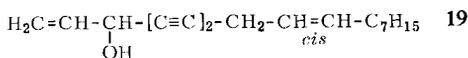
Charakteristisch für die Ketone **16** und **18** sind die McLafferty-Spaltungen über 8-Ring-Cyclen:

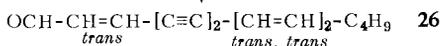
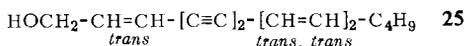
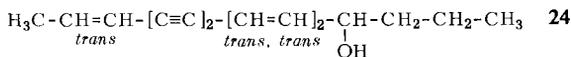
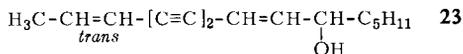


Diese Fragmentierungen bestätigen ebenfalls die Stellung der Sauerstoff-Funktion und die *cis*-Konfiguration der Doppelbindung. Die zweite Doppelbindung muß ebenfalls *cis*-konfiguriert sein, da keine IR-Bande bei  $\sim 950/\text{cm}$  vorhanden ist.

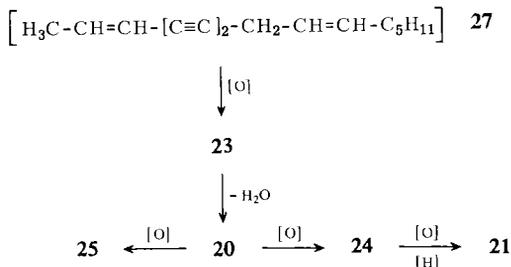
Die Verbindungen **9**, **10**, **13**, **15** und **17** sind offensichtlich eng verwandt mit dem bei den Umbelliferen weit verbreiteten Falcarinon (**1**). Jedoch ist hier in allen Fällen die Situation an dem einen Kettenende abgewandelt. Möglicherweise ist Desoxy-**15** sowohl die Vorstufe für **1** und **15** als auch für die Endiine **9**, **10**, **13** und **17**, wobei jedoch die Art der Biogeneseschritte noch der Aufklärung bedarf.

Auch aus *Oenanthe aquatica* (L.) Poit. haben wir neben bereits bekannten Substanzen zwei neue Verbindungen isoliert. Auffallend ist hier, daß neben **1** und Falcarinol (**19**)<sup>4)</sup> praktisch nur C<sub>15</sub>-Verbindungen vorkommen.





**20**, **23** und **24** haben wir auch aus *Oenanthe crocata* L.<sup>5)</sup> in kleinen Mengen isoliert, während **21** und **25** noch nicht bekannt waren. Biogenetisch liegen jedoch offensichtlich ähnliche Verhältnisse vor wie bei *O. crocata* L. Hier ist lediglich anstelle einer C<sub>17</sub>-die C<sub>15</sub>-Verbindung **27** als Vorstufe für die Bildung von **20**, **21**, **23**–**25** anzunehmen:



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für das uns überlassene Massenspektrometer.

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ-Werte) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Herrn H. Bethke danken wir für die Aufnahme der Massenspektren. Für die Säulenchromatographie verwandte man SiO<sub>2</sub> und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO<sub>2</sub> PF 254 (E. Merck); als Lösungsmittel dienten Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°)-Gemische.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Conium maculatum L.*: 6.8 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal bei 20° mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Rohextrakt (8 g) grob an SiO<sub>2</sub>. Die mit Petroläther/5% Äther eluierten Fraktionen enthielten nach dem IR-Spektrum Acetylenverbindungen ohne charakteristische UV-Spektren, die jedoch sowohl bei der Rechromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie bei der DC zerstört wurden. Nach verlustreicher Rechromatographie an SiO<sub>2</sub> wurde die erhaltene Polyin-Fraktion zwischen Petroläther und 98proz. Methanol verteilt (20 Stufen). Die mittleren Fraktionen enthielten die Polyine, die jedoch immer noch durch Glyceride verunreinigt waren. Nach Sublimation i. Hochvak. bei 50° erhielt man ein Öl, das nach DC (Äther/Petrol-

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

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

äther 1 : 2) weitgehend von gesättigten Verbindungen befreit werden konnte. Das Massenspektrum und das NMR-Spektrum ließ erkennen, daß es sich immer noch um ein Gemisch (10 mg) von zwei Ketonen (**1** und **2**) handelte, das nicht getrennt werden konnte. Die ursprünglich vorhandene Menge an **1** und **2** betrug nach Abschätzung aus dem IR-Spektrum der Rohfraktion etwa 100 mg im Verhältnis 3 : 2.

Die mit Äther/Petroläther (1 : 3) eluierten Fraktionen ergaben nach DC (Äther/Petroläther 1 : 1) ca. 20 mg **3**. Anschließend eluierte man mit Äther/Petroläther (1 : 1) bzw. Äther 0.5 g **4**<sup>3)</sup> und ein Gemisch von 100 mg **5**<sup>3)</sup>, 20 mg **6**<sup>3)</sup>, 50 mg **7**<sup>3)</sup> und 50 mg **8**<sup>3)</sup>, das durch DC und Kristallisation weitgehend getrennt werden konnte.

Der Extrakt aus 9 kg oberirdischen Teilen ergab nach Chromatographie und DC nur ca. 10 mg **1**.

*1,2-Dihydro-falcarinon (2)*: Farbloses, nicht von **1** getrenntes Öl.

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2235, 2150;  $-\text{CO}-$  1680/cm.

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-$  t 8.88 (s) ( $J = 7$ ), q 7.49 (2) ( $J = 7$ );  $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-[\text{CH}_2]_5-\text{CH}_3$  d 6.91 (2) ( $J = 5.5$ ), m 4.6 (2), m 7.95 (2), m 8.7 (10), t 9.10 (3).

MS:  $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$  215 (10);  $-\text{C}_3\text{H}_7$  201 (1);  $-\text{C}_4\text{H}_9$  187 (3);  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  173 (5);  $-\text{C}_6\text{H}_{13}$  159 (35);  $^{\oplus}\text{COC}_2\text{H}_5$  57 (100). Metastabile Peaks für 159 aus 244, 229, 215, 201, 187 und 173 sowie für 215 aus 244.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Azorella trifurcata (Gaertn.) Pers.*<sup>6)</sup> 1.2 kg ganze Pflanzen wurden frisch zerkleinert und mit Äther/Petroläther (1 : 2) extrahiert und der erhaltene Extrakt (6.5 g) an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Mit Äther/Petroläther (1 : 1) eluierte man 11 mg eines nicht trennbaren Gemisches von **9** und **10**. Mit Äther erhielt man 15 mg **13**.

*1-Acetoxy-pentadecadien-(2c.9c)-diin-(4.6)-ol-(8) (9) und 1-Acetoxy-heptadecadien-(2c.9c)-diin-(4.6)-ol-(8) (10)*: Farbloses, nicht trennbares öliges Gemisch.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  285, 268.5, 255, 241 m $\mu$ .

IR:  $-\text{OH}$  3620,  $-\text{OAc}$  1750, 1240/cm.

MS:  $\text{M}^+$  274.1569 (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$  274.1569) (**9**),  $\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}$  231,  $-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  214, 214  $-\text{C}_4\text{H}_9$  157.

$\text{M}^+$  302.188 (ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_3$  302.188) (**10**).

10 mg **9** und **10** rührte man in 5 ccm Äther 15 Min. mit 100 mg  $\text{MnO}_2$ . Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) erhielt man 5 mg **11** und **12**. Öliges Gemisch.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  319, 301, 283 m $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2220, 2140,  $-\text{OAc}$  1750, 1235,  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$  1660, 1610/cm.

*Heptadecadien-(2c.9c)-diin-(4.6)-diol-(1.8) (13)*: Nicht kristallin erhaltenes farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  285, 268.5, 255, 240.5 m $\mu$ .

IR:  $-\text{OH}$  3600,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2250/cm.

MS:  $\text{M}^+$  260;  $\text{M}-\text{OH}$  243;  $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$  242;  $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}$  175; 175  $-\text{H}_2\text{O}$  157;  $\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{15}$  161; 161  $-\text{H}_2\text{O}$  143.

10 mg **13** in 5 ccm Äther rührte man 30 Min. mit 100 mg  $\text{MnO}_2$ . Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) erhielt man 6 mg **14**. Gelb gefärbtes Öl.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  327, 306, 288 m $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2210, 2140,  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$  1660, 1620,  $-\text{CHO}$  1690/cm.

MS:  $\text{M}^+$  256.147 (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$  256.146),  $\text{M}-\text{CO}$  228,  $\text{M}-\text{CHO}$  227,  $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}$  171.

<sup>6)</sup> Für die Bestimmung dieser Art danken wir Herrn Prof. L. Constance, Univ. of California.

*Isolierung von 15 und 17 aus Heracleum sphondylium L.:* 650 g frisch zerkleinerter Wurzeln ergaben nach Extraktion mit Äther/Petroläther (1 : 2) einen Extrakt, der nach Auskristallisieren der Hauptmenge der Furocumarine an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert wurde. Mit Äther/Petroläther (1 : 10) eluierte man ein Gemisch von 40 mg **15** und **17**, das auch nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) nicht getrennt werden konnte. Nach Aufnahme der spektralen Daten wurde daher das Gemisch in 10 ccm Äther 30 Min. mit 500 mg  $\text{MnO}_2$  gerührt. Auch das so erhaltene Gemisch der Ketone **16** und **18** ließ sich nicht trennen.

*Heptadecen-(9c)-diin-(4.6)-ol-(8) (15) und Heptadecadien-(2c.9c)-diin-(4.6)-ol-(8) (17):* Farbloses, nicht trennbares öliges Gemisch.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  284, 269 und 254  $\text{m}\mu$ .

IR: —OH 3620, —C $\equiv$ C— 2240, 2160/cm.

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$  dd 8.10 ( $J = 6.5 + 1.5$ ), olefinische H m 4.3—5. Zuordnung weiterer Signale, bedingt durch das vorliegende Gemisch, nicht möglich.

MS: **15:**  $\text{M}^+$  246.198 (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$  246.198),  $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$  217, — $\text{C}_6\text{H}_{13}$  161.

**17:**  $\text{M}^+$  244.182 (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$  244.183),  $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}$  159.

*Heptadecen-(9c)-diin-(4.6)-on-(8) (16) und Heptadecadien-(2c.9c)-diin-(4.6)-on-(8) (18):* Farbloses, nicht trennbares öliges Gemisch.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  326 und 312 bzw. 294, 278, 264  $\text{m}\mu$ .

IR: —C=C— 2240, 2220, 2150; —CO—CH=CH— 1660, 1615/cm.

MS: **16:**  $\text{M}^+$  244.183 (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$  244.183),  $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$  215,  $\text{M}-\text{Hexen}$  (McLafferty) 160.

**18:**  $\text{M}^+$  242.168 (ber.  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$  242.167),  $\text{M}-\text{Hexen}$  (McLafferty) 158.

Das Gemisch von **16** und **18** hydrierte man in Äther unter Zusatz von *Palladium/Bariumsulfat* bis zur beendeten *Wasserstoff*-Aufnahme. Das Hydrierungsprodukt wurde massenspektroskopisch als *Heptadecanon-(8)* identifiziert.

MS:  $\text{M}^+$  254 (13); — $\text{C}_7\text{H}_{15}$  155 (66); — $\text{C}_9\text{H}_{19}$  127 (100); —Hexen (McLafferty) 170 (20); —Nonen (McLafferty) 142 (18).

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Oenanthe aquatica (L.) Poit.:* Der Extrakt aus 1.2 kg frisch zerkleinerten Wurzeln ergab nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  6 mg **20**<sup>5)</sup>, 5 mg **1**<sup>2)</sup> und 2 mg **19**. 1.5 kg oberirdische Teile ergaben nach Zerkleinerung und Extraktion mit Äther/Petroläther (1 : 2) einen Extrakt, der ebenfalls an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert wurde. Mit Petroläther eluierte man 150 mg **20**<sup>5)</sup>, mit 10% Ätherzusatz 30 mg **21**, mit Äther/Petroläther (1 : 1) 50 mg **23**<sup>5)</sup>, 200 mg **24**<sup>5)</sup> und 2 mg **25**.

Die **21** enthaltende Fraktion konnte auch nach DC nicht rein erhalten werden. Nach Reduktion in Methanol mit Natriumborborat erhielt man jedoch den entsprechenden Alkohol **22** nach DC (Äther/Petroläther 1 : 1) in reiner Form. Auch **25** konnte erst nach Oxydation mit  $\text{MnO}_2$  in Äther in Form des Aldehyds **26** nach DC (Äther/Petroläther 1 : 10) isoliert werden.

*Pentadecadien-(7t.13t)-diin-(9.II)-on-(4) (21):* Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  311, 292, 275, 260  $\text{m}\mu$ .

MS:  $\text{M}^+$  214 —  $\text{C}_2\text{H}_5$  185, —  $\text{C}_3\text{H}_7$  171, —  $\text{COC}_3\text{H}_7$  143.

30 mg **21** in 5 ccm Methanol reduzierte man mit 50 mg  $\text{NaBH}_4$ . Das Reduktionsprodukt reinigte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 1). Man erhielt in 80proz. Ausbeute **22**. Farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  311, 292, 275, 260 m $\mu$ .

IR:  $-\text{OH}$  3640,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2220, 2140, *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  1625, 955/cm.

NMR:  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$  dd 8.16 (3) ( $J = 6.5 + 1.5$ ); dq 3.79 (1) ( $J = 15 + 6.5$ ); dm 4.49 (1) ( $J = 15$ );  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  dm 4.49 (1) ( $J = 15$ ); dt 3.76 (1) ( $J = 15 + 6.5$ ); dt 7.75 (2) ( $J = 6.5 + 6.5$ ), m 8.6 (2); m 6.45 (1); m 8.64 (4); t 9.07 (3) ( $J = 6$ ).

MS:  $\text{M}^+$  216.151 (57) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$  216.151),  $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$  198 (10);  $-\text{C}_2\text{H}_5$  187 (11);  $-\text{C}_3\text{H}_7$  173 (15);  $-\text{C}_3\text{H}_7-\text{CHOH}$  141 (100);  $\text{C}_{10}\text{H}_9$  129 (90);  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  128 (87).

*Pentadecatrien-(2t.8t.10t)-diin-(4.6)-al-(1)* (26): Gelbliches Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  370, 344, 290 m $\mu$ .

IR:  $-\text{CHO}$  2750, 1700,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200, *trans,trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$  985, *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  955/cm.

MS:  $\text{M}^+$  212.120 (78) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$  212.120),  $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$  169 (100),  $169-\text{CO}$  141 (71).

[432/70]