

Ferdinand Bohlmann, Christa Zdero und Wolfgang Thefeld

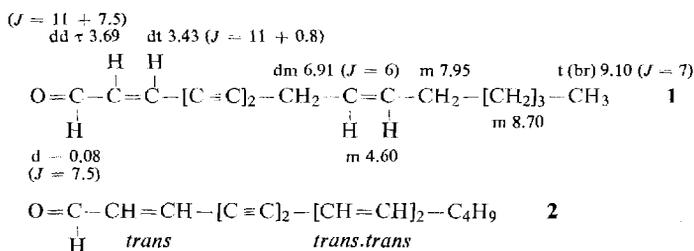
Polyacetylenverbindungen, 200¹⁾

Notiz über die Inhaltsstoffe von *Bupleurum*-Arten

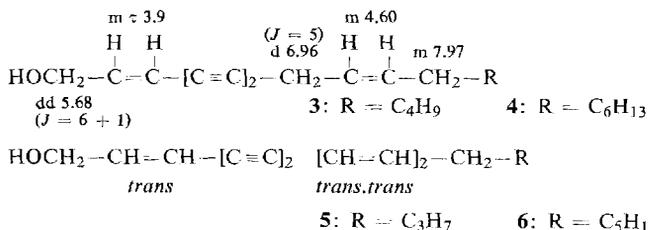
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. März 1971)

Die zum Tribus *Apiioideae* (*Umbelliferae*) gehörende Gattung *Bupleurum* ist bisher noch nicht auf Acetylenverbindungen untersucht worden. Wir haben daher einige Arten angebaut und die Extrakte aufgetrennt. Die Wurzeln von *B. ranunculoides* L. enthalten zwei Aldehyde, deren Strukturen sich klar aus den spektroskopischen Daten ergeben:

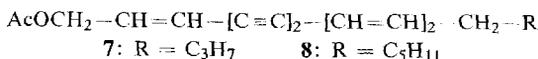


Die entsprechenden Alkohole **3–6** findet man in den polareren Anteilen:



Die Paare **3** und **4** bzw. **5** und **6** konnten nicht getrennt werden, die Strukturen sind jedoch klar aus dem NMR- und Massenspektrum zu entnehmen.

Die oberirdischen Teile enthalten die Acetate **7** und **8**:



Die gleichen Inhaltsstoffe haben wir auch aus *B. tenuissimum* L. und *B. gerardi* All. isoliert. Das Vorherrschen von C₁₅-Verbindungen scheint demnach typisch für diese Gattung zu sein.

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

¹⁾ 199. Mittell.: F. Bohlmann und W. Skuballa, Chem. Ber. 104, 1962 (1971).

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard) und die Massenspektren mit dem MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Säulenchromatographie benutzte man SiO_2 (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF₂₅₄.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Bupleurum ranunculoides L.: 140 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und trennte den erhaltenen Extrakt grob an SiO_2 . Die **1** und **2** enthaltenden Fraktionen (Äther/Petroläther 1 : 10) trennte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 10) und erhielt 4 mg **1** und 1 mg **2**. Die DC der polareren Fraktion (Äther/Petroläther 1 : 1) ergab 4 mg **3** und **4**²⁾ sowie 2 mg **5** und **6**³⁾.

Analog ergaben die Wurzelextrakte (aus 20 g) von *B. tenuissimum* L. 3 mg **1** und Spuren von **3–6**, der von *B. multinerve* (70 g) 2 mg **1**, 1 mg **2**, 2 mg **3** und **4** sowie 1 mg **5** und **6** und der von *B. gerardi* All. (2 g) **1** und **6** in Spuren.

Die oberirdischen Anteile von *B. tenuissimum* L. (70 g) ergaben 2.5 mg **7** und **8** (DC, Äther/Petroläther 1 : 10) und 8 mg **5**.

Pentadecadien-(2c.9c)-diin-(4.6)-al-(1) (**1**): Farbloses Öl.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 313.5, 296, (279), 228.5, 217.5 \text{ m}\mu^4$.

IR: $-\text{CHO}$ 2745, 1695; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1600, 1585; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2235, 2140/cm.

MS: M^+ 214.136 (9) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ 214.136); $-\text{CHO}$ 185 (7); $-\text{C}_4\text{H}_9$ 157 (68); $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 143 (20); 157 $-\text{CO}$ 129 (84); 143 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 117 (15); 129 $-\text{H}$ 128 (100); 117 $-\text{H}_2$ 115 (100); 117 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 91 (36).

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

UV: $\lambda_{\text{max}} = 370, 344, 311.5, 289.5, 283.5, 267, 253, 223, 211.5 \text{ m}\mu^4$.

IR: $-\text{CHO}$ 2740, 1695; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2195; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 990; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 1605, 960/cm.

MS: M^+ 212.120 (24) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$ 212.120); $-\text{CHO}$ 183 (5); $-\text{C}_3\text{H}_7$ 169 (68); 169 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 143 (16); 169 $-\text{CO}$ 141 (49); 143 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 117 (17); 141 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 115 (100); 117 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 91 (41); C_{10}H_8 128 (100); 128 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 102 (48).

Pentadecadien-(2c.9c)-diin-(4.6)-ol-(1) (**3**) und *Heptadecadien-(2c.9c)-diin-(4.6)-ol-(1)* (**4**): Farbloses Öl.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 283, 267, 253, 240 \text{ m}\mu^4$.

IR: $-\text{OH}$ 3640; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2250/cm.

3⁵⁾: MS: M^+ 216.151 (7) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ 216.151); $-\text{C}_4\text{H}_9$ 159 (40); 159 $-\text{H}_2\text{O}$ 141 (90); 159 $-\text{CO}$ 131 (45); 141 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 115 (82); 131 $-\text{H}_2$ 129 (42); 129 $-\text{H}$ 128 (40); C_7H_7 91 (100).

4: M^+ 244.183 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ 244.183).

3 und **4** wurde mit MnO_2 30 Min. in Äther gerührt. Man erhielt die *Aldehyde*, die sich in der DC nicht von **1** unterschieden. Auch die Spektren stimmten mit denen von **1** überein.

²⁾ F. Bohlmann und K. M. Rode, Chem. Ber. **101**, 525 (1968).

³⁾ Identisch mit Oenanthetol, L. Anet, B. Lythgoe, M. H. Silk und S. Tripett, J. chem. Soc. [London] **1953**, 309.

⁴⁾ Auf quantitative UV-Spektren mußte hier und im folgenden verzichtet werden, da stets nicht völlig einheitliche Substanzen vorlagen.

⁵⁾ Durch Boranat-Reduktion aus dem entsprechenden Aldehyd dargestellt, um die Intensitäten der Fragmente angeben zu können.

Pentadecatrien-(2t.8t.10t)-diin-(4.6)-ol-(1) (**5**) und *Heptadecatrien-(2t.8t.10t)-diin-(4.6)-ol-(1)* (**6**)³⁾: Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} = 336, 315, 295, 282, 266, 251 m μ ⁴⁾.

IR: —OH 3640; —C \equiv C— 2200; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1625, 990; *trans*-CH=CH— 960/cm.

5)⁵⁾MS: M⁺ 214.136 (2) (ber. für C₁₅H₁₈O 214.136); — C₃H₇ 171 (5); 171 — CH₂O 141 (27); C₁₀H₈ 128 (72); 141 — C₂H₂ 115 (100).

6: M⁺ 242.167 (ber. für C₁₇H₂₂O 242.167).

NMR (**5**): HOCH₂CH=CH— s (br) τ 8.4 (1), dd 5.82 (2) (J = 4.5 + 1.5 Hz), dt 3.68 (1) (J = 16 + 4.5), dt 3.88 (1) (J = 16 + 1.5); \equiv C[CH=CH]₂CH₂C₃H₇ d 4.51 (1) (J = 15.5), dd 3.39 (1) (J = 15.5 + 9.5), m 4.0—4.35 (2), m 7.89 (2), m 8.72 (4), t (br) 9.11 (3) (J = 6).

Pentadecatrien-(2t.8t.10t)-diin-(4.6)-yl-acetat (**7**) und *Heptadecatrien-(2t.8t.10t)-diin-(4.6)-yl-acetat* (**8**)³⁾: Farbloses Öl, UV-, IR- und NMR-Spektren praktisch übereinstimmend mit denen von **8**²⁾.

MS (**7**): 256.146 (74) (ber. für C₁₇H₂₀O₂ 256.146); — C₃H₇ 213 (66); — CH₃CO₂ 197 (7); 213 — CH₂=C=O 171 (37); 171 — CH₂O 141 (54); 141 — C₂H₂ 115 (90); C₁₀H₈ 128 (100).

[100/71]