

Ferdinand Bohlmann, Christa Zdero und Wolfgang Thefeld

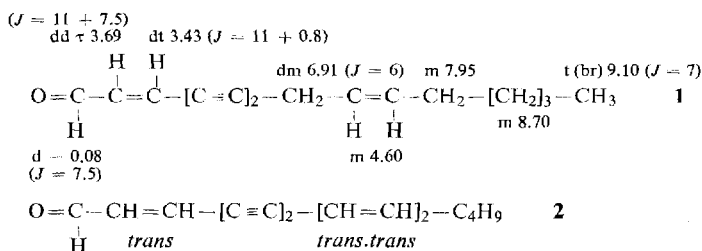
Polyacetylenverbindungen, 200<sup>1)</sup>

## Notiz über die Inhaltsstoffe von *Bupleurum*-Arten

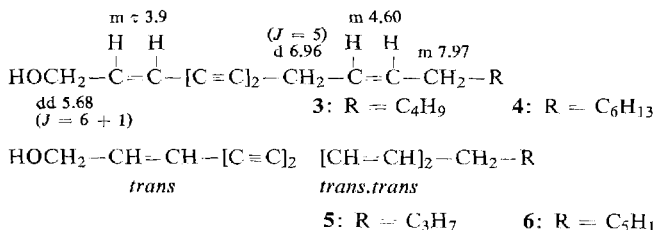
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(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:

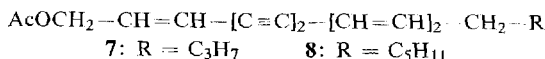


Die entsprechenden Alkohole **3–6** findet man in den polareren Anteilen:



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 C<sub>15</sub>-Verbindungen scheint demnach typisch für diese Gattung zu sein.

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

<sup>1)</sup> 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  $\text{CCl}_4$  mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  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  $\text{SiO}_2$  (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC)  $\text{SiO}_2$  PF<sub>254</sub>.

*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  $\text{SiO}_2$ . 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**<sup>2)</sup> sowie 2 mg **5** und **6**<sup>3)</sup>.

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:  $\text{M}^+$  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:  $\text{M}^+$  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);  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  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.

**3**<sup>5)</sup>: MS:  $\text{M}^+$  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);  $\text{C}_7\text{H}_7$  91 (100).

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

**3** und **4** wurde mit  $\text{MnO}_2$  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.

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

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

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

<sup>5)</sup> 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**)<sup>3)</sup>: Farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  = 336, 315, 295, 282, 266, 251 m $\mu$ .<sup>4)</sup>

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

**5**)<sup>5)</sup>MS: M<sup>+</sup> 214.136 (2) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O 214.136); — C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 171 (5); 171 — CH<sub>2</sub>O 141 (27); C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> 128 (72); 141 — C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 115 (100).

**6**: M<sup>+</sup> 242.167 (ber. für C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O 242.167).

NMR (**5**): HOCH<sub>2</sub>CH=CH— s (br)  $\tau$  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]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 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**)<sup>3)</sup>: Farbloses Öl, UV-, IR- und NMR-Spektren praktisch übereinstimmend mit denen von **8**<sup>2)</sup>.

MS (**7**): 256.146 (74) (ber. für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 256.146); — C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 213 (66); — CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> 197 (7); 213 — CH<sub>2</sub>=C=O 171 (37); 171 — CH<sub>2</sub>O 141 (54); 141 — C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 115 (90); C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> 128 (100).

[100/71]