

Polyacetylenverbindungen, 230¹⁾

Ein neues Polyin aus *Centella*-Arten

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 30. Juli 1974

Die Untersuchung von 5 *Centella*-Arten ergibt als gemeinsame Inhaltsstoffe 8-Acetoxyfalcariol (6 (n = 5)) und 6 (n = 3). Die Struktur wird durch spektroskopische Methoden sowie durch einige chemische Reaktionen geklärt. Zur Bestimmung der Summenformel derartiger Verbindungen wird ein brauchbarer Weg aufgezeigt; die leicht erhältlichen Methyläther geben im Gegensatz zu den Naturstoffen klare Molekülpeaks im Massenspektrometer.

Polyacetylenic Compounds, 230¹⁾

A New Polyne from *Centella* Species

The investigation of 5 *Centella* species yields as common constituents 8-acetoxyfalcariol (6 (n = 5)) and 6 (n = 3). The structure has been established by spectroscopic methods as well as by some chemical reactions. An useful way has been shown for the estimation of the empirical formula of compounds of this type. In contrast to the natural products the easily obtainable methyl ethers give clear molpeaks in the mass spectrometer.

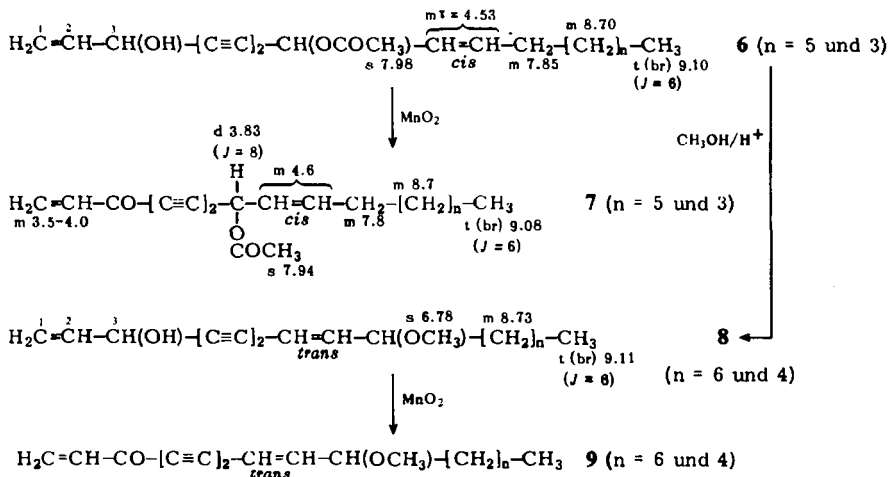
Die südafrikanische Gattung *Centella* (Fam. *Umbelliferae*) ist bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Aus den Wurzeln von 5 Arten — *Centella difformis* (E. et Z.) Adamson, *C. glabrata*, *C. virginata* (L. f.) Drude, *C. eriantha* (Rich.) Drude und *C. sessilis* Adamson — haben wir ein Hydroxyacetat isoliert, das mit Mangandioxid eine Substanz mit dem charakteristischen UV-Spektrum eines Diin-on-ens ergibt. Es war daher naheliegend, daß eine dem Falcariol (4)²⁾ ähnliche Substanz vorliegt. Das NMR-Spektrum bestätigt diese Annahme. Die Signale zeigen das Vorliegen eines Acetats vom Typ **1** an, nur die Kettenlänge ist nicht eindeutig anzugeben:



Derartige Verbindungen geben im Massenspektrometer in der Regel keinen Molekülpeak, auch das durch Perhydrierung erhaltene Produkt verhält sich entsprechend. Wir mußten daher nach einer Methode suchen, die bei derartigen Verbindungen auch mit kleinen Substanzmengen eindeutige Strukturaufklärungen ermöglicht, zumal derartige Polyine bei Umbelliferen recht häufig sind und Variationen in der Kettenlänge wiederholt beobachtet wurden²⁾.

¹⁾ 229. Mittel.: R. Zeisberg und F. Bohlmann, Chem. Ber. 107, 3800 (1974).

²⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und C. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.



¹H-NMR-Signale von 3, 5, 6 und 8 (1-H bis 10-H) (in CCl₄, τ-Werte, TMS als innerer Standard)

	3 a)	5 b)	6 c)	+Eu(fod) ₃ ^{d)} Δ	8 e)
1c-H			ddd 4.86	0.57	ddd 4.83
1f-H			ddd 4.62	0.99	ddd 4.60
2-H	dt 3.76	dt 3.82	ddd 4.14	1.23	ddd 4.11
3-H	d(br) 4.24	d(br) 4.35	ddd 5.18	2.03	d(br) 5.14
8-H	d(br) 4.34	d(br) 6.99	d 3.91	0.63	ddd 4.39
9-H	dd 3.91	} m 4.60	} m 4.53	≈ 0.2	dd 3.91
10-H	dt 6.47				dt 6.48

a) $J_{1,2} = 5$ Hz; $J_{1,3} = 2$; $J_{2,3} = J_{8,9} = 15$; $J_{9,10} = J_{10,11} = 6$.

b) $J_{1,2} = 5$; $J_{1,3} = 2$; $J_{2,3} = 15$; $J_{8,9} = 5$.

c) $J_{(1,2)cis} = 10$; $J_{(1,2)trans} = 17$; $J_{1c,1f} = J_{1c,3} = J_{1f,3} = 1$; $J_{2,3} = 5$.

d) Konz.: 0.2 M.

e) $J_{(1,2)cis} = 10$; $J_{(1,2)trans} = 17$; $J_{1c,1f} = J_{1c,3} = J_{1f,3} = 1$; $J_{2,3} = 5$; $J_{8,9} = 15$; $J_{8,3} = J_{8,10} = 1$; $J_{9,10} = 7$; $J_{10,11} = 6$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn R. Geldenhuis, Forest Dept. George, und Herrn Dr. J. Rourke, Compton Herbarium, Kirstenbosch, für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, Äther; – IR: Beckman IR 9, CCl₄; – NMR: Varian HA 100, CCl₄ (τ-Werte, TMS als innerer Standard); – MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV).

Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Äther und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch Säulenchromatographie (SiO₂, Akt.-Stufe II) und anschließend durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO₂ PF 254). Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–60°C) (= Ä/PÄ)-Gemische. 6 (n = 5 und 3) erhielt man aus den folgenden *Centella*-Arten (DC Ä/PÄ 1:1):

	Wurzelmenge (g)	6 (mg)
<i>Centella difformis</i>	50	5
(E. et Z.) Adamson		
<i>C. glabrata</i>	50	4
<i>C. virginata</i> (L. f.) Drude	10	4
<i>C. eriantha</i> (Rich.) Drude	3	1
<i>C. sessilis</i> Adamson	20	5

Die Äther-Extrakte der oberirdischen Teile (Mengen 50–200 g) lieferten jeweils Quercetin (Konz. ca. 0.02%).

8-Acetoxyfalcariol (6, n = 5) und 8-Acetoxy-1,9c-pentadecadien-4,6-diin-3-ol (6, n = 3): Farbloses Öl. — IR: OH 3610; C≡C 2230; OAc 1750, 1240 cm⁻¹.

5 mg **6** in 5 ml Äther rührte man 15 min mit 100 mg MnO₂. Nach DC (Ä/PÄ 1:3) erhielt man 3 mg **7**, gelblich gefärbtes Öl. — IR: C=C 2250 (s), 2160; OAc 1752, 1230; COC=C 1657, 1608, 990 cm⁻¹. — UV: λ_{max} = 290, 274, 259 nm.

10 mg **6** in 4 ml Methanol erwärmte man mit 0.8 ml 50proz. Schwefelsäure 5 min auf 60°C. Nach DC (Ä/PÄ 1:2) erhielt man 7 mg **8**, (n = 6 und 4), farbloses Öl. — IR: OH 3600; C≡C 2235; C=C 1645, 955; CH=CH₂ 930 cm⁻¹. — UV: λ_{max} = 285, 269, 255, 242 nm (ε = 14 300, 17 600, 12 800, 6 100). — MS: M⁺ m/e = 274.194 (4%) und 246.161 (30) (ber. für C₁₈H₂₆O₂ 274.193 und für C₁₆H₂₂O₂ 246.162); — C₇H₁₅ 175 (100). — In sehr geringer Menge erhielt man auch **3**.

6 mg **8** in 5 ml Äther rührte man 15 min mit 100 mg MnO₂. Nach DC (Ä/PÄ 1:3) erhielt man 3 mg **9** (n = 6 und 4), gelblich gefärbtes Öl. — IR: C≡C 2210, 2140; COC=C 1653, 1607, 990; trans-C=C 963 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 272.177 (1%) und 244.147 (12) (ber. für C₁₈H₂₄O₂ 272.178 und für C₁₆H₂₀O₂ 244.146); — C₇H₁₅ 173.060 (100) (ber. für C₁₁H₉O₂ 173.060).

Umsetzung von Falcariindiol (2) mit Methanol und Schwefelsäure: 20 mg **2**³⁾ in 4 ml Methanol erwärmte man 30 min mit 2 ml 50proz. Schwefelsäure auf 60°C. Nach DC (Ä/PÄ 1:10) erhielt man 12 mg **3**, farbloses Öl. — IR: C≡C 2250, 2230; C=C 1647, 960; COR 1130, 1107 cm⁻¹. — UV: λ_{max} = 314, 294, 277, 267 nm (ε = 16 400, 19 500, 13 800, 8 100). — MS: M⁺ m/e 288.209 (50%) (ber. für C₁₉H₂₈O₂ 288.209). — **3** enthält ca. 5% des Δ²-cis-Isomeren (NMR: H₃COCH₂ s τ = 6.66, dd 5.86 (J = 6 + 1.4 Hz).

20 mg **2** in 4 ml Methanol erwärmte man 5 min mit 0.8 ml 50proz. Schwefelsäure auf 60°C. Nach DC (Ä/PÄ 1:2) erhielt man 15 mg **8** (n = 6), UV-, IR- und NMR-Spektren stimmen überein mit den aus **6** erhaltenen Äthern.

1-Methoxy-2t,9c-heptadecadien-4,6-diin (5): 20 mg **4**³⁾ in 4 ml Methanol erwärmte man 10 min mit 2 ml 66proz. Schwefelsäure auf 60°C. Nach DC (Ä/PÄ 1:20) erhielt 15 mg **5**, farbloses Öl, Sdp. 160°C/0.1 Torr (Kugelrohr, Badtemp.). — IR: C≡C 2240; trans-C=C 950; COR 1126 cm⁻¹. — UV: λ_{max} = 283, 267, 252, 240 nm (ε = 14 700, 17 300, 12 900, 6 100). — MS: M⁺ m/e = 258.199 (2%) (ber. für C₁₈H₂₆O 258.198). — **5** enthält ca. 5% des Δ²-cis-Isomeren (NMR: H₃COCH₂ s τ = 6.69, dd 5.89 (J = 6.0; 1.3 Hz).

³⁾ F. Bohlmann, U. Niedballa und K. M. Rode, Chem. Ber. **99**, 3552 (1966).