

Polyacetylenverbindungen, 236<sup>1)</sup>

## Weitere Acetylenverbindungen aus der Familie *Pittosporaceae*

Ferdinand Bohlmann\* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 24. Januar 1975

---

Die Wurzelextrakte von vier weiteren Vertretern der Familie *Pittosporaceae* ergeben acht neue Acetylenverbindungen (3, 5, 6, 9, 11 und 13–15). Die Untersuchung bestätigt, daß Acetylenverbindungen für diese Familie typisch sind, und stützt die vermuteten verwandtschaftlichen Beziehungen zu *Araliaceae* und *Umbelliferae*.

**Polyacetylenic Compounds, 236<sup>1)</sup>**

**Further Acetylenic Compounds from the Family *Pittosporaceae***

The root extracts of four further representatives of the family *Pittosporaceae* yield eight new acetylenic compounds (3, 5, 6, 9, 11, and 13–15). The investigation establishes acetylenic compounds to be typical for this family and supports the proposed relationships to *Araliaceae* and *Umbelliferae*.

---

Vor einiger Zeit haben wir aus einem Vertreter der Familie *Pittosporaceae*, deren systematische Stellung von botanischer Seite sehr umstritten ist, mehrere Acetylenverbindungen isoliert, die auf eine wahrscheinliche Verwandtschaft mit den *Araliaceen* und *Umbelliferen* deuten<sup>2)</sup>. Es schien jedoch wünschenswert, dies durch weitere Untersuchungen zu stützen.

Die Wurzeln von *Billardiera longifolia* Labill., die zur zweiten Unterfamilie *Billardiaceae* gehört, enthalten ebenfalls Falcarinon (1) und Falcarinol (2). Aus den oberirdischen Teilen isoliert man neben 1 eine weitere Verbindung mit dem typischen UV-Spektrum von 1<sup>3)</sup>. Alle Daten sind nur vereinbar mit der Konstitution 3.

Die Kettenlänge von 3, die aus dem NMR-Spektrum nicht eindeutig zu entnehmen ist, folgt aus dem Massenspektrum des Hydrierungsproduktes 4, während das MS von 3, wie in ähnlichen Fällen, keinen Molpeak aufweist.

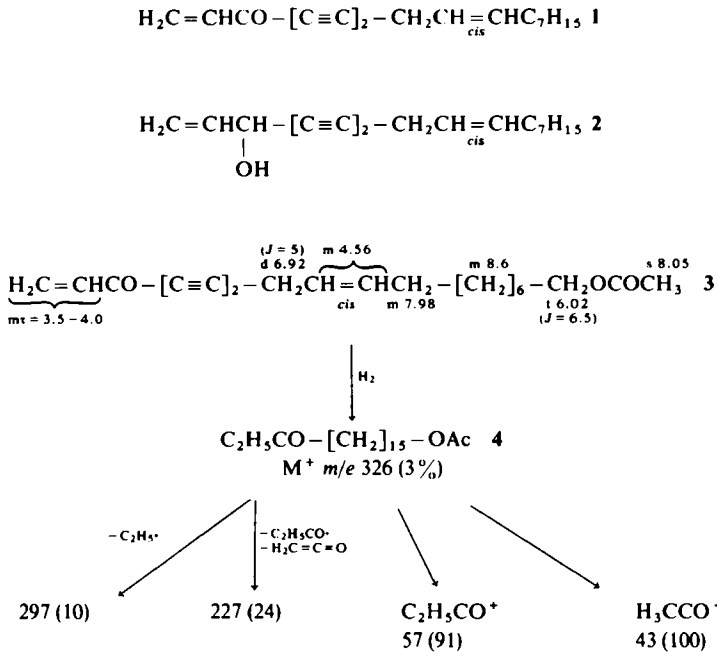
Die Wurzeln von *Pittosporum undulatum* Vent. enthalten ebenfalls Acetylenverbindungen. Die unpolare Substanz mit einem breiten UV-Maximum bei 342 nm zeigt im IR-Spektrum eine starke Acetylenbande bei 2175 cm<sup>-1</sup> und eine Bande für ein kreuzkonjugiertes Keton (1665 cm<sup>-1</sup>). Das NMR-Spektrum erlaubt keine klaren Zuordnungen, da die Signale für neun olefinische Protonen nicht erster Ordnung interpretierbar sind.

---

<sup>1)</sup> 235. Mittel.: F. Bohlmann und J. Kocur, Chem. Ber. 108, 2149 (1975).

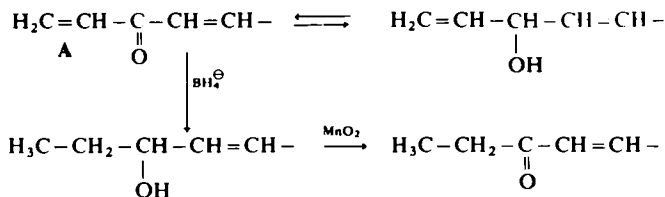
<sup>2)</sup> F. Bohlmann und K. M. Rode, Chem. Ber. 101, 1889 (1968).

<sup>3)</sup> F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und K. M. Kleine, Chem. Ber. 94, 958 (1961).



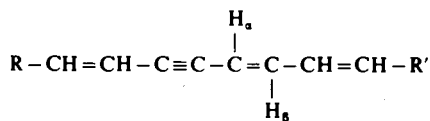
Das Massenspektrum ergibt die Summenformel  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ , entsprechend erhält man bei der Hydrierung *n*-Pentadecan-3-on, so daß ein Keton mit einer Dreifach- und vier Doppelbindungen vorliegen muß, wobei jedoch die Anordnung nicht klar ist. Mit Boranat erhält man zwei Alkohole mit dem charakteristischen UV-Spektrum von Enindienen<sup>4)</sup>, die mit Mangandioxid das Ausgangsketon sowie eine Dihydroverbindung liefern. Das zweite Keton zeigt im NMR-Spektrum das Vorliegen eines Äthylketons, während die Reduktionsprodukte für die  $-\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppen ein Triplett bei  $\tau = 5.41$  ( $J = 5$  Hz) und ein Quartett bei  $5.97$  ( $J = 6$  Hz) zeigen.

Diese Tatsachen sind nur vereinbar mit der Partialstruktur A für das natürliche Keton:

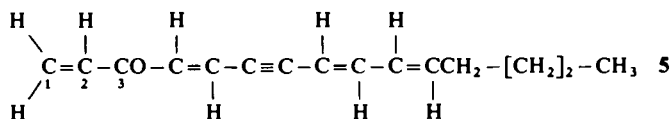


Die Anordnung des gesamten Chromophors ergibt sich aus dem NMR-Spektrum des Ketons unter Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Obwohl nicht alle olefinischen Signale 1. Ordnung interpretierbar sind, erkennt man ein dd 3.35 (1) ( $J = 15 + 10$  Hz), das offenbar wenig zu tiefen Feldern verschoben worden ist und nur dem  $\beta$ -Proton einer Indien-Gruppe zugeordnet werden kann:

<sup>4)</sup> F. Bohlmann, K. M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. **98**, 369 (1965).

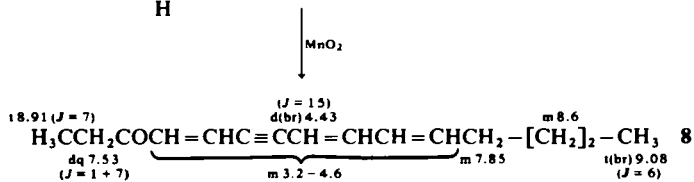
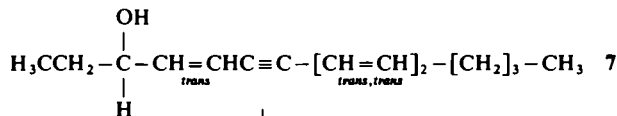
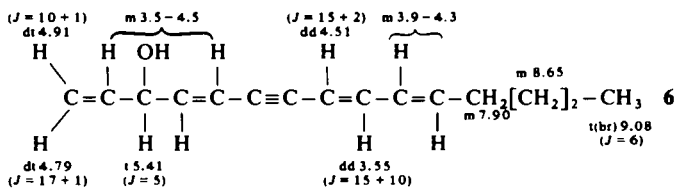


Das ist jedoch nur mit der Annahme vereinbar, daß R' nicht der Vinylketon-Rest ist, da sonst eine deutliche Verschiebung zu beobachten sein müßte. Somit muß dem Naturstoff die Konstitution **5** zukommen. Die Konfigurationen der Doppelbindungen folgen aus den entsprechenden IR-Banden (990 und 960  $\text{cm}^{-1}$ ). Den Reaktionsprodukten aus **5** kommen somit die Konstitutionen **6–8** zu. **6** haben wir ebenfalls aus den Wurzeln isoliert. Beim Erwärmen von **6** in Methanol mit Schwefelsäure erhält man erwartungsgemäß eine Verbindung mit dem typischen UV-Spektrum eines Dienindiens, was erneut die Anordnung der Doppelbindungen bestätigt.



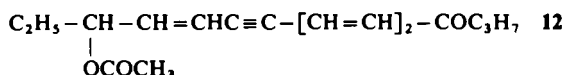
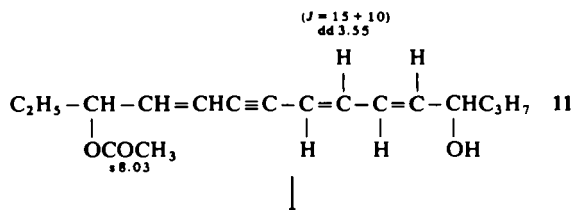
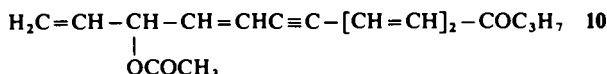
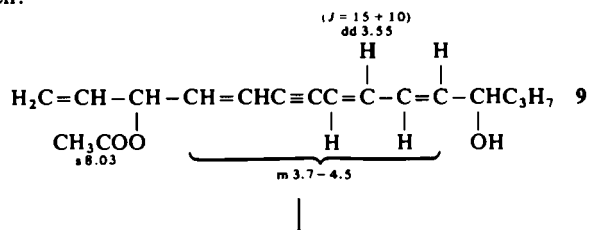
NMR-Signale von **5** nach Zusatz von 0.2 mol Eu(fod)<sub>3</sub>  
(bezogen auf **5**),  $\tau$ -Werte, TMS als innerer Standard

1c-H d(br) 3.72 ( $J = 10$  Hz); 1t- und 2-H m 2.2–2.6; 4-H d 2.12 ( $J = 15$ ); 5-H dd 1.69 ( $J = 15 + 2$ ); 8-H dd 4.39 ( $J = 15 + 2$ ); 9-H dd 3.35 ( $J = 15 + 10$ ); 10- und 11-H m 3.9–4.3; 12-H dt 7.80 ( $J = 7 + 7$ ); 13- und 14-H m 8.6; 15-H t(br) 9.10 ( $J = 6$ )

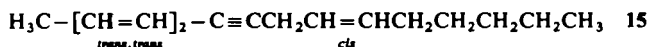
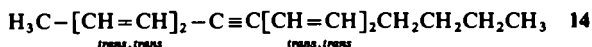
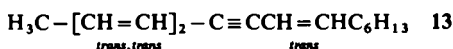


Im Anschluß an **6** eluiert man in sehr kleiner Menge ein nicht trennbares Gemisch von zwei Hydroxyacetaten, bei denen es sich nach dem UV-Spektrum ebenfalls um Enindiene handelt. Nach Mangandioxid-Oxidation erhält man zwei durch Dünnschichtchromatographie trennbare Ketone, die sich in den massenspektroskopisch ermittelten Summenformeln um zwei H-Atome unterscheiden. Das NMR-Spektrum der Alkohole zeigt im

unteren Bereich bis auf ein Quartett bei 5.95 ( $J = 6$  Hz) nur nicht interpretierbare Multipletts. Daraus folgt jedoch, daß auch die O-Acetat-Gruppe allylisch stehen muß. Demnach handelt es sich wahrscheinlich um Acetate von **6** bzw. **7**, die in 12-Stellung noch eine OH-Gruppe tragen:



Die Wurzeln von *Pittosporum tobira* (Thunb.) Ait. enthalten ebenfalls **5** und **6** sowie in sehr kleiner Menge ein schwer trennbares Gemisch von drei Kohlenwasserstoffen. Die spektroskopischen Daten sind nur vereinbar mit den Konstitutionen **13**–**15**:



Bei **14** und **15** handelt es sich um Dihydro-Derivate von bereits aus *P. buchani* isolierten Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup>. Eine dem Kohlenwasserstoff **14** entsprechende  $\text{C}_{13}$ -Verbindung haben wir aus *Āthusa cynapium* L. isoliert<sup>5)</sup>. Die spektroskopischen Daten stimmen weitgehend mit denen von **14** überein.

Auch die Wurzeln von *Pittosporum crassifolium* Banks et Soland enthalten **5** und **6**.

Damit zeigt sich, daß die bisher untersuchten Vertreter der Familie *Pittosporaceae* relativ ähnliche Verbindungen enthalten, wobei das Vorwiegen von  $\text{C}_{15}$ -Acetylenver-

<sup>5)</sup> F. Bohlmann, L. Fanghänel, M. Wotschokowsky und J. Laser, Chem. Ber. **101**, 2510 (1968).

bindungen charakteristisch ist. Die bereits früher diskutierten verwandtschaftlichen Beziehungen<sup>2)</sup> zu den Familien *Araliaceae* und *Umbelliferae* werden dadurch weiter gestützt.

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

## Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, Äther. IR: Beckman IR 9, CCl<sub>4</sub>. NMR: Varian HA 100, CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte. MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direkteinlaß, 70 eV. Für die Säulenchromatographie (SC) verwandte man SiO<sub>2</sub> (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO<sub>2</sub> PF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–60°C) (= Ä/PÄ)-Gemische. Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man bei 25°C mit Ä/PÄ (1:2), chromatographierte den erhaltenen Extrakt zunächst grob und zerlegte die erhaltenen Fraktionen nach Digerieren mit Methanol zur Abtrennung gesättigter langkettiger Verbindungen durch DC. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch UV-, IR- und NMR-Spektren. Die Kettenlängen bestimmte man durch MS der perhydrierten Verbindungen.

*Billardiera longifolia* Labill.<sup>6)</sup>: 150 g Wurzeln ergaben 60 mg 1 und 70 mg 2. 1.5 kg oberirdische Teile lieferten 5 mg 1 und 20 mg 3 (Ä/PÄ 1:10).

1-Acetoxyoctadeca-9c,17-dien-12,14-diin-16-on (3): Farbloses Öl. – IR: C≡C 2240; OAc 1745, 1245; CO 1655; CH=CH<sub>2</sub> 1610, 990 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e –. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 292, 274, 260 nm ( $\epsilon$  = 9200, 10500, 6300).

3 mg 3 in 5 ml Äther hydrierte man in Gegenwart von 20 mg Palladium auf Bariumsulfat (5proz.). Man erhielt ein farbloses Öl. – MS: M<sup>+</sup> m/e 326.2821 (3%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub> 326.2821).

*Pittosporum undulatum* Vent.<sup>6)</sup>: 900 g Wurzeln ergaben 15 mg 5 (Ä/PÄ 1:10), 100 mg 6 (Ä/PÄ 1:3) und 2 mg eines Gemisches von 9 und 11 (Ä/PÄ 1:2).

Pentadeca-1,4t,8t,10t-tetraen-6-in-3-on (5): Gelblich gefärbtes Öl. – IR: C≡C 2175; CO 1665; C=C 1635, 1620, 1600, 1575; trans,trans-[CH=CH]<sub>2</sub> 990; trans-CH=CH 960 cm<sup>-1</sup>. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 342 nm ( $\epsilon$  = 22000). – MS: M<sup>+</sup> m/e 214.135 (33%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O 214.136); – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 185 (7); – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 171 (100); – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 157 (24); C<sub>9</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 115 (61).

3 mg 5 hydrierte man wie oben und erhielt 3 mg n-Pentadecan-3-on. – MS: M<sup>+</sup> m/e 226.230 (7%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O 226.230); – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 197 (71); Mc Lafferty CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(OH)=CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 72 (100).

12 mg 5 in 3 ml Methanol versetzte man mit 25 mg NaBH<sub>4</sub>. Nach 5 min zersetzte man mit verd. Schwefelsäure, nahm in Äther auf und reinigte durch DC (Ä/PÄ 1:3). Das nicht getrennte Gemisch von 6 und 7 rührte man in 5 ml Äther 15 min mit 100 mg MnO<sub>2</sub>. Nach DC (Ä/PÄ 1:3) erhielt man 4 mg 5, 2 mg 8 und 3 mg 7.

Pentadeca-4t,8t,10t-trien-6-in-3-ol (7): Farbloses Öl. – IR: C≡C 2200; OH 3620 cm<sup>-1</sup>. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 311, 295 nm ( $\epsilon$  = 32500, 35700). – MS: M<sup>+</sup> m/e 218.167 (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O 218.167).

Pentadeca-4t,8t,10t-trien-6-in-3-on (8): Gelblich gefärbtes Öl. – IR: C≡C 2180; CO 1700, 1680; C=C 1640, 1602, 1578, 990, 962 cm<sup>-1</sup>. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 329 nm. – MS: M<sup>+</sup> m/e 216.152 (37%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O 216.151); – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 187 (10); – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 173 (100); 187 – CO 159 (31).

Pentadeca-1,4t,8t,10t-tetraen-6-in-3-ol (6): Farbloses Öl. – IR: OH 3620; C≡C 2200; C=C 1630, 1000, 970, 935 cm<sup>-1</sup>. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 311, 295 nm ( $\epsilon$  = 33000, 36000). – MS: M<sup>+</sup> m/e 216.151

<sup>6)</sup> Aus Samen vom Botanical Garden Tasmania, Australien.

(6%) (ber. für  $C_{15}H_{20}O$  216.151);  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  189 (38); 189  $-\text{CO}$  161 (40);  $C_9H_{11}^+$  119 (100); 119  $-\text{2H}$  117 (95).

10 mg **6** rührte man in 5 ml Äther 15 min mit 100 mg  $MnO_2$  und erhielt nach DC (Ä/PÄ 1 : 10) 6 mg **5**. 2 mg **6** in 1 ml  $CH_3OH$  und 0.2 ml  $H_2SO_4$  erwärmte man 15 min auf  $60^\circ C$  und erhielt eine Verbindung mit UV-Maxima bei 338, 315 nm.

*3-Acetoxy-pentadeca-1,4t,8t,10t-tetraen-6-in-12-ol* (**9**) und *3-Acetoxy-pentadeca-4t,8t,10t-trien-6-in-12-ol* (**11**): Farbloses, nicht trennbares Gemisch. — IR: OH 3600; OAc 1745, 1240; *trans,trans*-[CH=CH]<sub>2</sub> 995; *trans*-CH=CH 960  $cm^{-1}$ . — MS:  $M^+ m/e$  274.157 und 276.172 (ber. für  $C_{17}H_{22}O_3$  274.157 und für  $C_{17}H_{24}O_3$  276.173). Das Gemisch (1.5 mg) rührte man in 5 ml Äther 30 min mit 50 mg  $MnO_2$  und trennte die Reaktionsprodukte durch DC (Ä/PÄ 1 : 3). Man erhielt ca. je 0.5 mg **10** und **12**.

*3-Acetoxy-pentadeca-1,4t,8t,10t-tetraen-6-in-12-on* (**10**): Farbloses Öl. — UV: 330 nm. — IR:  $C\equiv C$  2180; OAc 1748, 1240; CO 1685, 1670; *trans,trans*-[CH=CH]<sub>2</sub> 990; *trans*-CH=CH 962  $cm^{-1}$ . — MS:  $M^+ m/e$  = 272.140 (7%) (ber. für  $C_{17}H_{20}O_3$  272.141);  $-\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$  230 (8); 230  $-\text{C}_3H_7CO$  159 (22);  $CH_3CO^+$  43 (100).

*3-Acetoxy-pentadeca-4t,8t,10t-trien-6-in-12-on* (**12**): Farbloses Öl. — UV: 330 nm. — IR:  $C\equiv C$  2180; OAc 1746, 1240; CO 1685, 1670; *trans,trans*-[CH=CH]<sub>2</sub> 990; *trans*-CH=CH 960  $cm^{-1}$ . — MS:  $M^+ m/e$  274.157 (16%) (ber. für  $C_{17}H_{22}O_3$  274.157);  $-\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$  232 (18); 232  $-\text{CO}^+$  11, 161 (40);  $CH_3CO^+$  43 (100).

*Pittosporum tohira* (Thunb.) Ait.<sup>7)</sup>: 250 g Wurzeln ergaben 3 mg **13**, 2 mg **14** und 3 mg **15** (PÄ) sowie 50 mg **5** und 75 mg **6**.

*Pentadeca-2t,4t,8t-trien-6-in* (**13**): Farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{max}$  = 310, 294 nm. — IR:  $C\equiv C$  2200; *trans,trans*-[CH=CH]<sub>2</sub> 990; *trans*-CH=CH 955  $cm^{-1}$ . — MS:  $M^+ m/e$  202.171 (ber. für  $C_{15}H_{22}$  202.172);  $-\text{C}_5H_{11}$  131. — NMR: d(br) 8.21 (3) ( $J$  = 6.5 Hz) ( $H_3CCH=$ ), olefin. H m 3.5–4.6 (6), =CHCH<sub>2</sub> m 7.9 (2), [CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> m 8.65 (8), t(br) 9.07 (3) ( $J$  = 6).

*Pentadeca-2t,4t,8t,10t-tetraen-6-in* (**14**): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl. — UV:  $\lambda_{max}$  = 338, 316, (304) nm. — IR:  $C\equiv C$  2200; *trans,trans*-[CH=CH]<sub>2</sub> 990  $cm^{-1}$ . — NMR:  $H_3C[CH=CH]_2C\equiv C[CH=CH]_2C_4H_9$  d(br) 8.21 (3) ( $J$  = 6.5 Hz), m 3.5–4.6 (8), m 7.95 (2), m 8.65 (4), t(br) 9.08 (3) ( $J$  = 6 Hz). — MS:  $M^+ m/e$  200.157 (ber. für  $C_{15}H_{20}$  200.156).

*Pentadeca-2t,4t,9c-trien-6-in* (**15**): Farbloses, nicht völlig frei von **14** erhaltenes Öl. — UV:  $\lambda_{max}$  = 277, 264 nm. — IR:  $C\equiv C$  2200; *trans,trans*-[CH=CH]<sub>2</sub> 990  $cm^{-1}$ . — NMR: d(br) 8.22 (3) ( $J$  = 6.5 Hz) ( $H_3CCH=$ ), olefin. H m 3.5–4.6 (6),  $\equiv CCH_2CH=$  m 6.98 (2), =CH–CH<sub>2</sub>– m 7.95 (2). — MS:  $M^+ m/e$  202.172 (ber. für  $C_{15}H_{22}$  202.172);  $-\text{C}_4H_9$  145.

*Pittosporum crassifolium* Banks et Soland<sup>8)</sup>: 30 g Wurzeln lieferten 6 mg **5** und 15 mg **6**.

<sup>7)</sup> Aus Samen vom Botanischen Garten Oulu, Finnland.

<sup>8)</sup> Aus Samen vom Botanischen Garten Straßburg, Frankreich.