

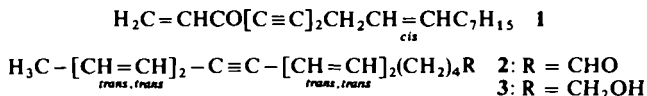
Notiz über einen weiteren Terpenaldehydester aus Umbelliferen¹⁾

Ferdinand Bohlmann*, Christa Zdero und Michael Grenz

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

Eingegangen am 10. Februar 1975

Die Wurzeln von *Bupleurum gibraltarium* Lam. enthalten das bei Umbelliferen weit verbreitete Falcarinon (1)²⁾, während die oberirdischen Teile die Dien-in-diene 2 und 3 ergeben, die bisher nur aus Compositen isoliert wurden³⁾. Daneben erhält man jedoch neben *cis*- und *trans*-Ocimen als Hauptinhaltsstoffe den Aldehyd 4⁴⁾ und einen weiteren Angelicaester [dq τ = 8.11 (3) (J = 1 + 1 Hz); dq 8.02 (3) (J = 7 + 1); dq 3.95 (1) (J = 7 + 1)], dem aufgrund der spektroskopischen Daten und des chemischen Verhaltens die Struktur 5 zukommen muß.



NMR-Daten von 5 und 7 (CCl₄, TMS als innerer Standard, τ -Werte)

	5	+ Eu(fod) ₃ ^{a)} Δ	7	+ Eu(fod) ₃ ^{b)} Δ
1-H	d 4.32 ^{c)} ($J_{1,6} = 2.5$ Hz)	0.65	s(br) 7.4	0.18
5-H } 6-H }	m 4.25 ^{c)}	≈ 0.4	m 4.50	0.1
7-H	s 7.82	0.51	s 8.25	0.40
8-H	s -0.22	1.68	s 5.92	0.95
9-H } 10-H }	s 8.70 s 8.75	1.20 1.18	s 8.92	0.32

^{a)} 0.3 mol auf 1 mol 5.

^{b)} 0.15 mol auf 1 mol 7.

^{c)} Nicht 1. Ordnung, in C₆D₆: 1-H d 4.42, 6-H dd 4.25, 5-H d 4.56 ($J_{1,6} = 3$; $J_{5,6} = 10$ Hz).

Bemerkenswert ist das Ergebnis der Alanat-Reduktion. Bei 5 wird offensichtlich die Estergruppe reduktiv entfernt. Eine derartige Reaktion ist u. W. noch nicht beschrieben.

Verbindungen mit dem Kohlenstoffgerüst von 5 haben wir schon früher aus *Eryngium*-Arten isoliert⁵⁾. 5 kommt auch neben 4 und Falcarinolon in *Cenolophium fischeri* Koch vor.

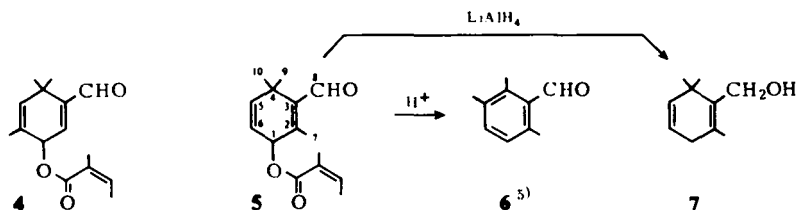
¹⁾ Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, LII; LI. Mitteil.: F. Bohlmann, Ch. Zdero und A. Suwita, Chem. Ber. 108, 2818 (1975), vorstehend.

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

³⁾ F. Bohlmann, K. M. Rode und E. Waldau, Chem. Ber. 100, 1915 (1967).

⁴⁾ F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 102, 2211 (1969).

⁵⁾ F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 104, 1957 (1971).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: in CCl_4 , Beckman IR 9. – NMR-Spektren: in CCl_4 , Varian HA 100. – Massenspektren: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV).

Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C) (= Ä/PÄ) (1 : 2) und chromatographierte die erhaltenen Extrakte zunächst grob an SiO_2 (Akt.-St. II). Als Eluens dienten Ä/PÄ-Gemische. Durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO_2 GF 254, Schichtdicke 1 mm) wurden die einzelnen Zonen weiter aufgetrennt.

Bupleurum gibraltarium Lam.⁶⁾: 90 g Wurzeln ergaben 8 mg 1 und 1.1 kg oberirdische Teile 75 mg cis- und 75 mg trans-Ocimen, 150 mg 2, 5 mg 3, 300 mg 4 und 600 mg 5 (DC mit Ä/PÄ 1 : 10).

Cenolophium fischeri Koch⁷⁾: 400 g Wurzeln lieferten nach DC (Ä/PÄ 1 : 10) 2 mg Falcarinolon²⁾, 30 mg 4 und 40 mg 5. 600 g oberirdische Teile ergaben 60 mg 4 und 80 mg 5.

Angelicasäure-(3-formyl-2,4,4-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-ylester) (5): Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr (Badtemp., Kugelrohr). – IR: CHO 2720, 1710; CO_2R 1730 cm^{-1} . – MS: M^+ m/e = 248.141 (5%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 248.141); – CH_3 233 (5); – $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{O}$ 166 (22); – RCO_2H 148 (4); 148 – CH_3 133 (15); 133 – CO 105 (21); RCO^+ 83 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (248.3) Ber. C 72.55 H 8.12 Gef. C 72.47 H 8.24

50 mg 5 in 10 ml Äthanol erwärmte man mit 1 ml 2 N H_2SO_4 10 min auf 50°C. Nach Zugabe von Hydrogencarbonat-Lösung nahm man in Äther auf und erhielt 25 mg 2,3,6-Trimethylbenzaldehyd (6)⁵⁾.

50 mg 5 in 5 ml absol. Äther versetzte man bei 25°C mit 50 mg LiAlH_4 . Nach 3 min zersetzte man mit Ammoniumchlorid-Lösung und destillierte das Reduktionsprodukt i. Vak. Man erhielt 20 mg (2,6,6-Trimethyl-1,4-cyclohexadien-1-yl)methanol (7), farbloses Öl, Sdp. 100°C/12 Torr (Badtemp., Kugelrohr). – MS: M^+ m/e = 152.121 (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 152.120).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.91 H 10.60 Gef. C 78.64 H 10.67

⁶⁾ Angezogen aus Samen vom Botanischen Garten Lausanne.

⁷⁾ Aus Samen vom Botanischen Garten Marburg.