

POLYACÉTYLÉNIQUES EN C17 DES RACINES D'*HERACLEUM MANTEGAZZIANUM*

RENÉE VANHAELEN-FASTRÉ et MAURICE VANHAELEN

Département de Pharmacognosie, Institut de Pharmacie de l'Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgique

(Révisé Reçu le 20 mars 1973. Accepté le 5 juin 1973)

Key Word Index—*Heracleum mantegazzianum*; Umbelliferae; acetylenes.

Abstract—*Heracleum mantegazzianum* roots were examined for polyacetylenes. The structures of two compounds, *n*-cis-heptadecene-(9)-diyne-(4,6)-ol-(8) and *n*-trans-cis-heptadecadiene-(2,9)-diyne-(4,6)-ol-(8) are definitively established.

INTRODUCTION

Les composés polyacétyléniques des Ombellifères ont été étudiés principalement par Bohlmann et ses collaborateurs. Dans le genre *Heracleum*, seule l'espèce *sphondylium* L. a fait, jusqu'à présent, l'objet d'une étude dans ce domaine.¹

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Deux polyacétyléniques sont décelés, dès le premier stade de purification, dans un extrait brut éthéro-pétroléinique des racines d'*Heracleum mantegazzianum* L.; la chromatographie liquide-liquide puis la chromatographie préparative sur couche mince permettent leur purification complète. Le premier (I) (huile incolore cristallisant à basse temp., 50 mg) présente un chromophore diène (λ_{\max} en UV 218, 231,5, 243, 5 et 257,5 nm) avec un $\Delta \log E$ selon Rücker² égal à 0,57. La spectroscopie IR confirme la présence des triples liaisons (2258 cm^{-1}) et indique, en outre, l'existence de bandes d'absorption correspondant à des groupements hydroxyles (3610 cm^{-1}) et à des doubles liaisons cis ($3030, 1655$ et 750 cm^{-1}).

Un effet bathochrome et hyperchrome sur le spectre UV est obtenu après oxydation par MnO_2 ; il indique l'apparition d'un chromophore diène-one-ène (λ_{\max} en UV 263,5, 277 et 293,5 nm) et implique, nécessairement, la présence d'un groupement hydroxyle secondaire situé entre le groupe des triples liaisons conjuguées et une double liaison. Le spectre IR du produit d'oxydation appuie l'hypothèse de l'apparition du groupement cétonique (1650 et 1606 cm^{-1}) aux dépens de l'hydroxyle dont la bande d'absorption disparaît complètement tandis que les bandes d'absorption correspondant aux triples liaisons se manifestent à 2235, 2205 et 2140 cm^{-1} .

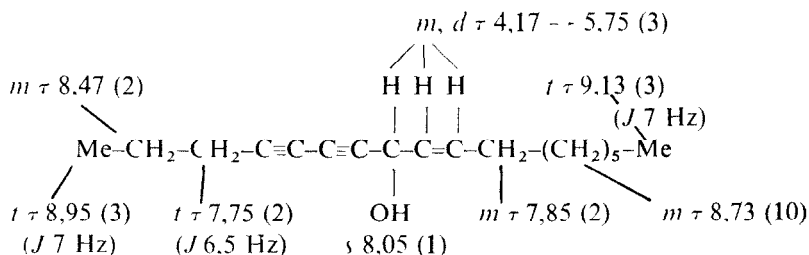
Le SM du produit d'hydrogénation de ce nouveau composé présente un ion moléculaire à m/e 254 ($\text{C}_{17}\text{O}_1\text{H}_{34}$, abondance relative 15%) ainsi que deux pics aux masses m/e 155 ($\text{C}_{10}\text{O}_1\text{H}_{19}$, abondance relative 70%) et m/e 127 ($\text{C}_8\text{O}_1\text{H}_{15}$, abondance relative 100%) situant la fragmentation de la molécule au niveau de la fonction carbonyle. Le deuxième polyacétylénique (II) (huile incolore cristallisant à basse temp., 60 mg), légèrement plus polaire, présente un chromophore ène-diène (λ_{\max} en UV 220, 242,5, 255, 269 et 285 nm)

¹ BOHLMANN, F., ZDERO, C., TRENEL, J., HANEL, P. et GRENZ, M. (1971) *Chem. Ber.* **104**, 1322.

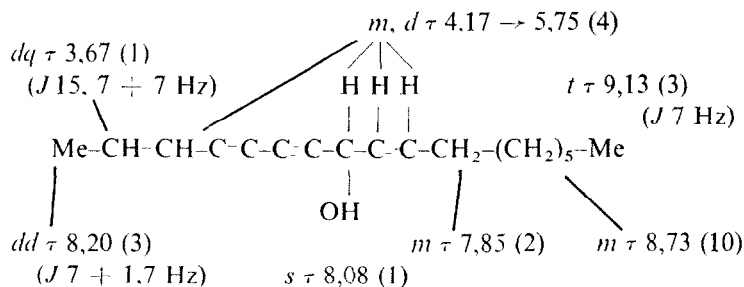
² RUCKER, G. (1962) Dissertation, Munster.

avec un $\Delta \log E$ selon Rücker égal à 0,32. Le spectre IR est comparable à celui du composé I mais révèle, de plus, l'existence de doubles liaisons en *trans* (3610 cm^{-1} , $-\text{OH}$; 2260 et 2235 cm^{-1} , triples liaisons; 3030 , 1655 , 985 , 950 et 750 cm^{-1} , doubles liaisons *trans* et *cis*). Son oxydation par MnO_2 produit également un effet bathochrome et hyperchrome sur le spectre UV résultant de l'apparition du chromophore ène-diène-one-ène (λ_{max} en UV $276,5$, 292 , 303 et 323 nm); il en résulte que parallèlement au composé I, un groupement hydroxyle secondaire doit se situer entre le chromophore et une double liaison. La transformation totale de cette fonction hydroxyle est vérifiée par spectroscopie IR (1650 et 1608 cm^{-1} , $=\text{CO}$; 2235 , 2210 et 2130 cm^{-1} , triples liaisons).

Le SM du produit d'hydrogénation est superposable à celui du composé I traité dans les mêmes conditions. Outre les données spectroscopiques précédentes, l'étude comparative des SM et de RMN des composés I et II permet d'établir les structures définitives suivantes:



(I) *n-cis*-heptadécène-(9)-diène-(4,6)-ol-(8)



(II) *n-trans-cis*-heptadecadiène-(2,9)-diène-(4,6)-ol-(8)

I et II se différencient uniquement par le groupement propyle (I) et propényle (II) fixé au système des triples liaisons conjuguées. En effet, les SM diffèrent de deux unités pour chacun des ions moléculaires et leur fragmentation générale (Tableau 1).³ Le spectre de RMN du composé I indique, par ailleurs, clairement que c'est bien la double liaison adjacente aux triples liaisons, présente dans le composé II qui est saturée.

Il est identique à l'un des composés (No. 41) synthétisés par Bohlmann et ses collaborateurs dans le but d'établir la structure des polyacétyléniques trouvés dans *Oenanthe crocata* L. et *Pittosporum buchanani* Hook.⁴ Toutefois, la comparaison des spectres RMN tend à montrer que les protons du groupement éthylénique adjacent à la fonction alcool secondaire sont en

³ BOHLMANN, F., ZDERO, C., BETHKE, H. et SCHUMANN, D. (1967) *Chem. Ber.* **100**, 3706, (1968) *Chem. Ber.* **101**, 1553.

⁴ BOHLMANN, F. et MIETHE, R. (1971) *Chem. Ber.* **104**, 1362.

cis et non en *trans*: cette hypothèse est appuyée par les valeurs des constantes de couplage calculées à partir des signaux complexes situés entre, 4,17 et 5,75 ppm et la bande d'absorption en IR à 750 cm^{-1} .

TABLEAU 1. SM DES COMPOSÉS I ET II

I		II	
<i>m/e</i>	Abondance relative en %	<i>m/e</i>	Abondance relative en %
246	15 M ⁺ (246,1985 mesuré; 246,1983 calculé)	244	5 M ⁺ (244,1823 mesuré; 244,1826 calculé)
217	55	215	7
175	20	173	43
161	37	159	85
154	19	154	44
147	56	145	70
133	70	131	68
119	44	117	77
107	38	105	40
91	100	91	100

I et II ont été identifiés également, en mélange, dans *Heracleum spondylium* L. par Bohlmann et ses collaborateurs¹; les conditions expérimentales utilisées par ces auteurs de (étude simultanée sans séparation préalable) ne leur avaient cependant pas permis de dégager les caractéristiques spectroscopiques individuelles des deux polyacétyléniques.

EXPÉRIMENTALE

Isolement et purification. 130 g de poudre sèche de racines, récoltées en août 1972, sont extraits à l'aide d'un mélange à parties égales d'Et₂O et de pétrol. (25–50°) par macérations successives. Les solutions sont absorbées sur cellulose puis transférées, après évaporation, sur une colonne contenant 200 g de gel de silice activité II–III. Les constituants sont élués au moyen d'un mélange de solvants constitué de pétrol. (25–50°) et d'Et₂O en proportions croissantes. Les composés I et II sont déplacés par le mélange pétrol.–Et₂O (4:1). Une deuxième purification est obtenue par chromatographie liquide–liquide sous basse pression (30 ψ) sur une colonne garnie de Merckosorb 40 μ (Merck) au moyen de ce même système de solvants (détecteur UV à 255 nm, spectrophotomètre UV-V. Perkin-Elmer type 402 équipé de cellules à flux continu de 2 mm de trajet optique). Le composé I est débarrassé du II qui le contamine par chromatographie sur gel de silice H Merck toujours à l'aide du même système de solvants.

Oxydation. 10 mg du composé I ou II dans 4 ml d'Et₂O sont agités pendant 60 min avec 200 mg de MnO₂ actif Merck. La purification du mélange réactionnel est opérée par chromatographie sur une petite colonne garnie de gel de silice avec le mélange pétrol.–Et₂O (7:3).

Hydrogénation. 10 mg du composé I ou II dans 10 ml d'Et₂O sont agités avec 100 mg de Pd 5% sur BaSO₄ sous atmosphère d'H₂. La purification est opérée par chromatographie sur gel de silice H avec pour phase mobile le mélange pétrol.–Et₂O (7,5:2,5).

Spectrométrie. SM: appareillage AEI MS902, 70 ev, introduction directe dans la source portée à 70–80°. RMN: appareillage Varian 100 MHz, solutions dans CDCl₃ (standart interne: TMS), la position des –OH est déterminée par dilution. IR: les spectres sont relevés en solution dans le CCl₄ et le CS₂. UV: les λ_{max} sont relevés dans Et₂O.