

NEUE BUTENOLID-DERIVATE AUS UMBELLIFEREN

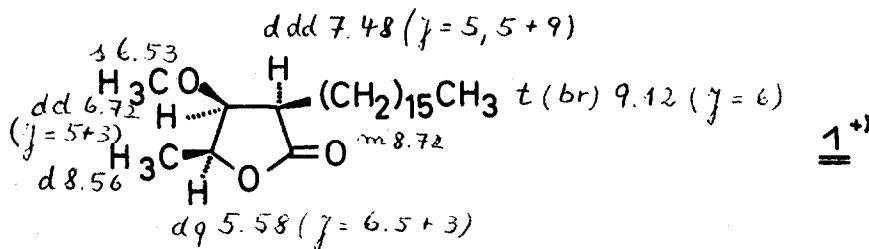
F. Bohlmann und M. Grenz

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany

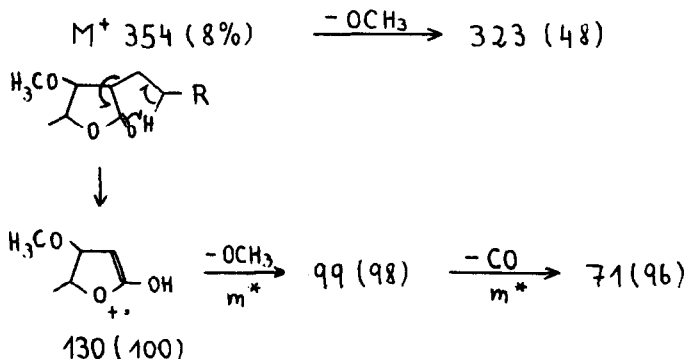
(Received in Germany 28 July 1971; received in UK for publication 31 August 1971)

Bei der Untersuchung von Umbelliferen auf Acetylenverbindungen haben wir aus verschiedenen Peucedanum-Arten sowie aus *Seseli hippomarathrum* Jacq. mehrere sehr instabile ölige und nicht destillierbare Verbindungen isoliert, deren Strukturen geklärt werden konnten. Die Substanzen zeigen im IR-Spektrum eine breite Bande bei 3500 - 2800/cm, die zunächst auf das Vorliegen von Säuren hindeutete. Das aus den Wurzeln von *Peucedanum venetum* Koch und *P. alsaticum* L. erhaltene Gemisch wurde daher mit Diazomethan umgesetzt. Bei der Chromatographie erhält man anschliessend zwei Fraktionen mit unterschiedlichen UV-Spektren, deren Summenformeln massenspektroskopisch zu  $C_{22}H_{30}O_3$  und  $C_{22}H_{34}O_3$  ermittelt wurden. Die oberirdischen Teile ergaben analog ebenfalls zwei trennbare Methylierungsprodukte mit den Summenformeln  $C_{22}H_{32}O_3$  und  $C_{22}H_{36}O_3$ . Alle vier Verbindungen geben bei der Hydrierung ein einheitliches kristallisiertes Lacton der Summenformel  $C_{22}H_{44}O_3$  (IR:  $\gamma$ -Lacton 1790/cm), das für die Strukturaufklärung der Naturstoffe entscheidend war.

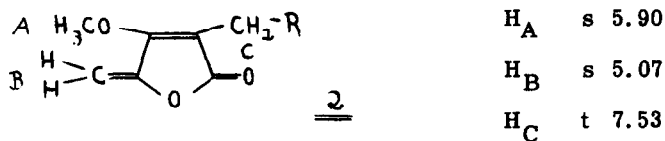
NMR- und Massen-Spektrum sind nur vereinbar mit der Struktur 1:



+) Die Konfiguration ist nicht völlig gesichert, die Methylgruppe könnte auch trans- zur  $OCH_3$ -Gruppe stehen.



Demnach unterscheiden sich die vier Naturstoffe nur in der Seitenkette durch die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen. Die beiden Methylierungsprodukte mit den Molgewichten 342 und 344 zeigen im UV-Spektrum Maxima bei 280, 269 und 260 m $\mu$ , während die beiden anderen nur ein breites Maximum bei 252 m $\mu$  aufweisen, was dem ungesättigten Ringsystem vom Typ 2 entsprechen dürfte:



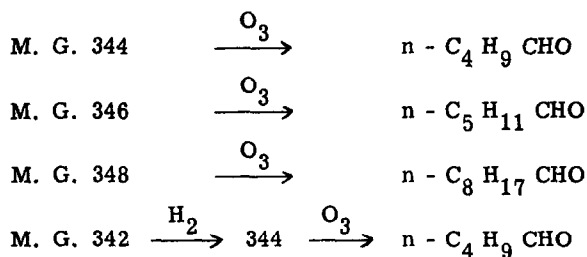
Für das Vorliegen dieser Anordnung in allen vier Verbindungen sprechen die NMR-Spektren.

Die längerwellig absorbierenden Substanzen enthalten dagegen in der Seitenkette ein konjugiertes Trien-System, das wahrscheinlich "all"-trans-konfiguriert ist (IR: 1000/cm). Bei der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid erhält man entsprechend ein Addukt mit einem UV-Maximum bei 252 m $\mu$ .

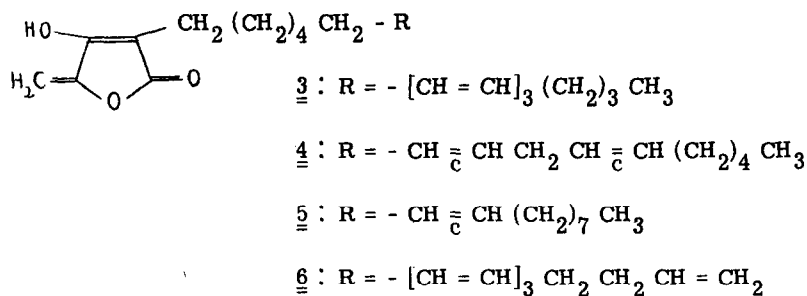
Die beiden Triene unterscheiden sich um zwei H-Atome, bedingt durch eine zusätzliche Vinyl-endgruppe in einem der beiden Naturstoffe [IR: 923/cm; NMR: dm 5.03 (J = 10) (1), dm 4.99 (J = 17) (1) und m 4.3 (1)]. Von den beiden anderen Butenoliden, die sich ebenfalls um zwei H-Atome unterscheiden, hat eines in der Seitenkette nur eine cis-Doppelbindung [NMR: m 4.65 (2)] und das andere die Gruppierung - CH<sub>C</sub>=CH CH<sub>2</sub> CH<sub>C</sub>=CH - [NMR: m 4.65 (4) und t 7.27 (2) (J = 5)].

Zur endgültigen Klärung der Strukturen mussten demnach die Lagen der Doppelbindungen in den Seitenketten durch oxydativen Abbau geklärt werden. Durch Ozonspaltung und anschließende Überführung der wasserdampflichen Aldehyde in die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone liess sich diese Frage für drei Verbindungen sofort klären, während für das Butenolid mit der Vinylendgruppe diese Methode versagte. Wir haben daher diesen Methyläther zunächst partiell hydriert, wobei als Hauptprodukt eine Dihydroverbindung erhalten wurde, wie aus dem Massenspektrum zu entnehmen ist. Der anschliessende Ozonabbau sollte somit die Lage des noch intakten Trien-Systems erkennen lassen.

Die auf diese Weise erhaltenen Dinitrophenylhydrazone reinigte man durch Dünnschichtchromatographie und identifizierte sie massenspektroskopisch und durch Vergleich mit authentischem Material. Die Ergebnisse waren die folgenden:

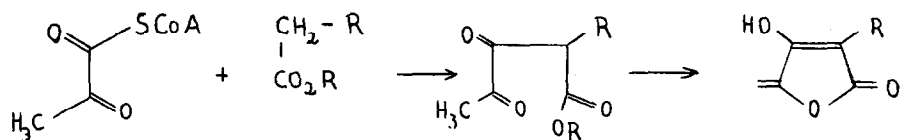


Damit müssen den Naturstoffen die Strukturen 3 - 6 zukommen:



Bei *Seseli hippomarathrum* Jacq. findet man nur in den oberirdischen Teilen 3 und 5.

Biogenetisch entstehen diese Butenolide wahrscheinlich aus den entsprechenden ungesättigten C<sub>18</sub>-Fettsäuren nach folgendem Schema:



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für das uns überlassene Massenspektrometer.