

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 201¹⁾

Über die Inhaltsstoffe der Gattung *Seseli*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 20. April 1971)

Die Untersuchung verschiedener *Seseli*-Arten ergibt neben bereits bekannten Acetylenen einen neuen Verbindungstyp, dessen Struktur **9** durch spektroskopische und chemische Methoden geklärt wird. Die biogenetischen Beziehungen werden diskutiert.

Polyacetylenic Compounds, 201¹⁾

On the Constituents of the Genus *Seseli*

The investigation of different *Seseli* species gives besides known acetylenes a new type of compound, its structure, **9**, being elucidated by spectroscopic and chemical methods. The biogenetic relationships are discussed.

Die zum Tribus *Ammineae-Seselinae* (Fam. *Umbelliferae*) gehörende Gattung *Seseli* ist bisher nur auf Cumarine untersucht worden²⁾. Wir haben daher mehrere Arten angezogen und diese auf die sonstigen Inhaltsstoffe hin untersucht. Es zeigt sich dabei, daß hier das bei den Umbelliferen weitverbreitete Falcarinon und seine Derivate (**1–3**)³⁾ vorherrschen. Daneben findet man jedoch meistens das schon aus *Falcaria vulgaris* Bernh. isolierte Keton **4**⁴⁾, das bisher nicht aus anderen Umbelliferen isoliert wurde, so daß das gemeinsame Vorkommen von **1** und **4** für diese Gattung typisch zu sein scheint. Allerdings gilt das nicht für die Untergattung *Libanotis*, bei der dafür Cumarine vorherrschen²⁾ und nur kleine Mengen an **1** gefunden werden. Neben **1–4** isoliert man häufig in kleiner Menge auch **5**⁵⁾ sowie bei *S. gummiferum* Sm. auch **6**⁵⁾.

Nur der Wurzelextrakt von *S. hippomarathrum* Jacq. enthält neben **1**, **4** und **5** eine neue, sehr interessante Acetylenverbindung. Die Substanz, die von den Aldehydestern **7**⁶⁾ und **8**⁶⁾ schwer trennbar ist, zeigt ein relativ uncharakteristisches UV-Maximum

¹⁾ 200. Mitteil.: F. Bohlmann, C. Zdero und W. Thefeld, Chem. Ber. 104, 2030 (1971).

²⁾ B. Eichstedt Nielsen, Dansk Tidsskr. Farmaci 44, 111 (1970).

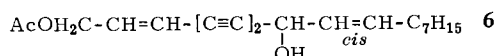
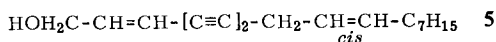
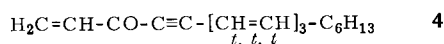
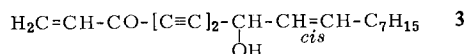
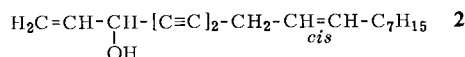
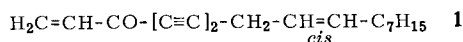
³⁾ F. Bohlmann, Fortschr. Chem. Forsch. 6, 1 (1966).

⁴⁾ F. Bohlmann, U. Niedballa und K. M. Rode, Chem. Ber. 99, 3552 (1966).

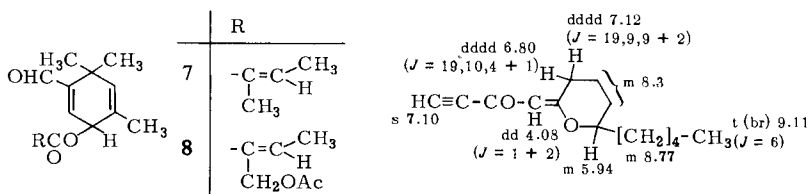
⁵⁾ F. Bohlmann, C. Zdero, J. Trénel, P. Hänel und M. Grenz, Chem. Ber. 104, 1322 (1971).

⁶⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 2211 (1969).

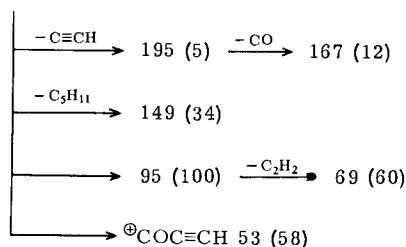
bei 288 μ . Im IR-Spektrum erkennt man eine Acetylen-H-Gruppe (3300, 2100/cm) sowie eine sehr langwellige Carbonylschwingung (1651/cm). Eine weitere intensive Bande bei 1586/cm deutet auf eine Enoläthergruppierung hin. Massenspektroskopisch



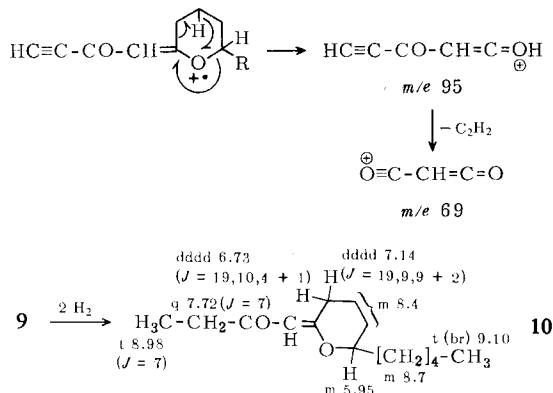
läßt sich die Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ermitteln. Das NMR-Spektrum zeigt, daß die Gruppierung $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CO}-$ vorliegen muß [τ 7.10 (1)]. Daneben findet man ein Signal [dd 4.08 (1), $J = 1 + 2$ Hz], das einem olefinischen Proton zugeordnet werden kann. Komplizierte Signale bei τ 5.94, 6.80 und 7.12 lassen vermuten, daß ein Sauerstoffring vorhanden ist. Zusammen mit der beobachteten Fragmentierung im Massenspektrographen sind die Daten der optisch aktiven Substanz nur vereinbar mit der Struktur 9. Durch partielle Hydrierung erhält man den vinylogenen Ester 10, dessen spektroskopische Daten die Struktur 9 weiter bestätigen.



9 M^+ 220.146 (54%)

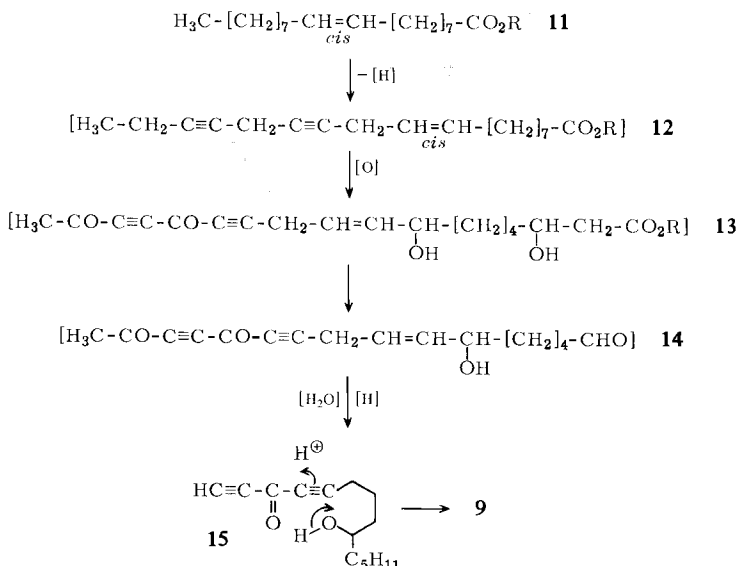


Die Bildung der Fragmente *m/e* 95 und 69 wird am besten wie folgt gedeutet (vgl. l. c.⁷⁾):



Die Stereochemie der Enolätherdoppelbindung läßt sich aus dem NMR-Spektrum ableiten. Nur in der Konfiguration **9** bzw. **10** geraten die allylischen Protonen in den Anisotropie-Bereich der Ketogruppe, dessen Einwirkung sich klar aus der Lage der Signale für die allylischen Protonen zu erkennen gibt. Betrachtungen an Dreiding-Modellen lassen vermuten, daß bedingt durch die Elektronen-Delokalisierung in der vinylogenen Estergruppe der Sechsring als „quasi“-Cyclohexen-Ring angesehen werden muß. Bei einer derartigen Annahme lassen sich die beobachteten Kopplungen der allylischen Protonen zwanglos deuten.

Ein interessantes Problem ist die Frage nach der Biogenese von **9**. Zweifellos ist **15** die Vorstufe, die eventuell auf folgendem Wege entstehen könnte:



⁷⁾ F. Bohlmann und H. Bethke, Chem. Ber. **104**, 11 (1971).

Versuche mit markierten Substanzen müssen zeigen, ob diese Variation der üblichen Biogeneseschritte tatsächlich zutrifft.

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

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 mit TMS als innerem Standard (τ -Werte) mit dem Varian HA 100 und die Massenspektren mit dem MS 9 der Firma AEI (Direkt-einlaß) aufgenommen. Für die Säulenchromatographie verwandte man SiO_2 (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) $\text{SiO}_2 \text{ PF}_{254}$. Die bereits bekannten Substanzen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren sowie durch DC. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den untersuchten Seseli-Arten: Die frisch zerkleinerten Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte die erhaltenen Extrakte zunächst grob an SiO_2 (Elution mit Petroläther, Sdp. 50–60°), dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden). Die einzelnen Fraktionen wurden durch DC weiter aufgetrennt (Äther/Petroläther-Gemische als Laufmittel). Die Ergebnisse sind in der Tab. zusammengestellt.

Inhaltsstoffe der untersuchten *Seseli*-Arten

Art	Wurzelmenge in g	Menge in mg								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9 Cumarine
<i>S. hippomarathrum</i> Jacq.	440	200	—	—	3	1	—	5	20	200 —
<i>S. leucospermum</i> Wldst. et Kit.	45	5	5	5	—	—	—	—	—	— +
<i>S. gummiferum</i> Sm.	1800	1200	500	6	50	3	7	—	—	— +
<i>S. osseum</i> Crtz.	700	150	200	8	15	2	—	—	—	— —
<i>S. devenyense</i> Sm.	1600	1000	500	5	100	—	—	—	—	— —
<i>S. glaucum</i> L.	60	4	2	4	1	1	—	—	—	— —
<i>S. montanum</i> L.	430	50	—	10	—	—	—	—	—	— +
<i>S. gracile</i> Wldst. et Kit	75	50	—	5	10	2	—	—	—	— —
<i>S. varium</i> Trev.	35	+	—	+	—	—	—	—	—	— —
Untergattung <i>Libanotis</i>										
<i>S. burchtormense</i> (DC) Kch.	300	40	—	—	—	—	—	—	—	— ++
<i>S. libanotis</i> (L) Kch.	300	+	—	—	—	—	—	—	—	— ++

Isolierung von 6-Pentyl-2-[2-oxo-butin-(3)-yliden]-tetrahydropyran (9) aus Seseli hippomarathrum Jacq.: 440 g frisch zerkleinerte Wurzeln wurden wie oben extrahiert und der Extrakt grob chromatographiert. Die mit Äther/Petroläther (1 : 10) eluierte Fraktion trennte man durch mehrfache DC (Äther/Petroläther 1 : 10) und erhielt schließlich 200 mg 9, farbloses Öl.

UV: λ_{max} 288 m μ ($\epsilon = 12200$).

IR: $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CO} -$ 3300, 2100, 1651; $-\text{C} \equiv \text{C} - \text{OR}$ 1586/cm.

MS: M^+ 220.146 (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 220.146) (54%); 95.0133 (100) (ber. für $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$ 95.0133).

$$[\alpha]_{22}^{\lambda} = \frac{589}{-83} \quad \frac{578}{-88} \quad \frac{546}{-103} \quad \frac{436 \text{ m}\mu}{-207^\circ} \quad (c = 5.71 \text{ in Äther; Perkin Elmer 141})$$

Partielle Hydrierung von 9: 30 mg **9** in 20 ccm Äther hydrierte man mit 100 mg $Pd/BaSO_4$ (5proz.) bis zur Aufnahme von 2 Mol *Wasserstoff*. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde der Eindampfrückstand durch DC (Äther/Petroläther 1:10) gereinigt. Man erhielt 25 mg 6-Pentyl-2-[2-oxo-butyliden]-tetrahydropyran (**10**), farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 256 m μ ($\epsilon = 13900$).

IR: $-\text{CO}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}=\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\text{OR}$ 1688, 1610/cm.

MS: M^+ 224.178 (11 %) (ber. für $C_{14}H_{24}O_2$ 224.178); $-\text{C}_2\text{H}_5$ 195 (100); 195 $-\text{CO}$ 167 (2); $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 153 (2); $\overset{\oplus}{\text{O}}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ 69 (43); $\overset{\oplus}{\text{O}}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ 57 (37).

[153/71]