

Polyacetylenverbindungen, 220¹⁾

Über die Inhaltsstoffe von *Smyrnium olusatrum* L.

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 30. Juli 1973

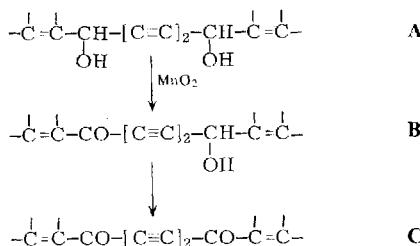
Die Wurzeln von *Smyrnium olusatrum* L. enthalten neben einer neuen C₁₈-Acetylenverbindung (**1**) mehrere Sesquiterpene (**3**, **5**, **6**, **8** und **9**), von denen **6** und **8** noch nicht bekannt waren. Die biogenetischen Zusammenhänge werden diskutiert.

Polyacetylenic Compounds, 220¹⁾

On the Constituents of *Smyrnium olusatrum* L.

The roots of *Smyrnium olusatrum* L. contain besides a new C₁₈-acetylenic compound several sesquiterpenes (**3**, **5**, **6**, **8** and **9**) of which **6** and **8** were not known. The biogenetic relationships are discussed.

Smyrnium olusatrum L. (Fam. *Umbelliferae*) ist bisher noch nicht auf Acetylenverbindungen untersucht worden. Wir haben daher diese Pflanze angebaut und den Extrakt zweijähriger Wurzeln eingehender bearbeitet. Die polaren Anteile enthalten in Spuren ein Diin-en, daneben jedoch eine weitere Acetylenverbindung ohne charakteristische UV-Maxima. IR- und NMR-Spektrum lassen erkennen, daß es sich um ein Acetat handelt, das noch zwei OH-Gruppen enthält, die wahrscheinlich allylständig angeordnet sind. Entsprechend läßt sich das Diol mit Mangandioxid oxidiieren. Wie man aus der Verfolgung des UV-Spektrums entnehmen kann, entsteht dabei zunächst ein En-on-diin (**B**) ($\lambda_{\max} = 291, 274, 260$ nm), das langsam in das charakteristische Spektrum des Falcarindions²⁾ übergeht ($\lambda_{\max} = 303, 285, 271$ nm). Demnach muß das Diol die Partialstruktur **A** besitzen:

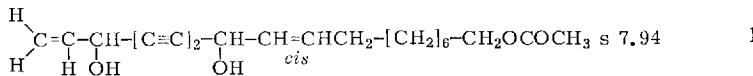


Eine eingehende Analyse des NMR-Spektrums bestätigt die Annahme und zeigt weiterhin, daß eine endständige Vinylcarbinol-Gruppierung vorliegen muß (ddd τ 4.04 (1) ($J = 16.5, 9.5 + 5$ Hz), d (br) 5.06 (1) ($J = 5$)). Die zweite sekundäre OH-Gruppe

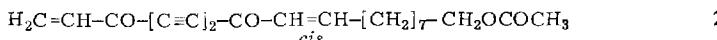
¹⁾ 219. Mitteil.: F. Bohlmann und D. Weber, Chem. Ber. 106, 3020 (1973); zugleich: Natürliche vorkommende Terpenderivate, 27. Mitteil. (26. Mitteil.: F. Bohlmann, C. Zdero und U. Faass, Chem. Ber. 106, 2904 (1973)).

²⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 94, 958 (1961).

gibt sich durch ein Signal zu erkennen, das durch die Signale der endständigen Vinylprotonen überlagert ist (d (br) 4.81 (1) ($J = 5$)). Außerdem erkennt man ein Multiplett bei τ 4.46 (2) mit der für *cis*-Doppelbindungen typischen Strukturierung sowie ein Triplet bei τ 5.93 (2) ($J = 6$), das zweifellos einer $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ -Gruppe zuzuordnen ist. Massenspektroskopisch ermittelt man die Summenformel mit $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Alle Daten sind somit nur vereinbar mit der Struktur der C_{18} -Verbindung 1:



1-H	τ 5.93 ($J = 6$ Hz)	16-H	d (br) 5.06 ($J = 5$)	
2-H	7-H	m 8.67 (12)	17-H	ddd 4.04 ($J = 16.5, 9.5 + 5$)
8-H		m 7.87 (2)	18 <i>t</i> -H	ddd 4.74 ($J = 16.5, 1 + 1$)
9-H, 10-H		m 4.46	18 <i>c</i> -H	ddd 4.78 ($J = 9.5, 1 + 1$)
11-H		d (br) 4.81 ($J = 5$)		

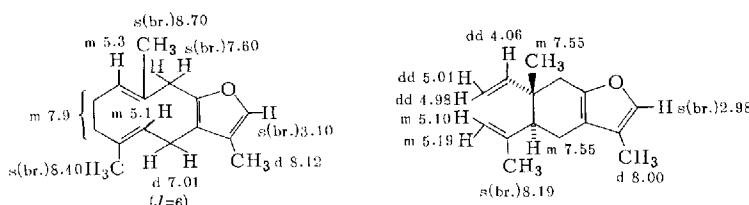
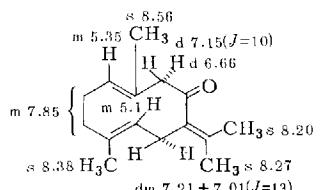


Bisher hat man aus Umbelliferen nur eine C_{18} -Acetylenverbindung isoliert³⁾, die jedoch eine endständige Aldehydgruppe besitzt. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob derartige Verbindungen für die in dieser Familie weitverbreiteten C_{17} -Acetylenverbindungen biogenetisch von Bedeutung sind.

Die Struktur des in Spuren enthaltenen Diin-ens konnte aus Substanzmangel nicht geklärt werden. Evtl. handelt es sich um ein Allylumlagerungsprodukt von 1.

Die unpolaren Anteile des Wurzelextrakts enthalten mehrere Sesquiterpene, die nach sorgfältiger chromatographischer Auf trennung identifiziert werden konnten.

Aus den Petroläther-Eluaten isoliert man den Hauptinhaltsstoff, das Furodien 3⁴⁾, das beim Destillieren entsprechend in das Isofurogermacren (4)⁵⁾ übergeht:

**3****4****5**

³⁾ Sir E. Jones, S. Safe und V. Thaller, J. Chem. Soc. C 1966, 1220.

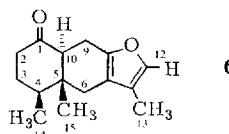
⁴⁾ H. Hikino, K. Agatsuma und T. Takemoto, Tetrahedron Lett. 1968, 931.

⁵⁾ H. Hikino, K. Agatsuma und T. Takemoto, Tetrahedron Lett. 1968, 2855.

Im Anschluß an **3** folgt ein Gemisch von 4 Sesquiterpenen, das nach dünnsschicht-chromatographischer Auftrennung Germacron (**5**)⁶⁾ sowie zwei noch nicht bekannte Sesquiterpene ergibt. Bei dem Hauptprodukt handelt es sich um ein Keton der Summenformel C₁₅H₂₀O₂. UV- und IR-Spektrum lassen erkennen, daß ein nicht-konjugiertes Keton vorliegt (1715 cm⁻¹), während aus dem NMR-Spektrum zu entnehmen ist, daß es sich um ein trisubstituiertes β -Methylfuran handelt ($\delta \tau$ 8.11 (3) ($J = 1$ Hz) und s (br) 3.06 (1)). Außerdem erkennt man eine tertiäre und eine sekundäre Methylgruppe (s τ 9.39 (3) und d 8.95 (3) ($J = 6.5$)). Die übrigen Signale bilden jedoch komplexe Multiplets bei τ 7.4–7.8 und 8.0–8.4. Auch nach Zusatz von Eu(fod)₃ als Shift-Reagenz werden diese Signale nicht interpretierbar. Man erkennt jedoch, daß die Methyldsignale praktisch nicht verschoben werden, während die übrigen bis auf das Furan-Proton deutlich zu tieferem Feld verschoben werden.

Um weitere Einblicke in die Struktur des Ketons zu bekommen, haben wir eine Boranat-Reduktion durchgeführt. Die entstandene Hydroxyl-Gruppe steht axial, da das Signal des entsprechenden äquatorialen Wasserstoffs nur Kopplungskonstanten von ca. 2.5 Hz aufweist (ddd τ 6.12).

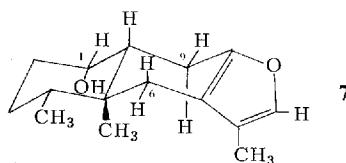
Auch die übrigen Signale sind jetzt klarer interpretierbar und nach Zusatz von Eu(fod)₃ ist auch die relative Stellung des Substituenten erkennbar. Alle Daten stehen in Einklang mit der Annahme, daß es sich bei dem neuen Keton um das Furoeremophilon-(1) (**6**) handelt. Entsprechend besitzt der daraus erhaltene Alkohol die Struktur **7**:



		+ Eu(fod) ₃
15-H	s τ 9.39	s 9.21
14-H	d 8.95 ($J = 6.5$ Hz)	d 8.88
13-H	d 8.11 ($J = 1$)	d 8.07
2-H	m 7.4–7.8	
6-H		m 6.9–7.5
9-H		
10-H	m 8.8–8.4	m 7.8–8.2
3-H, 4-H	m 8.8–8.4	m 7.8–8.2
12-H	s (br) 3.06	s 3.01

Beim Vorliegen von **6** ist auch die Bildung eines axialen Alkohols beim Angriff des Boranats gut verständlich. Die axiale Stellung der tertiären Methylgruppe folgt aus der starken Verschiebung des Methyldsignals nach Zusatz von Eu(fod)₃. Da weiterhin das Signal für den axialen Wasserstoff an C-9 als verbreitetes Doppel-dublett mit zwei großen Kopplungen erscheint, kann die tertiäre Methylgruppe nicht an C-10 stehen; gleichzeitig folgt aus dieser Tatsache die *trans*-Verknüpfung der Ringe. Somit dürfte das Vorliegen eines *trans*-Furoeremophilons gesichert sein.

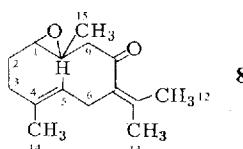
⁶⁾ G. Ohloff und E. G. Hoffmann, Z. Naturforsch. **16B** 298, (1961); M. Suchy, V. Herout und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. **26**, 1358 (1961).



		+ Eu(fod) ₃	Δ
1-H	ddd, $J = 2.5\text{ Hz}$	s (br) 3.43	2.69
2-H, 3-H, 4-H	m 8.2-8.7	m 7.8-8.6	0.4
6e-H	dd 7.78 ($J = 15 + 1$)	d 7.26	0.52
6a-H	d(br) 8.08 ($J = 15$)?	d 7.52	0.56
9h-H	ddd 7.69 ($J = 14.5 + 1$)	d 6.65	1.04
9a-H	dd (br) 7.20 ($J = 14 + 14$)	dd (br) 5.03	2.17
12-H	s (br) 3.10	s (br) 2.92	0.18
13-H	d 8.14 ($J = 1$)	d 7.94	0.20
14-H	d 9.05 ($J = 6.5$)	d 8.59	0.46
15-H	s 9.14	s 8.05	1.09

Nur schwer trennbar von **5** isoliert man in sehr kleiner Menge ein Sesquiterpenfuranacetat mit der Summenformel $C_{17}H_{22}O_3$, dessen Struktur jedoch aus Substanzmangel nicht geklärt werden konnte.

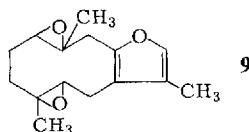
Bei der am stärksten polaren Verbindung des Gemisches handelt es sich um ein Sesquiterpen mit der Summenformel $C_{15}H_{22}O_2$; IR- und NMR-Spektrum zeigen, daß ein ungesättigtes Keton vorliegt. Neben drei Methylgruppen, die an Doppelbindungen stehen, läßt das NMR-Spektrum eine weitere Methylgruppe erkennen, die auf Grund der Lage des entsprechenden Signals neben einer Sauerstoff-Funktion stehen muß. Eine eingehende Analyse der übrigen Signale und die Entkopplung der Doppeldoublets für 6-H und 6'-H zu einfachen Doublets bei Einstellung auf das Signal von 5-H führt zur Struktur **8**. Es handelt sich also um das 1,10-Epoxygermacron:



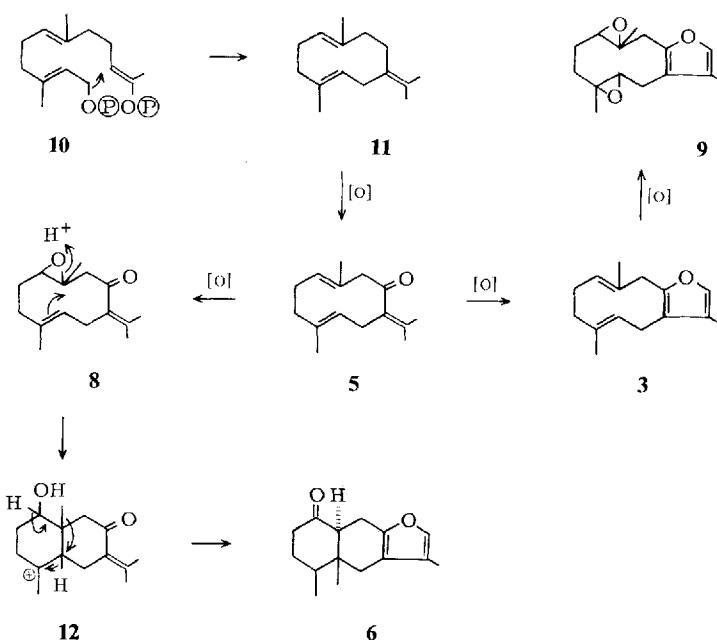
1-H	dd 7.44 ($J = 10.6 + 1.8\text{ Hz}$)	9-H	d 7.15 ($J = 10.5$)
2-H	m 8.2-8.6	9'-H	d 7.65 ($J = 10.5$)
3-H	m 7.7-8	12-H	s 8.20
5-H	dd (br) 5.03 ($J = 11 + 5$)	13-H	s 8.30
6-H	dd (br) 6.95 ($J = 13 + 11$)	14-H	s (br) 8.46
6'-H	dd 7.21 ($J = 13 + 5$)	15-H	s 8.80

Im Anschluß an **6** und **8** eluiert man ein weiteres Furansesquiterpen, bei dem es sich auf Grund der spektroskopischen Daten und Vergleich mit authentischem Material um das bereits aus einer *Labiatae* isolierte Glechoma-furan **9** handelt⁷⁾.

⁷⁾ E. Stahl und S. N. Datta, Liebigs Ann. Chem. **757**, 23 (1972). Für die Vergleichsprobe danken wir Herrn Prof. Dr. E. Stahl.

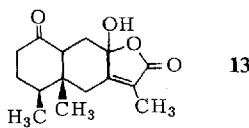


Damit enthält diese Pflanze mehrere Sesquiterpene, die in enger biogenetischer Beziehung zueinander stehen. Der folgende Biogeneseweg ist sehr wahrscheinlich:



Die Isolierung von **8** spricht dafür, daß die Bildung des Furanringes beim Keton **6** erst sekundär nach Umwandlung in ein Eremophilan erfolgt.

In einer früheren Arbeit ist die Isolierung des Lactons **13** aus *Smyrnium olusatrum* L. beschrieben worden⁸⁾.



Diese Verbindung haben wir nicht isolieren können, möglicherweise handelt es sich bei **13** um ein Oxidationsprodukt von **6**, denn das Keton **6** bildet an der Luft sehr schnell Lactone, die jedoch nicht näher untersucht wurden.

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

⁸⁾ A. Ulubelen, S. Öksua, Z. Samek und M. Holub, Tetrahedron Lett. **1971**, 4455.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren in CCl_4 wurden mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 bzw. CDCl_3 mit dem Varian HA100 bzw. XL100 (γ -Werte, TMS als innerer Standard) und die Massenspektren im Varian MAT 711 (Direkteinlaß) aufgenommen. Für die Säulenchromatographie (SC) verwandte man SiO_2 und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Als Elutionsmittel dienten Petroläther, $30\text{--}50^\circ\text{C}$ (= PÄ), dem steigende Mengen Äther (= Ä) zugesetzt wurden. Die Drehwerte wurden im Perkin-Elmer-Polarimeter bestimmt.

Isolierung der Inhaltsstoffe von Smyrnium olusatrum L.: Die Wurzeln (2.6 kg) von zweijährigen Pflanzen wurden frisch zerkleinert, zweimal mit Ä/PÄ (1:2) extrahiert und der erhaltene Extrakt zunächst grob durch SC zerlegt. Die mit PÄ eluierten Anteile ergaben nach DC eines aliquoten Teiles 3 (Gesamtmenge ca. 500 mg). Nach Destillation (Sdp. $150^\circ\text{C}/12$ Torr) erhielt man in 70proz. Ausb. 4.

Die mit 10% Ätherzusatz eluierten Anteile trennte man durch mehrfache DC und erhielt schließlich in der Reihenfolge der Polarität folgende Verbindungen: 1.) 5 mg eines Furansesquiterpens der Summenformel $C_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (massenspektroskopisch ermittelt) (NMR: β -Methylfurans s (br) τ 3.06 (1), d 8.06 (3) ($J = 1$ Hz); $\rangle\text{CH}-\text{OAc}$ s 7.95 (3), dd 5.16 (1) ($J = 9 \pm 6$). IR: OAc 1747, 1250 cm^{-1}), 2.) 50 mg Germacron (5), 3.) 250 mg 6 und 4.) 20 mg 8. Die mit Ä/PÄ (1:1) eluierten Fraktionen ergaben nach DC 100 mg 9 und 15 mg 1, daneben in Spuren ein Diin-en (UV: $\lambda_{\text{max}} = 281, 265, 252$ nm), dessen Struktur nicht geklärt werden konnte.

11,16-Dihydroxy-octadeca-9c,17-dien-12,14-diin-1-ol-acetat (1): Farbloses Öl. IR: $-\text{OH}$ 3610; OAc 1750, 1255 cm^{-1} .

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+145} \quad \frac{578}{+151.5} \quad \frac{546 \text{ nm}}{-175^\circ} \quad (c = 1.34, \text{CHCl}_3).$$

MS: M^+ m/e 332.198 (ber. für $C_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ 332.199) (0.2%); $- \text{H}_2\text{O}$ 314 (2.5), $- \text{AcOH}$ 272 (2.8), 314 $- \text{OH}$ 297 (0.8), 314 $- [\text{CH}_2]_6\text{OAc}$ 171 (45), 314 $- [\text{CH}_2]_7\text{OAc}$ 157 (65), 272 $- \text{H}$ 271 (4.2), 171 $- \text{C}_2\text{H}_2$ 145 (25), 171 $- \text{C}_2\text{H}_4$ 143 (35), 157 $- \text{C}_2\text{H}_4$ 129 (100), 143 $- \text{H}_2$ 141 (37), 143 $- \text{C}_2\text{H}_2$ 117 (35), 141 $- \text{C}_2\text{H}_2$ 115 (53), 117 $- \text{C}_2\text{H}_2$ 91 (71), $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$ 43 (65).

5 mg 1 in 5 ml Äther rührte man 15 min mit 100 mg MnO_2 . Man erhielt in 60proz. Ausbeute das sehr instabile Diketon 2.

IR: $-\text{C}-\text{C}-$ 2145; $-\text{OAc}$ 1745; $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 1658, 1610 cm^{-1} . — UV: $\lambda_{\text{max}} = 303, 285, 271$ nm.

Furoeremophilon-(1) (6): Farblose Kristalle aus PÄ, Schmp. 72 $\text{--} 73^\circ\text{C}$.

IR: $\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 1715, 1650 cm^{-1} . — MS: M^+ m/e 232.146 (ber. für $C_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 232.146) (100%); $- \text{CH}_3$ 217 (22); 217 $- \text{H}$ 216 (23); 216 $- \text{OH}$ 199 (45); 108*) (65).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-51.5} \quad \frac{578}{-53.9} \quad \frac{546}{-62.1} \quad \frac{436}{-113} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-188.7^\circ} \quad (c = 2.75, \text{CHCl}_3)$$



2,4-Dinitrophenylhydrazone: Orangefarbene Kristalle, Schmp. 141°C.

NMR: 2,4-Dinitrophenyl d 0.86 (1) ($J = 2.5$ Hz); dd 1.76 (1) ($J = 9 + 2.5$), d 1.99 (1) ($J = 9$), β -Methylfuran s (br) 2.89 (1), d 8.04 (3) ($J = 1$); CH₃ s 9.30 (3), d 8.93 (3) ($J = 6$); 9-H d (br) 6.93 (1) ($J = 10$), dd 7.43 (1) ($J = 10 + 5$); m 6.9—8.4 (8).

C₂₁H₂₄N₄O₅ (412.4) Ber. C 61.16 H 5.87 Gef. C 60.72 H 5.96

50 mg **6** in 5 ml CH₃OH versetzte man mit 50 mg NaBH₄. Nach 10 min zersetzte man mit n H₂SO₄, nahm in Äther auf und reinigte durch DC (Ä/PÄ 1:3). Das erhaltene Carbinol **7** ist ein farbloses Öl, IR: —OH 3630 cm⁻¹.

1,10-Epoxygermacron (8): Farbloses Öl, IR: C=C—C=O 1690; C=C 1660 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 234.1620 (29.3%) (ber. für C₁₅H₂₂O₂ 234.1620).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+313} \quad \frac{578}{+329} \quad \frac{546}{+376} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+674^\circ} \quad (c = 0.8, \text{CHCl}_3).$$

[293/73]