

POLYACETYLENVERBINDUNGEN—237¹

ÜBER DIE POLYINE AUS ALPHONSEA VENTRICOSA HOOK F. UND TH.

K. W. GOPINATH und P. K. MAHANTA
Regional Research Laboratory, Jorhat-6, Assam, Indien

und

F. BOHLMANN* und C. ZDERO

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

(Received in Germany 6 June 1975; Received in the UK for publication 9 October 1975)

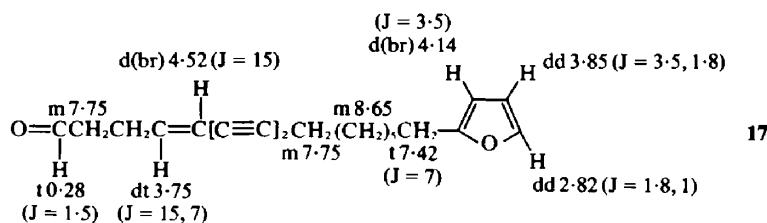
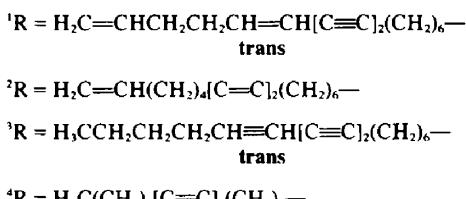
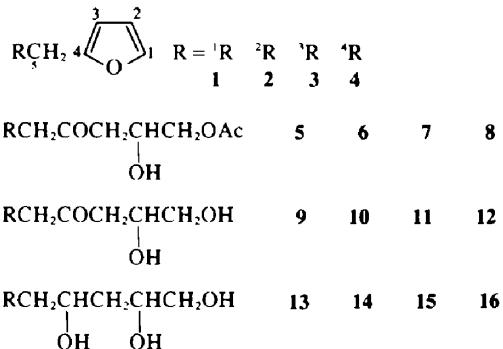
Zusammenfassung—Die Wurzeln von *Alphonsea ventricosa* enthalten mehrere Diacetylene (1–16), deren Strukturen durch spektroskopische Methoden sowie durch einige chemische Reaktionen geklärt werden. Alle diese Verbindungen sind eng miteinander verwandt und werden wahrscheinlich in der Pflanze durch Kondensation von C₁₆-Säuren mit Pyruvat gebildet.

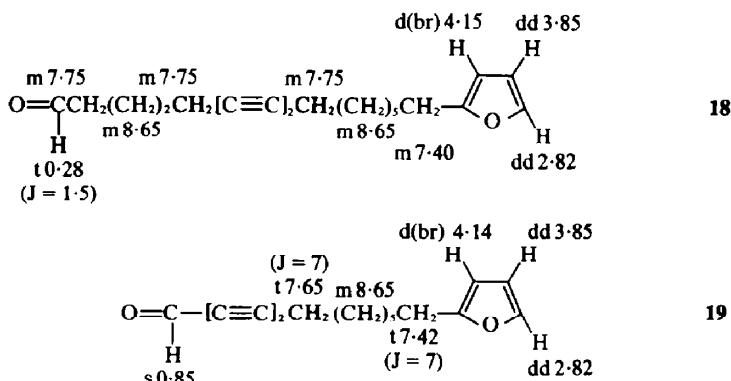
Abstract—The roots of *Alphonsea ventricosa* contain several diacetylenes (1-16) their structures being elucidated by spectroscopic methods together with some chemical reactions. All these compounds are closely related and are probably formed in the plant by condensation of C₁₈-acids with pyruvate.

Die entwicklungsgeschichtlich sehr alte Familie Annonaceae ist bisher noch nicht auf Acetylenverbindungen untersucht worden. Bei der Auftrennung eines Rindenextraktes von *Alphonsea ventricosa* Hook F. und Th. findet man eine Verbindung mit dem typischen UV-Spektrum eines Dünens. Wir haben daher die Wurzeln dieses in Assam heimischen Baumes näher untersucht. Dabei zeigte sich, dass hier ein sehr komplexes Gemisch verschiedener Diine und Diinene vorliegt, die zum Teil noch eine endständige Vinylgruppe besitzen. Die spektroskopischen Daten und die chemischen Reaktionen sind nur vereinbar mit den Strukturen 1-16, wobei 13-16 auch aus der Rinde isoliert wurden:

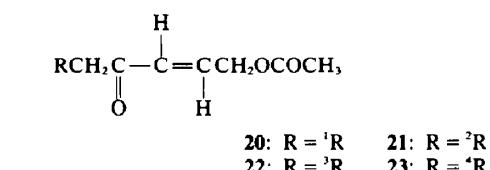
Für diese Strukturen sprechen einmal die NMR-Daten (s. Tabelle) und die Massenspektren sowie die folgenden chemischen Befunde: Durch mehrfache Dünnschicht-chromatographie sowie durch Gaschromatographie ist das Gemisch von 1-4 in zwei Paare auftrennbar (1 und 2 bzw. 3 und 4), die nicht völlig trennbar sind, die Gaschromatogramme zeigen lediglich eine Andeutung von jeweils zwei Peaks. 1 und 2 geben mit Natriumperjodat in Gegenwart von Osmiumtetroxid neben Formaldehyd die Aldehyde 17 und 18 während man bei der Oxydation von 3 und 4 den Aldehyd 19 und n-Valeraldehyd erhält und 4 unangegriffen bleibt.

Das nicht trennbare Gemisch von 5-8 liefert beim

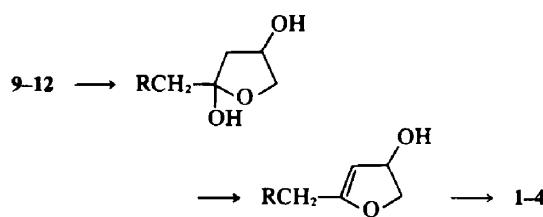




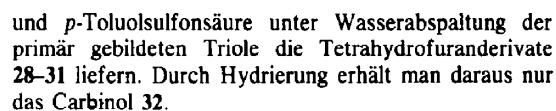
Erwärmen mit Acetanhydrid 20–23:



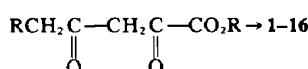
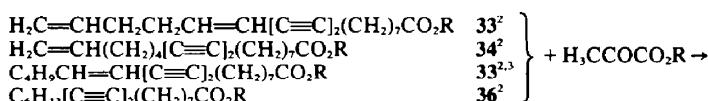
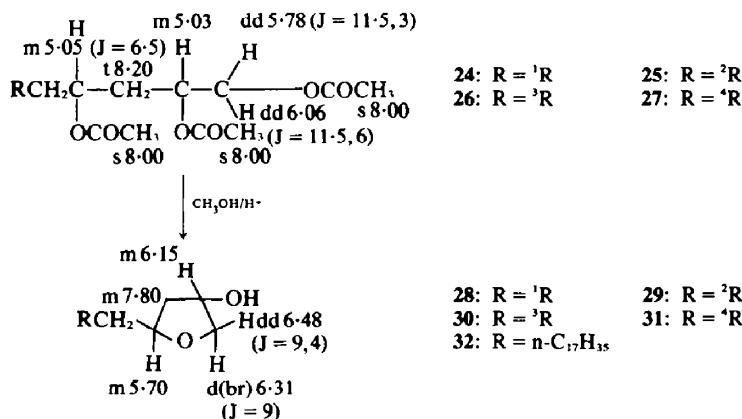
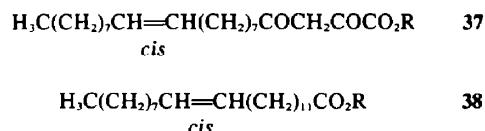
Das ebenfalls nicht trennbare Gemisch von 9-12 ergibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid das Gemisch von 1-4. Die Überführung der Ketodiole in die Furane dürfte nach folgendem Schema erfolgen:



5-8 ergibt nach vorsichtiger Verseifung **9-12**, das mit Acetanhydrid ebenfalls **1-4** liefert, so dass geklärt ist, dass bei **5-8** ebenfalls alle vier Verbindungen vorliegen. Das Gemisch von **13-16** führt beim Erwärmen mit Acetanhydrid zu den Triacetaten **24-27**, die mit Methanol



Die katalytische Hydrierung von 13-16 liefert das gesättigte Triol, das nach Wasserabspaltung ebenfalls 32 ergibt. Obwohl bei 13-16 kein oxydativer Abbau durchgeführt wurde, darf man wohl annehmen, dass die ungesättigten Ketten analog denen von 1-12 sind. Damit dürften die Strukturen von 1-16 gesichert sein. Derartige C₂₁-Acetylenverbindungen sind bisher nicht isoliert worden. In der Pflanze entstehen sie evtl. aus der schon aus Olacaceae und Santalaceae-Arten isolierten C₁₅-Acetylenäsäure 33-36^{2,3} durch Kondensation mit Brenztraubensäure. Durch anschliessende Reduktion bzw. Wasserabspaltung würden daraus dann 1-16 entstehen. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die Verbindungen aus dem Kondensationsprodukt 37 von Ölsäure mit Brenztraubensäure analog nach entsprechenden Dehydrierungen⁴ ausgehend von der Ölsäure-Doppelbindung entstehen. Schliesslich käme noch die Erucaäsäure (38) als Vorstufe in Betracht.



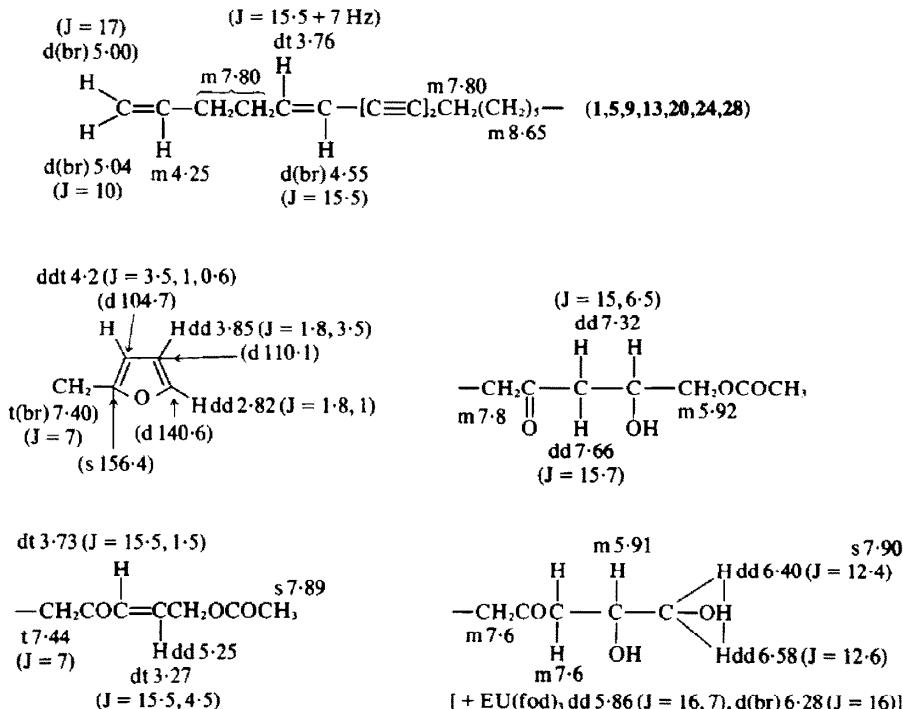
Nur Versuche mit markierten Vorstufen werden hier eine Entscheidung ermöglichen. Die Positionen der O-Funktionen sprechen jedoch für eine Beteiligung von Brenztraubensäure.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass man aus den Samen von *Persea gratissima* Gaertn. (Fam. Lauraceae) eine Serie von C₁₇-Verbindungen isoliert hat,⁵ die die gleichen Endgruppen besitzen (39). Evtl. entstehen diese Substanzen durch Kondensation von C₁₄-Säuren mit Brenztraubensäure. Da die Familie Lauraceae den Annonaceae relativ nahe steht, ist diese Tatsache interessant.

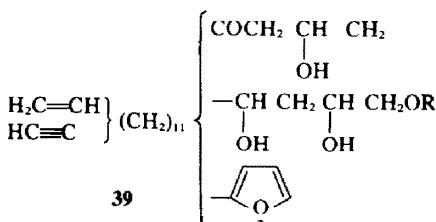
SiO₂ (Akt.-St. II) und für die Dünnenschichtchromatographie (DC) SiO₂ GF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (=Ä/PÄ)-bzw. CHCl₃/CH₃OH-Gemische.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Alphonse ventricosa Hook F. und Th. 700 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man bei 24°C mit Ä/PÄ 1:2 und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch SC. Die mit PÄ und Ä/PÄ 1:20 eluierten Fraktionen ergaben nach Rechromatographie ca. 1 g 1-4. Durch wiederholte DC (PÄ) liess sich das Gemisch in 3 und 4 bzw. 1 und 2 (polarer) auf trennen. Auch durch Gaschromatographie (Hewlett-Packard 5750 Glassäule 5% U CC-W-982 auf Chromosorb, 240°C, Helium als Trägergas) erfolgt eine Trennung in diese

Zusammenstellung der NMR-Daten für die einzelnen Strukturelemente bei 1-31° TMS als innerer Standard, τ -Werte



*Die angegebenen Signallagen unterscheiden sich bei den einzelnen Verbindungen nur sehr unwesentlich (± 2 Hz); in Klammern ¹³C-Signale.



EXPERIMENTELLER TEIL

UV: Beckman DK 1, Äther; IR: Beckman IR 9, CCl₄; NMR: Varian HA 100 bzw. XL 100, CCl₄ bzw. CDCl₃; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direktinfluss, 70 eV) (die bei allen Verbindungen auftretenden charakteristischen Fragmente aus der ungesättigten Kette $H_2C=CHCH_2CH_2CH=CH[C≡C]CH_2 + (m/e 143)$, $C_6H_9CH=CH[C≡C]CH_2^+$ ($m/e 145$) und $C_6H_9[C≡C]CH_2^+$ ($m/e 147$) werden im folgenden nicht jeweils wieder angegeben); Drehwerte: Perkin - Elmer - Polarimeter, CHCl₃. — Für die Säulenchromatographie (SC) verwandte man

beiden Paare (Verhältnis ca. 2:3 mit jeweils angedeuteter Auf trennung der beiden Peaks). Die mit Ä/PÄ 1:1 eluierten Fraktionen lieferten nach DC (Ä/PÄ 2:1) ca. 400 mg 5-8. Die mit Äther eluierten Anteile ergaben nach DC (Ä) ca. 0.6 g 9-12 und die mit CHCl₃/CH₃OH (50:1) eluierten Fraktionen nach DC (CHCl₃/CH₃OH 10:1) 0.2 g 13-16. Aus 2.4 kg lufttrockener Rinde erhielt man nach Extraktion mit Ä/PÄ 1:2 analog 0.6 g 13-16.

2-[Heptadeca - 8,10 - diin - 12t,16 - dien - 16 - en - 1 - yl] - furan (1 und 2). Farbloses Öl, Sdp. ₁ 155°C; IR: $\text{C}\equiv\text{C}$ 2240, 2150; $\text{CH}=\text{CH}(\text{trans})$ 955; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3080, 1640, 920; Furan 1510, 890 cm⁻¹; UV: $\lambda_{max} = 283, 267, 253$ nm; MS: $M^+ m/e 296-213$ (4%) und 294-197 (3) (Ber. für $C_{17}\text{H}_{28}\text{O}$ 296-214 und für $C_{17}\text{H}_{28}\text{O}$ 294-197); 294 - $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ 253 (9); A* 81 (100).

2-[Heptadeca - 8,10 - diin - 12t - en - bwz. 8,10 - diin - 1 - yl] - furan (3 und 4). Farbloses Öl, Sdp. ₁ 155°C; IR: $\text{C}\equiv\text{C}$ 2240, 2150; $\text{CH}=\text{CH}(\text{trans})$ 955; Furan 1510, 890 cm⁻¹; UV: $\lambda_{max} = 283, 267, 253$ nm; MS: $M^+ m/e 298-230$ (6%) und 296-213 (3) (Ber. für $C_{21}\text{H}_{30}\text{O}$ 298-230 und für $C_{21}\text{H}_{30}\text{O}$ 296-214); A* 81 (100).

¹³C-NMR von 1-4: C-1 140.6, C-2 110.1, C-3 104.7, C-4 156.4; $-\text{CH}=\text{CH}[\text{C}\equiv\text{C}]$ - 137.3, 115.4, 74.0 bzw. 73.8, 77.2, 65.6, 83.5 bzw. 83.3; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ - 109.4 bzw. 108.9, 147.9 bzw. 146.8; sowie CH_2 33.0, 32.8, 32.6, 30.8, 29.1, 28.7, 28.4, 28.0, 22.2, 19.6, 19.2; CH_3 14.0 bzw. 13.9 (Varian CFT 20, CDCl₃, TMS als innerer Standard, ppm-Werte).

Oxidation von 1 und 2 bzw. 3 und 4. Je 50 mg 1 und 2 bzw. 3 und 4 in 3 ml Dioxan und 1 ml Wasser versetzte man unter Rühren

*A =

aus

bei 24°C mit 10 mg Osmiumtetroxid und nach 5 min. mit 250 mg NaJO₄. Nach 30 Min. fügte man 5 ml Wasser hinzu, nahm in Äther auf und wusch dreimal mit Wasser. Die Ätherextrakte trennte man durch DC (Ä/PÄ 1:3) und erhielt ca. je 5 mg **17**, **18** und **19**. Die wässrigen Phasen wurden abdestilliert und die Destillate mit salzsaurer 2,4 - Dinitrophenylhydrazin - Lösung versetzt. Man erhielt die Hydrazone von Formaldehyd bzw. n-Valeraldehyd, die mit authentischem Material identisch waren.

16 - *Furyl(2) - hexadeca* - 6,8 - *dien* - 4*t* - *en* - 1 - *al* (**17**). Farbloses Öl; IR: C≡C 2240; CHO 2730, 1738; CH=CH (*trans*) 960; Furan 1510, 890 cm⁻¹; UV: λ_{max} = 283, 267, 253 nm; MS: M⁺ m/e 296-176 (3%) (Ber. für C₂₀H₂₄O₂ 296-178); A* 81 (100).

16 - *Furyl(2) - hexadeca* - 6,8 - *dien* - 1 - *al* (**18**). Farbloses Öl; IR: C≡C 2225; CHO 2730, 1738; Furan 1510, 890 cm⁻¹; MS: M⁺ m/e 298-192 (4%) (Ber. für C₂₀H₂₆O₂ 298-193); A* 81 (100).

12 - *Furyl(2) - dodeca* - 2,4 - *dien* - 1 - *al* (**19**). Farbloses Öl; IR: C≡C 2240, 2140; CHO 2740, 1670; Furan 1510, 890 cm⁻¹; UV: λ_{max} = 288, 272, 257 nm; MS: M⁺ m/e 242-131 (6%) (Ber. für C₁₈H₁₈O₂ 242-131); -CHO 213 (6); A* 81 (100T).

1 - *Acetoxyheneicos* - 12,14 - *dien* - 16*t*,20 - *dien* - bzw. 12,14 - *dien* - 20 - *en* - bzw. 12,14 - *dien* - 16*t* - *en* - bzw. 12,12 - *dien* - 4 - *oxo* - 2 - *ol* (**5-8**). Farbloses Öl; IR: OH 3500; C≡C 2240, 2150; OAc 1750, 1240; CO 1715; CH=CH (*trans*) 960; -CH=CH₂ 1645, 920 cm⁻¹; UV: λ_{max} = 283, 267, 252 nm; MS: M⁺ m/e 376-262 (1%), 374-247 (2.5) und 372-231 (1.7) (Ber. für C₂₁H₃₀O₄ 376-261, für C₂₁H₃₀O₄ 374-246 und für C₂₁H₃₂O₄ 372-230); HOCH₂ CH=CHCO⁺ 85 (100).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589}{+11.0} \quad \frac{576}{+12.1} \quad \frac{546}{+13.8^\circ} \quad (c = 4.0).$$

50 mg **5-8** in 1 ml Acetanhydrid erwärmte man 1 h auf 70°C. Nach Abdampfen des Anhydrids reinigte man durch DC (Ä/PÄ 1:3) und erhielt 30 mg **20-23**, nicht trennbares farbloses Öl. IR: C≡C 2240, 2140; OAc 1750, 1230; CO 1700, 1685; CH=CH₂ 1640, 920; CH=CH (*trans*) 955 cm⁻¹; UV: λ_{max} = 283, 267, 253 nm; MS: M⁺ m/e 358-250 (0.6%), 356-235 (0.6) und 354-219 (0.5) (Ber. für C₂₁H₃₀O₃, 358-251, für C₂₁H₃₀O₃ 356-235 und für C₂₁H₃₀O₃ 354-219); -AcOH 298 (1.2), 296 (2.2), 294 (0.8); H,CCO⁺ 43 (100); HOCH₂ CH=CHCO⁺ 85 (37).

50 mg **5-8** in 5 ml Äthanol rührte man 30 Min. mit 200 mg K₂CO₃ in 3 ml Wasser. Das Reaktionsprodukt ergab nach DC (A) neben **5-8** 20 mg **9-12**, das beim Erhitzen mit Acetanhydrid (s.u.) wiederum das Gemisch von **1-4** lieferte (Ausb. 55%) (GC-Vergleich und NMR).

Heneicos - 12,14 - *dien* - 16*t*,20 - *dien* - bzw. 12,14 - *dien* - 20 - *en* bzw. 12,14 - *dien* - 16*t* - *en* - ebz. 12,14 - *dien* - 4 - *oxo* - 1,2 - *dial* (**9-12**). Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 60-61°C. IR (CHCl₃): OH 3595, 3480; C≡C 2240, 2140; CO 1710; CH=CH₂ 1640, 925; CH=CH (*trans*) 960 cm⁻¹; UV: λ_{max} = 283, 267, 252 nm; MS: M⁺ m/e 334-250, 332-234 und 330-218 (Ber. für C₂₁H₃₀O₃ 334-251, für C₂₁H₃₀O₃ 332-235 und für C₂₁H₃₀O₃ 330-219); -CH₂OH 303, 301, 299.

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589}{+18.3} \quad \frac{576}{+19.8} \quad \frac{546}{+22.3} \quad \frac{436}{+37.8} \quad \frac{365 \text{ nm}}{+59.5^\circ} \quad (c = 1.3).$$

30 mg **9-12** erwärmte man 30 Min. mit 1 ml Acetanhydrid auf

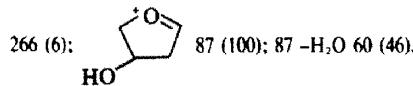
70°C. Nach DC (Ä/PÄ 1:20) erhielt man 20 mg **1-4**, nach IR-, NMR- und Massenspektrum sowie dem Gaschromatogramm identisch mit dem natürlichen Gemisch.

Heneicos - 12,12 - *dien* - 16*t*,20 - *dien* - bzw. 12,14 - *dien* - 20 - *en* - bzw. 12,14 - *dien* - 16*t* - *en* - bzw. 12,14 - *dien* - 1,2,4 - *trio* (**13-16**). Farblose Kristalle, Schmp. 78-80°C (Petroläther/Benzol). IR (CHCl₃): OH 3440; C≡C 2240, 2150; CH=CH₂ 1645, 930; CH=CH (*trans*) 970 cm⁻¹; UV: λ_{max} = 283, 267, 253 nm; MS: M⁺ m/e 336-266, 334-251 und 332-235 (Ber. für C₂₁H₃₀O₃ 336-266, für C₂₁H₃₀O₃ 334-251 und für C₂₁H₃₀O₃ 332-235); -CH₂OH 305, 303, 301.

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589}{-6.0} \quad \frac{578}{-4.0} \quad \frac{546}{-4.8} \quad \frac{436}{-7.7} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-11.7^\circ} \quad (c = 0.9).$$

50 mg **13-16** erwärmte man 1 h mit 3 ml Acetanhydrid auf 70°C. Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 35 mg **24-27**, farbloses Öl. IR: OAc 1750, 1250; C≡C 2225, 2125; CH=CH₂ 1650, 920; CH=CH (*trans*) 950 cm⁻¹; MS: M⁺ m/e 462-296, 460-280 und 458-265 (Ber. für C₂₂H₃₄O₆ 462-298, für C₂₂H₃₄O₆ 460-282 und für C₂₂H₃₄O₆ 458-267); -OAc 403, 401, 399; -CH₂OAc 389, 387, 385; 30 mg **24-27** erwärmte man in 5 ml Methanol mit 20 mg p-Toluolsulfinsäure 3 h zum Sieden und erwärmte das Reaktionsprodukte anschliessend 3 h in 5 ml Benzol mit p-Toluolsulfinsäure zum Sieden. Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 15 mg **28-31**. IR: OH 3640; C≡C 2240; CH=CH₂ 3090, 1645, 915; CH=CH (*trans*) 960 cm⁻¹; UV: λ_{max} = 283, 267, 253 nm; MS: M⁺ m/e 318-255, 316-239 und 314-224 (Ber. für C₂₂H₃₄O₂ 318-256, für C₂₂H₃₄O₂ 316-240 und für C₂₂H₃₄O₂ 314-255).

20 mg **28-31** in 5 ml Äther hydrierte man mit 30 mg Palladium auf Bariumcarbonat (5-proz.). Nach Abtrennen des Katalysators erhielt man 20 mg farblose Kristalle aus PÄ, Schmp. 58°C. MS: M⁺ m/e 326-319 (6%) (Ber. für C₂₂H₃₄O₂ 326-319); -H₂O 308 (11); -CH₂OH 295 (42); 308 -H₂O 290 (9); 295 -CO 267 (7); 295 -CHO



100 mg **13-16** in 30 ml Alkohol hydrierte man unter Zusatz von 30 mg Platinoxid. Man erhielt 90 mg des gesättigten Triols, Schmp. 86° (Benzol/Petroläther). C₂₂H₃₄O₃ (344.5) Ber. C, 73.20; H, 12.87; Gef. C, 73.29; H, 13.01.

90 mg des hydrierten Triols erwärmte man in 20 ml Toluol 12 h mit 20 mg p-Toluolsulfinsäure auf 70°C. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther erhielt man 47 mg **32**.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹236. Mitt.: F. Bohlmann und C. Zdero, *Chem. Ber.* im Druck.
- ²F. D. Gunstone und A. J. Sealy, *J. Chem. Soc.* 5772 (1963); L. J. Morris, *Ibid.* 5779 (1963).
- ³J. D. Bu'Lock und G. N. Smith, *Biochem. J.* 35 (1962).
- ⁴vgl. F. Bohlmann, T. Burkhardt und C. Zdero, *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, New York (1973).
- ⁵Y. Kashman, I. Neeman und A. Lifshitz, *Tetrahedron* 25, 4617 (1969).