

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTIAN ARNDT,
KÄTHE-MARIE KLEINE und MANFRED WOTSCHOKOWSKY

Polyacetylenverbindungen, LXXV¹⁾

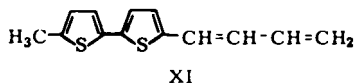
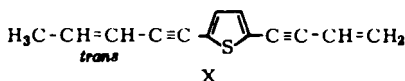
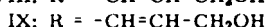
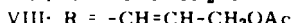
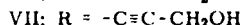
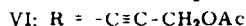
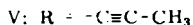
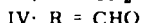
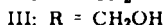
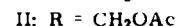
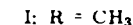
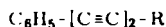
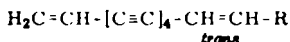
Neue Inhaltsstoffe aus *Bidens*-Arten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 28. Oktober 1964)

Die Untersuchung von fünf weiteren *Bidens*-Arten ergibt neben bereits bekannten Verbindungen vier neue, sehr polare Polyine sowie eine Dithienylverbindung. Die Strukturen werden vor allem durch ihre spektralen Daten aufgeklärt.

Die bisher untersuchten Arten der Gattung *Bidens* L. haben gezeigt, daß hier vor allem das En-tetrain-en I und seine Derivate (II–IV) zu finden sind; daneben wurden einige Phenylderivate (V–IX) isoliert²⁾. *Bidens connatus* Mühlenbg. enthält die Thio-phenverbindung X³⁾, und S. JENSEN und N. A. SÖRENSEN beschreiben die Isolierung von XI aus *Bidens radiatus* Thuill.⁴⁾



Während die Wurzeln von *Bidens leucanthus* L. I, II, III, IV und VIII enthalten, haben wir aus den oberirdischen Teilen neben V, VI und VII eine neue, sehr polare Verbindung isoliert. Die sehr instabile Substanz kristallisiert nach mehrfacher sorgfältiger Chromatographie, ist jedoch für NMR-spektroskopische Untersuchungen zu schwer löslich. Da insgesamt nur 8 mg zur Verfügung standen, haben wir die nach dem IR-Spektrum carbonylfreie Verbindung vorsichtig mit Acetanhydrid acetyliert, um ein löslicheres Derivat zu erhalten. Das so erhaltene, gut kristallisierende Diacetat zeigt ein UV-Spektrum, das das Vorliegen eines konjugierten Pentains klar erkennen läßt. Das NMR-Spektrum der optisch aktiven Verbindung ergibt sofort

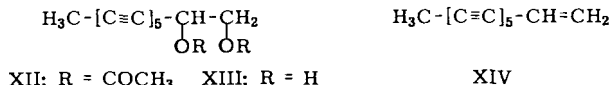
¹⁾ LXXIV. Mitteil.: F. BOHLMANN, K.-M. KLEINE und C. ARNDT, Chem. Ber. **98**, 1225 [1965], vorstehend.

²⁾ J. S. SÖRENSEN und N. A. SÖRENSEN, Acta chem. scand. **12**, 765 [1958]; F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI und K. M. KLEINE, Chem. Ber. **95**, 1315 [1962]; F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und K. M. KLEINE, ebenda **97**, 2135 [1964].

³⁾ F. BOHLMANN, K. M. KLEINE und C. ARNDT, Chem. Ber. **97**, 2125 [1964].

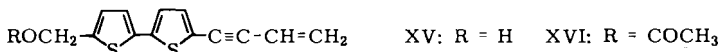
⁴⁾ Acta chem. scand. **15**, 1885 [1961].

einen entscheidenden Einblick in die Struktur des Pentains. Die gefundenen Signale und Kopplungen lassen sich nur mit dem Diacetat XII in Einklang bringen. Man erhält Singulets für die beiden Estermethylgruppen bei 7.89 τ und 7.93 τ und für die Gruppierung $\text{CH}_3\text{C}\equiv$ bei 7.95 τ . Das tertiäre Proton gibt ein Doppeldublett bei 4.40 τ ($J = 6.7$ und 4.7 Hz), während die beiden Protonen der CH_2 -Gruppe, bedingt durch die Asymmetrie des Nachbar-C-Atoms, zwei getrennte Doppeldubletts bei 5.65 τ ($J = 11.4$ und 4.7 Hz) und 5.90 τ ($J = 11.4$ und 6.7 Hz) ergeben. Damit muß dem Naturstoff die Struktur XIII zukommen, der damit in enger biogenetischer Beziehung zum weitverbreiteten Pentain-en XIV steht.

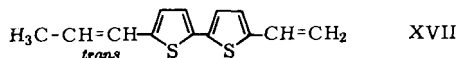


Die Wurzeln von *Bidens dahlioides* enthalten wiederum I, II, III und außerdem wahrscheinlich X, das jedoch nicht völlig rein erhalten wurde.

Die Untersuchung der oberirdischen Teile ergibt XIV, I, V und VI sowie XV und XVI. Daneben isoliert man in sehr kleiner Menge eine Verbindung mit UV-Maximum bei 365 μ , deren Struktur jedoch nicht geklärt werden konnte.



Aus den Wurzeln von *Bidens connatus* Mühlenbg. gewinnt man ebenfalls I, II und III, während die oberirdischen Teile I, X und daneben eine weitere Verbindung mit UV-Maximum bei 366 μ enthalten. Die nach mehrfacher Chromatographie bei 47° schmelzenden Kristalle zeigen im IR-Spektrum die Anwesenheit einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung sowie einer monosubstituierten Vinylgruppe. Das NMR-Spektrum ist nur vereinbar mit der Struktur XVII.



Man erkennt das dd bei 8.15 τ ($J = 6.1$ und 1.3 Hz) für die Methylgruppe und entsprechend für die damit koppelnden olefinischen Protonen dq 3.98 τ ($J = 16.6$ und 6.8 Hz) und dq 3.51 τ ($J = 16.6$ und 1.3 Hz). Die Vinylprotonen geben folgende Signale: dd 3.21 τ ($J = 18$ und 12.4 Hz), für das dazu *trans*-ständige Proton d 4.51 τ ($J = 18$ Hz) und für das *cis*-ständige Proton d 4.92 τ ($J = 12.4$ Hz). Die geminale Kopplung ist < 0.5 Hz. Die Thiophenprotonen ergeben Dubletts bei 2.97 τ (2) ($J = 3.7$ Hz), 3.13 τ (1) ($J = 3.7$ Hz) und 3.26 τ (1) ($J = 3.7$ Hz). Die Schärfe des Dubletts bei 2.97 τ läßt vermuten, daß dieses Signal den inneren Protonen zuzuordnen ist, da die beiden äußeren geringfügig mit den olefinischen Protonen koppeln sollten.

Die Eigenschaften von XVII entsprechen weitgehend denen, die für XI von N. A. SÖRENSEN⁴⁾ beschrieben werden, so daß sich die Frage erhebt, ob XI in *Bidens radiatus* Thuill. wirklich vorkommt, zumal synthetisches XI nicht gut mit dem Naturstoff übereinzustimmen scheint⁵⁾. Wir haben inzwischen nachgewiesen, daß XVII wie auch X biogenetisch aus I gebildet werden⁶⁾.

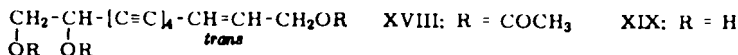
⁵⁾ L. SKATTEBÖL, Acta chem. scand. **15**, 2047 [1961].

⁶⁾ F. BOHLMANN, M. WOTSCHOKOWSKY und U. HINZ, unveröffentlicht.

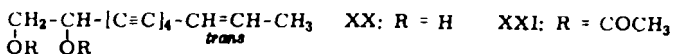
Aus den Wurzeln von *Bidens bipinnatus* L. isoliert man wiederum I, II, III und IV, die für *Bidens*-Arten als charakteristisch gelten können. Die oberirdischen Teile enthalten eine Spur XIV sowie in geringer Konzentration mehrere recht polare Polyine. Nach wiederholter Chromatographie der Acetate erhält man schließlich vier verschiedene Substanzen, bei denen es sich nach ihren UV-Spektren um je zwei En-triine und Tetrain-ene handelt. Das unpolarere, acetylierte Tetrain-en kristallisiert, während das polarere nur ölig erhalten wird, jedoch nach säurekatalysierter Umesterung ein kristallisiertes Triol liefert.

Da vom polareren, acetylierten Tetrain-en die größere Menge (15 mg) verfügbar war, wurde zunächst die Strukturaufklärung dieses Polyins in Angriff genommen. Das IR-Spektrum läßt neben Acetylenbanden lediglich das Vorliegen von *O*-Acetyl-Gruppen (1760/cm) sowie einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung (953/cm) erkennen. Wesentlich mehr Aufschlüsse liefert das NMR-Spektrum. Doppeldubletts bei 4.63 τ (1) ($J = 6$ und 3.7 Hz), bei 5.89 τ ($J = 11$ und 3.7 Hz) sowie bei 6.13 τ ($J = 11$ und 6 Hz) erfordern das Vorliegen der Gruppierung $-\text{CH}(\text{Y})-\text{CH}_2\text{X}$. Zwei olefinische Signale mit in Triplets aufgespaltenen Dubletts bei 3.84 τ (1) ($J = 15$ und 3.5 Hz) und 4.50 τ (1) ($J = 15$ und 1.7 Hz) zusammen mit einem Doppeldublett bei 5.63 τ (2) ($J = 5.5$ und 1.7 Hz) erfordern weiterhin die Gruppierung $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$.

Damit ist nur die Struktur XVIII vereinbar, wenn man das Vorliegen eines Tetrain-en-Chromophors zugrunde legt. Somit hat der Naturstoff die Konstitution XIX, da nach dem IR-Spektrum des Rohproduktes alle OH-Gruppen frei vorliegen.



Dem zweiten Tetrain-en, von dem nur 3 mg acetyliertes Produkt vorlagen, ist nach dem NMR-Spektrum des Acetats die Struktur XX zuzuordnen. Die an der Doppelbindung stehende Methylgruppe gibt sich durch ein Doppeldublett bei 8.16 τ (3) ($J = 7.3$ und 1.7 Hz) zu erkennen, und entsprechend sind die olefinischen Signale sehr komplex. Doppeldubletts bei 4.55 τ (1), 5.38 τ (1) und 5.75 τ (1) erfordern unter Berücksichtigung der beobachteten Kopplungskonstanten wiederum das Vorliegen der 1,2-Diacetoxygruppierung. Die Doppelbindung muß nach dem IR- und NMR-Spektrum wiederum *trans*-konfiguriert sein.



Von den beiden letzten Verbindungen, bei denen es sich nach den UV-Spektren eindeutig um En-triine handelt, war jeweils nur 1 mg verfügbar. Die eine der beiden Substanzen ist dünnschichtchromatographisch identisch mit dem schon aus *Centaurea ruthenica* Lam.⁷⁾ isolierten Diol XXIII. Für die zweite, polarere Verbindung darf man in Analogie zu XIX die Struktur XXII als wahrscheinlich annehmen; alle Daten sind damit vereinbar, wenngleich eine eindeutige Zuordnung aus Substanzmangel nicht möglich war.

⁷⁾ F. BOHLMANN, W. SUCROW, H. JASTROW und H. KOCH, Chem. Ber. 94, 3179 [1961].

das nicht völlig rein erhalten wurde. Aus 7.2 kg *oberirdischen Teilen* erhielt man einen Extrakt, der nach Auftrennung eine Spur *I* und *XIV*, ca. 30 mg *V*, 2 mg *VI*, 50 mg *XVI* und 15 mg *XV* ergab. Daneben isolierte man wenige Milligramm einer unpolaren Substanz mit UV-Max. bei 365 m μ . IR-Spektrum: *trans-trans*-Dien 1630, 1000/cm. Die Struktur konnte aus Substanzmangel nicht geklärt werden.

Isolierung der Polyine aus Bidens bipinnatus L.: Der Extrakt aus 120 g zerkleinerten *Wurzeln* ergab nach chromatographischer Auftrennung ca. 1 mg *I*, 2 mg *II*, 2 mg *III* und 2 mg *IV*. Der Extrakt aus 0.84 kg *oberirdischen Teilen* lieferte nach Auftrennung eine Spur *XIV* sowie anschließend nach Acetylierung der sehr polaren übrigen Substanzen, erneuter chromatographischer Auftrennung und säurekatalysierter Umesterung in Methanol mit *p*-Toluolsulfonsäure ca. 3 mg *XX*, 15 mg *XIX*, 1 mg *XXII* und 1 mg *XXIII*; *XXIII* war dünn-schichtchromatographisch identisch mit authent. Material⁷⁾.

Tridecatetrain-(4.6.8.10)-en-(2)-triol-(1.12.13)-triacetat (XVIII): Gelbliches Öl, λ_{\max} 374, 347, 323, 304, 269, 254, 239 m μ . IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2150, 2180; $-\text{OAc}$ 1760, 1240, 1220; *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$ 953/cm. Die katalyt. Hydrierung in Äther unter Zusatz von 1% Eisessig mit Pd/BaSO₄ lieferte *n-Tridecan-triol-(1.12.13)-triacetat*. NMR-Spektrum: $-\text{OCOCH}_3$ s 8.01 τ (6) und s 8.04 τ (3); $-\text{[CH}_2\text{]}_{10}-$ m 8.7 τ (20); $-\text{CH}_2\text{O}$ t 6.00 τ (2) ($J = 6.4$ Hz); $-\text{CH(OAc)}$ dd 4.93 τ (1) ($J = 6.2$ und 3.3 Hz); $-\text{CH}_2\text{OAc}$ dd 6.10 τ (1) ($J = 6.2$ und 12 Hz) und dd 5.80 τ ($J = 3.3$ und 12 Hz).

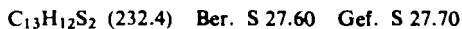
Durch 5stdg. Erhitzen von 5 mg *XVIII* in 5 ccm Methanol mit 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure erhielt man das instabile *Triol XIX*, das aus Äther/Petroläther kristallisierte und, ohne zu schmelzen, oberhalb von 100° polymerisiert. λ_{\max} 375, 348, 324, 303, 268.5, 256.5, 240, 230.5 m μ ($\epsilon = 6600, 10700, 9200, 5700, 130500, 92800, 83000, 65500$).

Tridecatetrain-(3.5.7.9)-en-(11)-diol-(1.2)-diacetat (XXI): Blaßgelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 61°, λ_{\max} 374.5, 348, 324, 303.5, 268.5, 256, 239, 230 m μ ($\epsilon = 6400, 10500, 9100, 5700, 127000, 92000, 81000, 64500$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2155, 2185; $-\text{OAc}$ 1760, 1235, 1215; *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$ 950/cm.

Durch Umesterung erhielt man das *freie Diol XX*.

Tridecatiin-(4.6.8)-dien-(2.10)-triol-(1.12.13) (XXII): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, die oberhalb von 100° polymerisieren. λ_{\max} 354, 328.5, 308, 289, 269, 255, 246, 235 m μ ($\epsilon = 13800, 19800, 15700, 9400, 51000, 57500, 54200, 39500$); IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3640; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2150, 2180; *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$ 955/cm.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Bidens connatus Mühlenbg.: 2.5 kg *oberirdische Teile* ergaben einen Extrakt, der nach sorgfältiger chromatographischer Auftrennung ca. 5 mg *I* und 40 mg *X* ergab. Anschließend an *X* eluierte man ca. 45 mg *XVII*: blaßgelbe Kristalle aus Petroläther. Schmp. 46.5–47°, λ_{\max} 366, 262, 254 m μ ($\epsilon = 29100, 10000, 9700$); IR-Spektrum: *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$ 954; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 976, 897/cm.



Die *Wurzeln* ergaben *I*, *II* und *III*.