

Ferdinand Bohlmann und Hans Bornowski

Polyacetylenverbindungen, XCVIII¹⁾

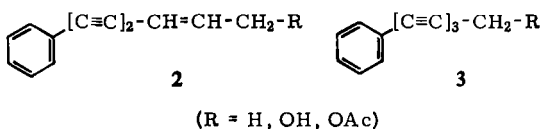
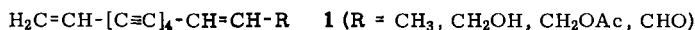
Über phenolisch substituierte natürliche Acetylenverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 20. September 1965)

Aus *Coreopsis tinctoria* Nutt. lassen sich neben bereits bekannten Verbindungen zwei Phenol-derivate isolieren, deren Strukturen biogenetisch interessant sind.

Die bisherigen Untersuchungen über die Inhaltsstoffe von *Coreopsis*-Arten haben ergeben, daß neben dem stets vorhandenen En-tetrain-en **1** mit seinen Sauerstoffderivaten und wasserstoffreicheren Abkömmlingen häufig phenylsubstituierte Acetylenverbindungen vom Typ **2** und **3** zu finden sind²⁾.



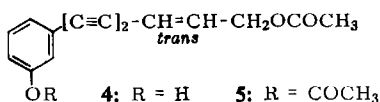
Bei der Untersuchung der Inhaltsstoffe von *Coreopsis tinctoria* Nutt.-Varietäten isoliert man ebenfalls **1** (R = CH₃) und **2** (R = OH und OAc), daneben jedoch zwei weitere Substanzen, die jeweils etwas polarer sind als **2** (R = OH und OAc), während die UV-Spektren praktisch mit denen von **2** übereinstimmen. Nach sorgfältiger chromatographischer Reinigung erhält man die unpolare Verbindung kristallisiert. Die Elementaranalyse gibt auf C₁₇H₁₄O₄ stimmende Werte und das IR-Spektrum läßt die Anwesenheit von zwei *O*-Acetyl-Gruppen vermuten (1783 und 1760/cm); außerdem erkennt man eine —C≡C-Bande (2230/cm) und die Deformationsschwingung einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung (950/cm). Das NMR-Spektrum zeigt zwei Methylsingulets (7.78 und 7.98 τ), die den vermuteten Acetylgruppen zuzuordnen sind. Außerdem erkennt man die Gruppierung *trans*-C≡C—CH=CH—CH₂OAc [dt 4.22 τ (*J* = 16 und 1.3) (1); dt 3.71 τ (*J* = 16 und 5.5) (1) und dd 5.43 τ (*J* = 5.5 und 1.3) (2)]. Schließlich sind dem Multiplett, das bei 2.89 τ zentriert ist, offenbar vier aromatische Protonen zuzuordnen. Daraus ergibt sich, daß in der Substanz ein Derivat von **2** (R = OAc) vorliegen muß, das eine zusätzliche Acetoxy-Gruppe am aromatischen Ring trägt. Da das UV-Spektrum der neuen Substanz praktisch dem

¹⁾ XCVII. Mitteil.: F. Bohlmann und R. Jente, Chem. Ber. **99**, 995 (1966).

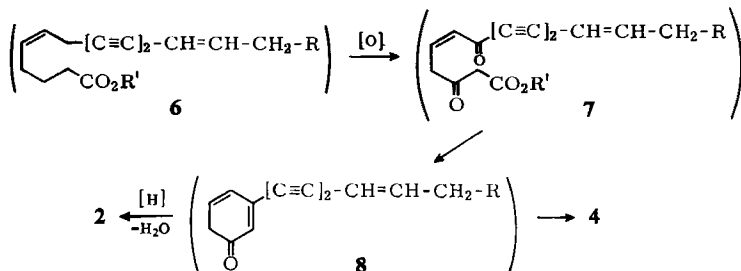
²⁾ J. S. Sørensen und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. **8**, 1741 (1954); **12**, 756, 765 (1958).

von **2** ($R = \text{OAc}$) entspricht, ist eine *meta*-Substitution am wahrscheinlichsten, da eine *o*- oder *p*-Acetoxy-Gruppe zweifellos eine stärkere Veränderung des Spektrums hervorrufen würde. Durch Abbau haben wir diese Annahme gesichert. Nach Hydrierung der Seitenkette, Verseifung zum Diol und Methylierung der phenolischen OH-Gruppe erhält man durch Oxydation mit alkalischem Permanganat *m*-Methoxybenzoesäure, die als Methylester gaschromatographisch und durch IR-Spektrenvergleich identifiziert wurde.

Die polarere Verbindung konnte nicht rein erhalten werden. Das IR-Spektrum zeigt jedoch, daß offenbar hier die phenolische OH-Gruppe frei vorliegt (es fehlt 1783/cm). Nach Acetylierung erhält man eine mit dem oben beschriebenen Diacetat identische Verbindung. Demnach müssen den beiden Naturstoffen die Strukturen **4** und **5** zukommen.



Die Isolierung dieser Verbindungen ist von Interesse im Zusammenhang mit der Biogenese der phenylsubstituierten Polyine. Wenn man das folgende Schema annimmt, könnte man zwanglos die Bildung von Verbindungen vom Typ **2** und **4** deuten:



Verbindungen mit der ungesättigten Kette vom Typ **6** haben wir schon häufiger isoliert³⁾. Eine Allyl- und β -Oxydation zu **7** sowie innermolekulare Aldolkondensation und Decarboxylierung gäbe **8** bzw. **4**, und durch Hydrierung und Wasserabspaltung könnte **2** gebildet werden. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die Pflanze tatsächlich derartige Wege benutzt.

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

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9 und das NMR-Spektrum in CCl_4 im Varian A 60 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Für die Chromatographien benutzte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II). Fräulein C. Zdero danken wir für ihre geschickte Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

³⁾ F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **99**, 590 (1966); F. Bohlmann, H. Mönch und U. Niedballa, ebenda **99**, 586 (1966); F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **98**, 872 (1965).

Isolierung der Polyine aus Coreopsis tinctoria cv. tetra Goldteppich: 1.2 kg zerkleinerte, frische Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) und chromatographierte den Eindampfrückstand. Mit Petroläther eluierte man ca. 25 mg *Tridecadien-(1.11)-tetraen-(3.5.7.9)*⁴⁾, mit Petroläther/Äther (20:1) ca. 20 mg **2** (R = OAc) und mit Petroläther/Äther (10:1) ca. 40 mg **5**.

Die Fraktionen mit Petroläther/Äther (1:1) ergaben ca. 20 mg nicht völlig reines **4**:

UV: $\lambda_{\max} = 317, 298, 280, 264, 252 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12300, 14100, 10000, 7000, 20300$).

IR: —OH 3620; —C≡C— 2230; —OAc 1750, 1230/cm.

Das unreine **4** erwärmte man 1 Stde. in 3 ccm Acetanhydrid und erhielt nach Chromatographie farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 89—90°, die mit **5** identisch waren.

200 g oberirdische Teile enthielten 10 mg *Tridecatetraen-(1.3.5.11)-diin-(7.9)* und Spuren von *1-Acetoxy-tridecatetraen-(2.8.10.12)-diin-(4.6)*, *1-Acetoxy-tridecatrien-(2.10.12)-triin-(4.6.8)* sowie **2** (R = OAc).

7-[m-Acetoxy-phenyl]-heptaen-(2)-diin-(4.6)-ol-(1)-acetat (5): Farblose Nadeln aus Äther/Petroläther, Schmp. 89—90°.

UV: $\lambda_{\max} = 319, 298, 280, 264, 252, 239, 229, 210 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 20500, 25700, 18700, 12500, 32200, 33900, 33300, 45000$).

IR: —C≡C— 2230; PhOAc 1783; —CH₂OAc 1760, 1230; *trans*—CH=CH— 1610, 950/cm.

C₁₇H₁₄O₄ (282.3) Ber. C 72.32 H 5.00 Gef. C 72.14 H 5.06

Abbau von 5: 20 mg **5** in 5 ccm Methanol hydrierte man mit 50 mg Lindlar-Katalysator. Nach Abfiltrieren des Katalysators erwärmte man unter Zusatz von 2 ccm 2*n* KOH 5 Min. auf 50°, versetzte mit Wasser, nahm in Äther auf, löste den Eindampfrückstand in 2*n* NaOH und schüttelte 15 Min. mit 0.1 ccm *Dimethylsulfat*. Anschließend versetzte man mit 1 ccm 20-proz. Ammoniak und nahm den gebildeten Äther nach Zugabe von Wasser in Äther auf. Den Eindampfrückstand löste man in 1 ccm Pyridin, versetzte mit 0.5 ccm 2*n* KOH und portionsweise mit 100 mg *Kaliumpermanganat* und erwärmte 30 Min. auf 60°. Nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure nahm man in Äther auf, versetzte die eingengte Lösung (2 ccm) mit 2 ccm 1*n* äther. *Diazomethan*-Lösung, dampfte nach 5 Min. ein und destillierte den Rückstand im Kugelrohr, Sdp._{0.01} 60—70°, Ausb. 5 mg, gaschromatographisch identisch mit *m-Methoxy-benzoesäure-methylester* (Perkin-Elmer F 7, 30-proz. Carbowachs, 20 M-Säule, Wasserstoff als Trägergas, Temp. 160°). Auch das IR-Spektrum war von dem des authent. Esters nicht zu unterscheiden.

Polyine aus Coreopsis tinctoria var. purpurea: 1.5 kg Wurzeln enthielten ca. 30 mg **1** (R = CH₃), 10 mg *Tridecatetraen-(1.3.5.11)-diin-(7.9)*, 4 mg **1** (R = CH₂OAc), 5 mg **1** (R = CHO), 2 mg **2** (R = OAc), 1 mg **1** (R = CH₂OH), 2 mg **2** (R = OH) und 10 mg **4**.

4.2 kg frische oberirdische Teile enthielten ca. 150 mg *Tridecatetraen-(1.3.5.11)-diin-(7.9)* und 5 mg **2** (R = OAc).

Polyine aus Coreopsis tinctoria cv. Radiata Nana: 900 g Wurzeln enthielten 10 mg **1** (R = CH₃), 3 mg *Tridecatetraen-(1.3.5.11)-diin-(7.9)*, 2 mg **1** (R = CH₂OAc), 5 mg **2** (R = OAc), 2 mg **1** (R = CH₂OH) und 1 mg **2** (R = OH).

3.7 kg oberirdische Teile enthielten 50 mg **1** (R = CH₃), 50 mg *Tridecatetraen-(1.3.5.11)-diin-(7.9)*, 50 mg *Tridecatrien-(1.3.11)-triin-(5.7.9)*, 20 mg **2** (R = OAc) und 5 mg *Tridecatrien-(2.10.12)-triin-(4.6.8)-ol-(1)*.

⁴⁾ Die Mengenangaben beziehen sich stets auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte.