

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 157¹⁾

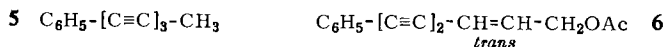
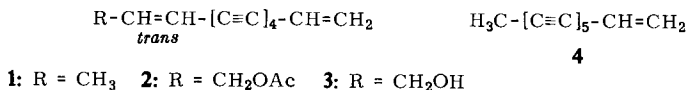
Über die Inhaltsstoffe von *Coreopsis nuecensis* A. Heller

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 19. April 1968)

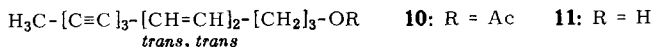
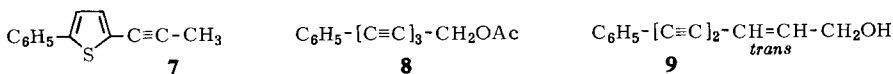
Die Untersuchung der Inhaltsstoffe einer weiteren *Coreopsis*-Art ergibt neben bereits bekannten Acetylenverbindungen ein neues Thiophen-Derivat (**12**), dessen Struktur durch seine physikalischen Daten sowie durch Synthese sichergestellt wird. Daneben konnten einige neuartige Eugenol- (**18**, **21**) und Coniferylalkohol-Derivate (**29**, **40**) isoliert und aufgeklärt werden. Für die beiden Hauptverbindungen (**18**, **29**) werden Synthesen beschrieben.

In der Gattung *Coreopsis*, die zum Tribus *Heliantheae* gehört, sind vor allem Enttetrain-ene weit verbreitet. Auch *Coreopsis nuecensis* enthält derartige Verbindungen (**1**, **2** und **3**). Nach sorgfältiger Auftrennung des Wurzelextraktes isoliert man die folgenden Acetylenverbindungen:



Daneben findet man mehrere Diester, über deren Struktur am Schluß dieser Arbeit berichtet wird.

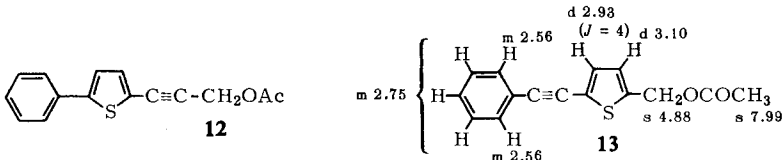
Die oberirdischen Teile enthalten die bereits bekannten Acetylenverbindungen **5** und **7–11**:



Schwer trennbar von **8** findet man jedoch noch eine kleine Menge eines weiteren Acetats, von dem 1 mg kristallisiert erhalten werden konnte. Massenspektroskopisch ermittelt man die Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$, so daß das Vorliegen eines Thiophenderivates wahrscheinlich ist. Das uncharakteristische UV-Spektrum mit einem Maximum bei 312μ gibt zunächst keine weiteren Anhaltspunkte, während das IR-Spektrum eindeutig auf ein *O*-Acetat (1750 , $1225/\text{cm}$) sowie auf eine Dreifach-

¹⁾ 156. Mitteil.: F. Bohlmann, C. Zdero und U. Niedballa, Chem. Ber. 101, 2987 (1968).

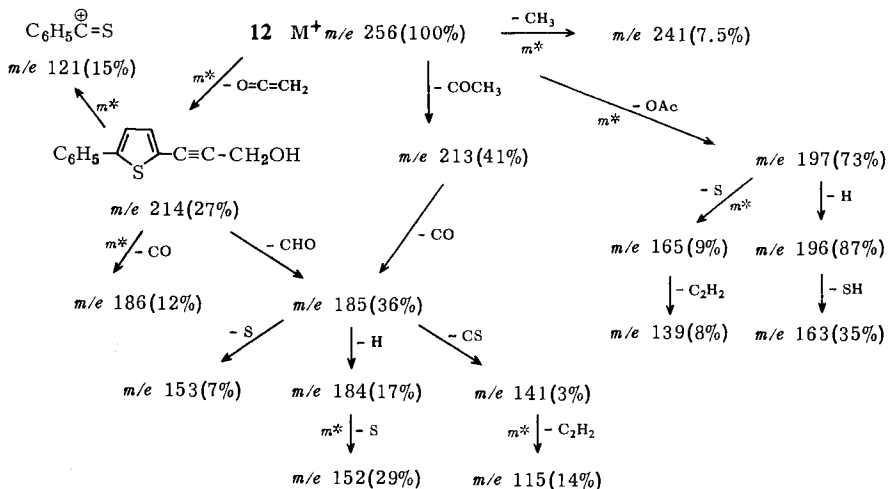
bindung (2235/cm) schließen läßt. Nach dem NMR-Spektrum muß ein monosubstituiertes Phenylderivat vorliegen [$m \tau$ 2.48 (2) und m 2.72 (3)]. Weiterhin läßt ein AB-Quartett bei τ 2.88 (2) ($J = 4$ Hz) auf β -Thiophenprotonen und Singulets bei τ 5.16 (2) und 7.94 (3) auf eine $-\text{CH}_2\text{OAc}$ -Gruppe schließen. Zusammen mit der Summenformel kommen somit nur die Strukturen **12** und **13** für das Acetat in Frage:



Einen Aldehyd mit einer **13** entsprechenden Struktur haben wir schon früher aus *Coreopsis grandiflora* Hogg. isoliert²⁾. Durch Reduktion des Aldehyds und Acetylierung erhält man **13**, dessen NMR-Spektrum jedoch deutlich verschieden von dem des hier diskutierten Acetats ist.

Vor allem unterscheiden sich die beiden Spektren durch die Lage des CH_2 -Singulets, das im Spektrum von **13** gegenüber τ 5.16 bei 4.88 liegt. Demnach dürfte dem neuen Acetat die Struktur **12** zukommen. Damit lassen sich die Unterschiede in den NMR-Spektren erklären. Das CH_2 -Signal wird in **13** durch den Thiophen-Rest stärker zu tieferem Feld verschoben als bei **12** durch die Acetylen-Gruppe. Weiterhin werden die β -Thiophenprotonen unterschiedlich beeinflusst: während Phenyl- und Acetylen-Rest praktisch gleich wirken, wird das zur CH_2 -Gruppe *o*-ständige Proton abgeschirmt.

Die UV-Spektren von **12** und **13** unterscheiden sich in der Lage des Maximums, **12** absorbiert erwartungsgemäß etwas längerwellig als **13**. Interessant sind auch die Unterschiede in den Massenspektren. Während bei **13** der Übergang zum Thiopyrylium-Kation das Bild selbst bei 15 eV beherrscht, erfolgt bei **12** eine sehr viel stärkere Fragmentierung (s. Tabelle). Folgendes Hauptfragmentierungsschema läßt sich für **12** zwanglos formulieren:

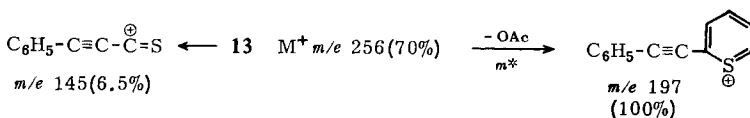


²⁾ F. Bohlmann, M. Wotschokowsky und E. Berger, Chem. Ber. **100**, 2518 (1967).

Fragmente der Massenspektren der untersuchten Thiophenderivate

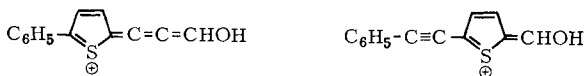
<i>m/e</i>		12		13		17 70 eV	13 (OH statt OAc) 70 eV
		70 eV	10 eV	70 eV	15 eV		
256	M ⁺	100	100	70	100	—	
241	—CH ₃	7.5	3.8	—	—	—	
214	—OC=CH ₂	27	10	4.4	4.3	M ⁺	100
213	—COCH ₃	41	14	2.7	—	—H	18
197	—OCOCH ₃	73	3.3	100	78	—OH	15
196	—HO ₂ CCH ₃	87	12	19	16	—H ₂ O	—
186	214—CO	12	—	1	—	—CO	12
185	—H	36	2.3	6.2	5	—CHO	23
184	—H	17	—	8.8	—	—H	17
181	214—SH	—	—	2.2	1.9	—SH	11
165	197—S	9	—	3.3	—	197—S	2
163	196—SH	35	—	2.1	—	196—SH	3
160	—	—	—	—	—	186—C ₂ H ₂	24
153	185—S	7	—	3.8	—	185—S	5
152	185—SH	29	—	23	—	185—SH	15
145	PhC≡C ⁺ =S	—	—	6.5	—	PhC≡C ⁺ =S	10
141	185—CS	3	—	1.8	—	185—CS	3.8
139	165—C ₂ H ₂	8	—	13.5	—	165—C ₂ H ₂	5
126	152—C ₂ H ₂	—	—	5.1	—	152—C ₂ H ₂	1
121	PhC ⁺ =S	15	—	—	—	PhC ⁺ =S	11
115	141—C ₂ H ₂	14	—	3.3	—	141—C ₂ H ₂	10
77	Ph ⁺	15	—	2.9	—	Ph ⁺	7.5
51	C ₄ H ₃ ⁺	16	—	3.5	—	C ₄ H ₃ ⁺	6.3
43	CH ₃ CO ⁺	61	—	23	—	—	—

Im wesentlichen ist das Schema bei 13 ähnlich, jedoch sind quantitativ starke Unterschiede zu erkennen (vgl. Tab.):

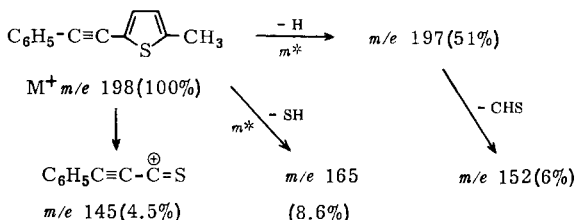


Wirklich charakteristisch sind jedoch nur die Spaltstücke *m/e* 121 bzw. *m/e* 145.

Die Massenspektren der entsprechenden Alkohole zeigen entsprechende Unterschiede (s. Tab.). Lediglich die Abspaltung eines Protons vom Molekül-Ion tritt hier besonders in den Vordergrund, wobei sich zweifellos die folgenden Fragmente bilden:

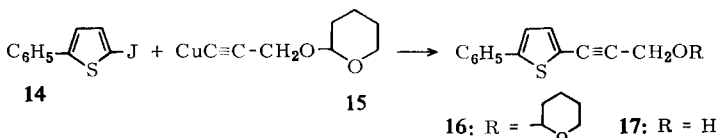


Bei den Acetaten ist der M-1-Peak nur sehr schwach zu beobachten (0.5 bzw. 0.25%), während er bei der entsprechenden Methylverbindung erwartungsgemäß wiederum sehr stark auftritt:



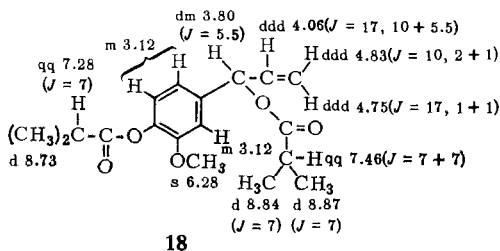
Auffällig ist, daß die typischen Thiophen-Fragmentierungen nur sehr schwach in Erscheinung treten, was jedoch auch für zahlreiche andere Thiophenacetylenverbindungen gilt, die wir untersucht haben.

Zur endgültigen Sicherung der Struktur **12** haben wir das Acetat synthetisch dargestellt. Ausgehend von 5-Jod-2-phenyl-thiophen (**14**) erhält man mit dem Kupferacetylid **15** das Thiophenderivat **16**, das nach Hydrolyse zu **17** und Acetylierung ein Acetat liefert, das in allen Eigenschaften mit denen des Naturstoffes identisch ist.



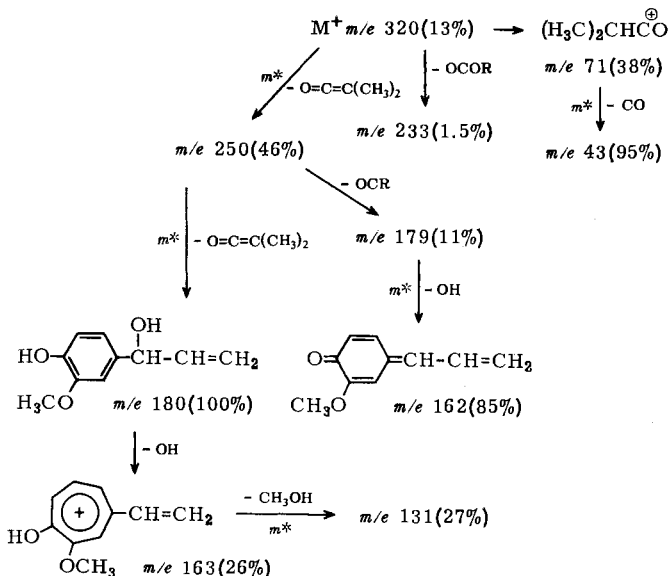
12 entsteht biogenetisch wahrscheinlich aus **7**, das seinerseits aus **5** gebildet wird.

Die oben erwähnten Diester sind im Hochvakuum destillierbare Öle, die nur schwer völlig trennbar sind. Die niedriger siedenden Anteile bilden die Hauptmenge. Nach dünn-schichtchromatographischer Reinigung erhält man weitgehend einheitlich einen Diester mit der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$, die massenspektroskopisch ermittelt wird. Das NMR-Spektrum der optisch aktiven Verbindung zeigt, daß es sich um einen trisubstituierten Aromaten handeln muß [schmales Multiplett bei τ 3.12 (3)]. Außerdem erkennt man eine Vinylgruppe [ddd τ 4.06 (1) ($J = 17, 10 + 5.5$ Hz), ddd 4.75 (1) ($J = 17, 1 + 1$), ddd 4.83 (1) ($J = 10, 2 + 1$)] sowie eine OCH_3 -Gruppe [s τ 6.28 (3)] und vier Methylgruppen [d τ 8.73 (6) ($J = 7$), d 8.84 (3) ($J = 7$) und d 8.87 (3) ($J = 7$)]. Zwei in Quartetts aufgespaltene Quartetts [qq τ 7.28 (1) und 7.46 (1)] sind gut vereinbar mit dem Vorhandensein von zwei verschiedenen Isobuttersäureestern, und ein verbreitertes Dublett bei τ 3.80 (1) ($J = 5.5$ Hz) deutet auf einen Wasserstoff, dessen Absorption durch einen Phenyl-, einen Vinyl-Rest sowie eine Acyloxygruppe zu tieferem Feld verschoben wird. Es ist daher naheliegend, für den Diester die Struktur des Eugenol-Derivates **18** anzunehmen:

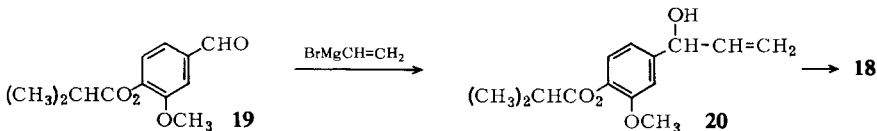


Die Zuordnung der Signale des Isobutyryl-Restes ergibt sich durch Vergleich mit denen von **19**. Die unterschiedliche Lage der Methyl dubletts des Esterrestes in der Seitenkette ist offenbar auf eine eingeschränkte freie Drehbarkeit zurückzuführen.

Das Massenspektrum läßt sich gut mit der Struktur **18** vereinbaren:

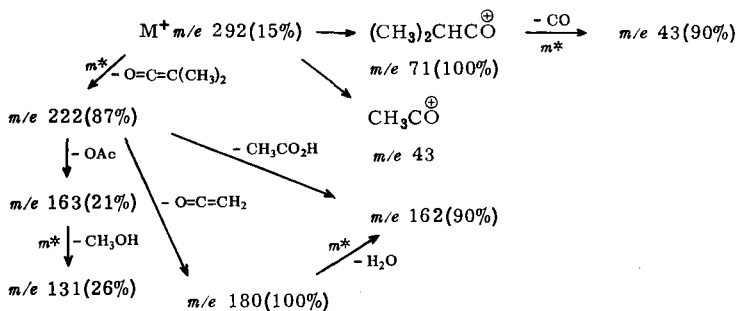
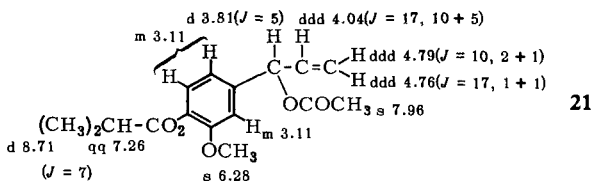


Nicht eindeutig geklärt ist jedoch die Stellung der Substituenten am Benzolring. Wir haben daher racemisches **18** synthetisch dargestellt. Ausgehend vom Vanillinisobutyrat (**19**) erhält man mit Vinylmagnesiumbromid das Carbinol **20**, das mit Isobutyrylchlorid **18** liefert. IR- und NMR-Spektren des Syntheseproduktes stimmen völlig mit denen des Naturstoffs überein.

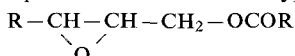


Neben **18** isoliert man bei seiner Reinigung eine kleine Menge eines weiteren, nicht völlig rein erhaltenen Diesters, dem nach NMR- und Massenspektrum die Struktur **21** zukommen muß.

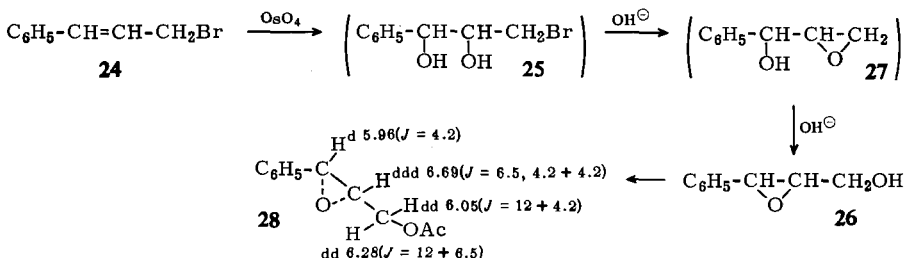
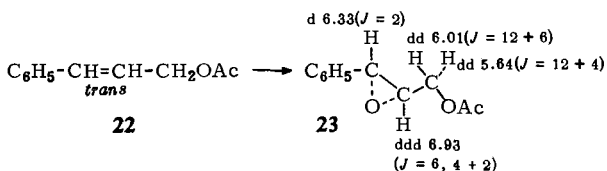
Die bei der Destillation erhaltenen höhersiedenden Anteile ergeben nach Dünnschichtchromatographie zwei weitere Diester mit den Summenformeln $C_{18}H_{24}O_6$ und $C_{19}H_{26}O_6$. Nach dem NMR-Spektrum der ersten Verbindung handelt es sich wiederum um ein Di-isobutyrat. Gegenüber **18** fehlt jedoch die Vinylgruppe. Dafür beobachtet man im NMR-Spektrum komplizierte Signale bei τ 6.00 (3) und 6.7 (1).



Nicht zu beobachten ist ein Signal für das Proton, das im Spektrum von **18** als dm bei τ 3.80 (1) erscheint. Das NMR-Signal bei τ 6.7 ist als ein zweimal in Dubletts aufgespaltenes Dublett interpretierbar ($J = 6.5, 4.2$ und 4.2 Hz), während das Signal bei τ 6 überraschend klar als Überlagerung von zwei Doppeldubletts und eines Dubletts [dd τ 6.00 (1) ($J = 12 + 4.2$), dd 6.16 (1) ($J = 12 + 6.5$) und d 5.99 (1) ($J = 4.2$)] auflösbar ist, obwohl es kein Spektrum 1. Ordnung ist. Damit vereinbar wäre evtl. die Struktur einer Epoxid-Seitenkette vom Typ:

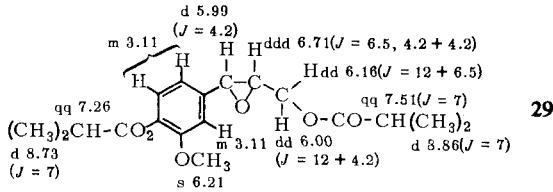


Als Modelle haben wir daher die beiden Epoxide **23**³⁾ und **28** dargestellt. Die NMR-Daten des *cis*-Epoxids **28** sind gut vereinbar mit denen des Naturstoffs:

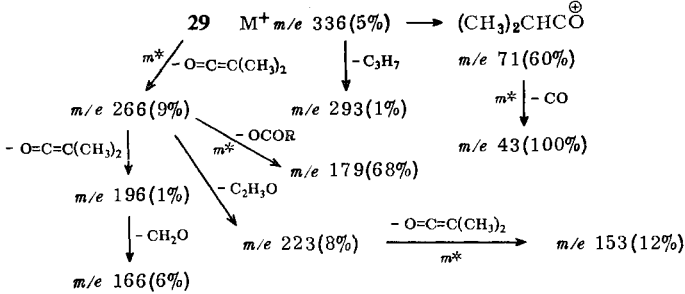


³⁾ E. Jahn und H. Hibbert, *Canad. J. Res.* **8**, 199 (1933); *C. A.* **27**, 2945 (1933).

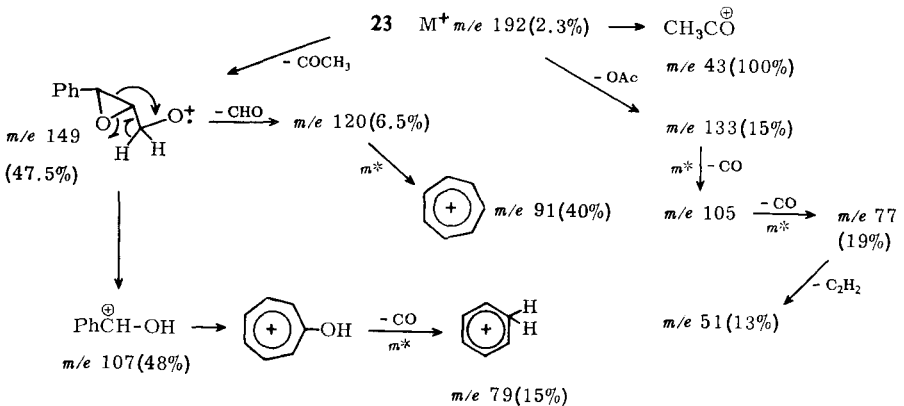
Demnach dürfte dem Naturstoff die Struktur **29** zuzuordnen sein,



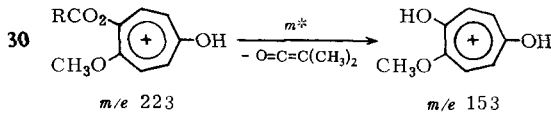
womit auch das Massenspektrum gut vereinbar ist:



Der zu m/e 266 \rightarrow m/e 223 analoge Übergang ist auch im Massenspektrum von **23** zu beobachten. Er lässt sich hier wie folgt deuten:

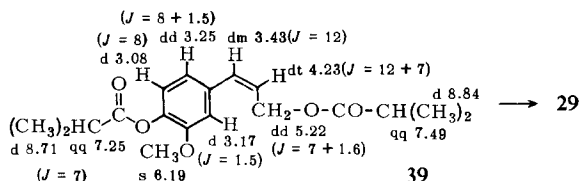
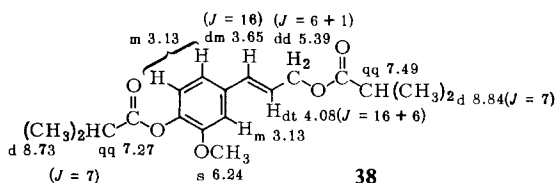
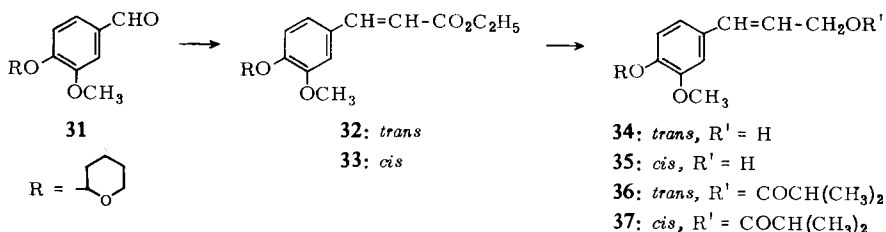


Demnach dürfte dem Fragment m/e 223 ($C_{12}H_{15}O_4$) im Spektrum von **29** wahrscheinlich die Struktur **30** zukommen.

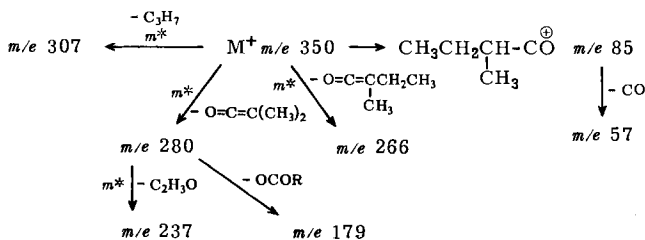
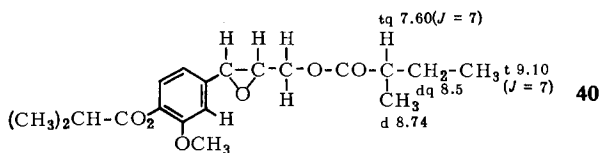


Durch Synthese von **29** haben wir die Struktur des Epoxids endgültig sichergestellt. Ausgehend von Vanillin-tetrahydropyranyläther (**31**) erhält man durch Wittig-Reaktion ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Ester **32** und **33**, das ohne Trennung mit Lithiumalanat reduziert und anschließend mit Isobutyrylchlorid verestert wird. Nach

Hydrolyse des Tetrahydropyranyläthers und erneuter Veresterung mit Isobutyrylchlorid haben wir das *cis,trans*-Gemisch **38/39** durch Chromatographie partiell getrennt. Das weniger polare *cis*-Isomere **39** liefert mit Perbenzoesäure das racemische Epoxid **29**, dessen IR- und NMR-Spektrum völlig mit denen des Naturstoffs übereinstimmen.



Dem zweiten höhersiedenden, nicht völlig rein erhaltenen Diester mit der Summenformel $C_{19}H_{26}O_6$ muß nach dem NMR- und Massenspektrum die Struktur **40** zukommen:



Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *ERP-Sondervermögen* danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Mittel zur Beschaffung des Massenspektrometers.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Alle wesentlichen Fragmente wurden durch Hochauflösung bestimmt⁴⁾. Für die Säulenchromatographie verwandte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie SiO_2 HF 254. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. *U. Faass*, sie wurden mit dem F. u. M. C,H,N-Microanalyzer ausgeführt. Die Mengenangaben der isolierten Substanzen beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Die bereits bekannten Verbindungen wurden durch Vergleich der UV- und IR-Spektren identifiziert.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Coreopsis nuecensis A. Heller: 300 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (Ä/PÄ) (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al_2O_3 . Petroläther eluierte 0.1 mg **4**⁵⁾, 15 mg **1**⁵⁾ und 1 mg **5**⁵⁾. Mit 5% Ätherzusatz eluierte man 15 mg **6**³⁾ und 2 mg **2**³⁾. Die mit 10 bis 25% Ätherzusatz erhaltenen Fraktionen ergaben nach Dünnschichtchromatographie (Ä/PÄ 1 : 3) 200 mg **18** und 20 mg **21**, 30 mg **29** und 10 mg **40**. Mit Ä/PÄ (1 : 1) erhielt man 5 mg **3**⁵⁾.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den oberirdischen Teilen: 1.17 kg frisch zerkleinerte Teile extrahierte man mit Ä/PÄ (1 : 2) und chromatographierte den Extrakt an 100 g Al_2O_3 . Mit Petroläther eluierte man 25 mg **5**⁵⁾ und 2 mg **7**⁵⁾. Die mit 5% Ätherzusatz erhaltene Fraktion ergab nach Dünnschichtchromatographie (Ä/PÄ 1 : 10) 2 mg **8**⁵⁾, 2 mg **12** und 2 mg **11**³⁾. Mit 10% Ätherzusatz erhielt man 50 mg **10**⁵⁾ und mit Ä/PÄ (1 : 1) 6 mg **9**⁵⁾ und 100 mg **11**⁵⁾.

5-[3-Acetoxy-propin-(1)-yl]-2-phenyl-thiophen (12): Farblose Kristalle aus PÄ, Schmp. 85—87°.

UV: λ_{max} 312 m μ ($\epsilon = 26500$).

IR: —C \equiv C— 2235, —OAc 1750, 1225, —Ph 1600; Thiophenring 1500/cm.

M⁺ m/e 256.056 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ 256.056).

Synthese von 12: 1.4 g 5-Jod-2-phenyl-thiophen (**14**)⁶⁾ und 1.5 g des Kupfersalzes von Propargylalkohol-[tetrahydropyranyl-(2)-äther] (**15**) erhitzte man in 50 ccm absol. Pyridin unter N_2 3 Stdn. auf 120°. Nach dem Erkalten versetzte man mit Wasser, nahm in Äther auf und entfernte das Pyridin durch Waschen mit Wasser. Den Eindampfrückstand filtrierte man, in Ä/PÄ (1 : 10) gelöst, über 20 g Al_2O_3 , erwärmte das Eluat in 20 ccm Methanol/Dioxan (1 : 1) mit 5 ccm 2n H_2SO_4 15 Min. auf 60°, nahm das Reaktionsprodukt (**16**) in Äther auf und chromatographierte an 50 g Al_2O_3 . Mit Ä/PÄ (1 : 1) eluierte man 5-[3-Hydroxy-propin-(1)-yl]-2-phenyl-thiophen (**17**), gelbliche Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 95°, Ausb. 60%.

⁴⁾ Wir danken Herrn Dipl.-Ing. *H. Bethke* für die Ausführung der Messungen.

⁵⁾ *F. Bohlmann*, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 65 (1966); Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **25**, 1 (1967).

⁶⁾ *A. Chrzaszczewska*, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **5**, 70 (1926), C. **1926** II 2905.

UV: λ_{\max} 310, 316 m μ . ($\epsilon = 26\,200, 26\,200$).

IR: --OH 3610; $\text{--C}\equiv\text{C--}$ 2220; Ph— 1600; Thiophenring 1500/cm.

NMR (CDCl₃): *o*-Phenyl-H m τ 2.45 (2); *m*- und *p*-Phenyl-H m 2.7 (3); Thiophen-H ABq 2.86 (2) ($J = 4$ Hz); $\text{--CH}_2\text{OH}$ d 5.49 (2) ($J = 4.5$), t (breit) 7.67 (1) ($J = 4.5$).

C₁₃H₁₀OS (214.3) Ber. C 72.87 H 4.71 Gef. C 73.21 H 4.69

200 mg **17** erwärmte man in 5 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. auf 80°. Anschließend wurde das überschüss. Anhydrid i. Vak. abgezogen und der Rückstand an 20 g Al₂O₃ chromatographiert. Mit Ä/PÄ (1 : 10) eluierte man das *Acetat* **12**. Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 87°.

UV: λ_{\max} 313 m μ . ($\epsilon = 27\,000$).

IR- und NMR-Spektren übereinstimmend mit denen des Naturstoffs.

C₁₅H₁₂O₂S (256.3) Ber. C 70.29 H 4.73 Gef. C 70.34 H 4.97

5-Acetoxy-methyl-2-phenyläthynyl-thiophen (**13**): 50 mg *5-Hydroxy-methyl-2-phenyläthynyl-thiophen*²⁾ erwärmte man 1 Stde. mit 2 ccm *Acetanhydrid* auf 80°. Das Reaktionsprodukt chromatographierte man an 10 g Al₂O₃ und eluierte mit Ä/PÄ (1 : 10) das *Acetat* **13**. Farblose Kristalle, Schmp. 54° (aus Petroläther).

IR: --OAc 1750, 1230; $\text{--C}\equiv\text{C--}$ 2230 (schwach); Ph— 1600; Thiophenring 1510/cm.

C₁₅H₁₂O₂S (256.3) Ber. C 70.29 H 4.73 Gef. C 70.31 H 4.92

l'-Isobutyryloxy-eugenol-isobutyryl (**18**): Farbloses Öl, Sdp._{0.005} 130°.

UV: λ_{\max} 279.5, 273.5 m μ . ($\epsilon = 2700, 2900$).

IR: PhOCOR 1763, 1610; RCO₂R 1740; --CH=CH_2 1645, 990, 935/cm.

$$[\alpha]_{25}^{\lambda} \begin{array}{ccc} 578 & 546 & 436 \text{ m}\mu \\ -49.3 & -57 & -102^{\circ} \end{array} \quad (c = 4.1 \text{ in Äther})$$

M⁺ *m/e* 320.163 (ber. für C₁₈H₂₄O₅ 320.162).

Synthese von 18: 1.5 g *Vanillin* wurden in 5 ccm absol. Benzol und 1 ccm *Pyridin* 1 Stde. mit 1.2 ccm *Isobutyrylchlorid* zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzen mit Wasser nahm man in Äther auf, wusch neutral und chromatographierte den Eindampfrückstand. Mit Ä/PÄ (1 : 10) eluierte man *Vanillin-isobutyryl* (**19**), Ausb. 95%.

NMR: --CHO s τ 0.20 (1); arom. H m 2.65 (2), d 2.94 (1) ($J = 8.5$ Hz); --OCH_3 s 6.19 (3); $\text{--OCOCH(CH}_3)_2$ qq 7.23 (1) ($J = 7$), d 8.71 (6) ($J = 7$).

1.5 g **19** in 5 ccm absol. THF versetzte man mit einer Lösung von *Vinylmagnesiumbromid* in 5 ccm THF (aus 300 mg Magnesium). Nach 30 Min. zersetzte man mit verd. Schwefelsäure und chromatographierte das Reaktionsprodukt (Ä/PÄ 1 : 3), Ausb. 45% *3-Methoxy-4-isobutyryloxy-1-[1-hydroxy-allyl]-benzol* (**20**).

IR: --OH 3630; --CH=CH_2 3090, 1645, 995, 935; PhOCOR 1763, 1610; PhOCH₃ 1510/cm.

NMR: (H₃C)₂CHCO₂— d τ 8.72 (6) ($J = 7$ Hz), qq 7.26 (1) ($J = 7$); --OCH_3 s 6.27 (3); arom. H m 3.17 (3); --CH(OH)--CH=CH_2 dm 5.00 (1) ($J = 6$), s (br) 7.85 (1), ddd 4.08 (1) ($J = 17, 10 + 6$), ddd 4.75 (1) ($J = 17, 1.5 + 1.5$), ddd 4.91 (1) ($J = 10, 2 + 0.5$).

Massenspektrum: M⁺ *m/e* 250.1212 (18%) (ber. für C₁₄H₁₈O₄ 250.1205), $\text{--O=C=C(CH}_3)_2$ *m/e* 180 (100%); $\text{--COCH(CH}_3)_2$ *m/e* 179 (10%); --OCH--CH=CH_2 *m/e* 194 (16%); 180—OH *m/e* 163 (12%); 180—H₂O *m/e* 162 (8%); (CH₃)₂CHCO *m/e* 71 (37%); 71—CO *m/e* 43 (100%); --CH=CH_2 *m/e* 27 (90%).

1.0 g **20** in 5 ccm absol. Benzol und 0.5 ccm *Pyridin* erhitzte man 2 Stdn. mit 0.8 ccm *Isobutyrylchlorid* zum Sieden. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch Chromatographie (Ä/PÄ 1 : 10) sowie durch Destillation, farbloses Öl, Sdp._{0.005} 130°, Ausb. 60% **18**. IR-, NMR- und Massenspektren übereinstimmend mit denen des Naturstoffs.

C₁₈H₂₄O₅ (320.4) Ber. C 67.48 H 7.55 Gef. C 67.27 H 7.61

l'-Acetoxy-eugenol-isobutyrat (**21**): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl, Sdp._{0.005} 130°. IR: —OAc 1745, 1250; PhOCOR 1765, 1610; —CH=CH₂ 1645, 995, 935/cm.

cis-*l'*-2'-Epoxy-coniferylalkohol-disobutyrat (**29**): Farbloses Öl, Sdp._{0.005} 160

IR: PhOCOR 1765, 1610; —OCOR 1745; PhOCH₃ 1510/cm.

UV: λ_{max} 279, 273 mμ (ε = 2600, 2800).

C₁₈H₂₄O₆ Ber. 336.1573 Gef. 336.1571

[α]₂₅^λ $\frac{578}{-13}$ $\frac{546}{-15}$ $\frac{436}{-28}$ mμ (c = 1.00 in Äther)

Synthese von 29: 4.5 g *Vanillin* in 5 ccm 2.3-Dihydro-4H-pyran erwärmte man mit 0.25 ccm *Phosphoroxchlorid* 30 Min. auf 70°. Das Reaktionsprodukt chromatographierte man an 50 g Al₂O₃ mit Ä/PÄ (1 : 3). Den rohen Aldehyd **31** (4.3 g) in 10 ccm absol. Benzol erwärmte man mit 7 g *Triphenyl-äthoxycarbonylmethylen-phosphoran* in 20 ccm Methanol 3 Stdn. zum Sieden. Den Eindampfrückstand digerierte man mit Äther und filtrierte das Triphenylphosphinoxid ab. Das eingedampfte Filtrat chromatographierte man an Al₂O₃. Mit Ä/PÄ (1 : 3) eluierte man 4.2 g eines Gemisches von **32** und **33**, das ohne weitere Reinigung, in 100 ccm absol. Äther gelöst, bei —10° mit 500 mg LiAlH₄ reduziert wurde. Das rohe Reaktionsprodukt (**34** und **35**) (3.8 g) löste man in 5 ccm absol. Benzol und 2 ccm *Pyridin* und erwärmte 1 Stde. mit 2 ccm *Isobutyrylchlorid*. Das Reaktionsprodukt chromatographierte man an Al₂O₃. Mit PÄ/Ä (1 : 10) eluierte man das Gemisch von **36** und **37** (2.5 g), das, in 25 ccm Dioxan gelöst, mit 8 ccm 2n H₂SO₄ 30 Min. auf 70° erwärmt wurde. Die freien *Phenole* wurden wie oben mit *Isobutyrylchlorid* verestert. Das erhaltene Estergemisch **38/39** (2.1 g) chromatographierte man an Al₂O₃. Mit Ä/PÄ (1 : 20) eluierte man zunächst 90 mg des reinen *cis*-Isomeren **39**. Farbloses Öl, Sdp._{0.05} 150°.

UV: λ_{max} 286, 247, 211 mμ (ε = 3600, 12900, 26700).

IR: PhOCOR 1770; —CO₂R 1740/cm.

C₁₈H₂₄O₅ (320.4) Ber. C 67.48 H 7.55 Gef. C 67.39 H 7.61

Anschließend eluierte man Gemische von **38** und **39** und schließlich reines **38**, farbloses Öl, Sdp._{0.05} 150°.

UV: λ_{max} 294.5, 254.5, 211 mμ (ε = 4900, 16200, 26300).

IR: PhOCOR 1770; —CO₂R 1740; *trans*-CH=CH— 967/cm.

C₁₈H₂₄O₅ (320.4) Ber. C 67.48 H 7.55 Gef. C 67.45 H 7.50

90 mg **39** erwärmte man mit 0.5 mMol *Perbenzoesäure* in 3 ccm Chloroform 2 Stdn. zum Sieden. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch Dünnschichtchromatographie (Ä/PÄ 1 : 3) und erhielt racemisches **29**, farbloses Öl, Sdp._{0.005} 160°, Ausb. 45%. IR- und NMR-Spektren übereinstimmend mit denen des Naturstoffs.

C₁₈H₂₄O₆ (336.4) Ber. C 64.26 H 7.19 Gef. C 63.96 H 7.28

cis-*l'*-2'-Epoxy-3'-O-[2-methyl-buteryl]-4-O-isobutyryl-coniferylalkohol (**40**): Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl, Sdp._{0.005} 160°. IR: PhOCOR 1765; —CO₂R 1740/cm.

M⁺ m/e 350.173 (ber. für C₁₉H₂₆O₆ 350.173).

cis-1'.2'-Epoxy-zimtalkohol-acetat (28): 250 mg *trans-Cinnamylbromid (24)* in 10 ccm absol. Äther und 0.2 ccm absol. Pyridin versetzte man mit 250 mg *Osmiumtetroxid*. Nach 30 Min. wurde der Komplex abgesaugt, in CH_2Cl_2 gelöst und mit 10 ccm 10proz. *Mannitlösung*, 500 mg *KOH* enthaltend, 12 Stdn. bei 20° geschüttelt. Die organische Phase wurde durch Dünnschichtchromatographie (Ä/PÄ 1 : 2) gereinigt und das *Carbinol (26)* in 1 ccm *Pyridin* mit 1 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. auf 80° erwärmt. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch Dünnschichtchromatographie (Ä/PÄ 1 : 10, 4 mal laufen lassen). Farbloses Öl, Ausb. 30%, bezogen auf OsO_4 , $\text{Sdp}_{-0.05} 120^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (192.2) Ber. C 68.74 H 6.29 Gef. C 68.45 H 6.36

[160/68]