

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 176¹⁾

Über die Inhaltsstoffe von *Coreopsis verticillata* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. Februar 1970)

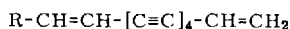
Die Untersuchung der Wurzeln und der oberirdischen Teile von *Coreopsis verticillata* L. ergibt neben bereits bekannten zwei neue Acetylene (6 und 11), die in enger Beziehung zu weit verbreiteten Verbindungen stehen.

Polyacetylenic Compounds, 176¹⁾

Constituents of *Coreopsis verticillata* L.

The examination of the roots and the aerial parts of *Coreopsis verticillata* L. shows the presence of already known compounds and two new acetylenes (6 and 11), which are closely related to commonly occurring compounds.

Bereits vor längerer Zeit haben Sørensen und Sørensen²⁾ eine kleine Menge der mehrjährigen *Coreopsis verticillata* L. untersucht. Neben dem weit verbreiteten Tetraïn 1²⁾ konnten die Autoren nur Cosmen isolieren. Eine erneute Untersuchung dieser Art erschien daher notwendig. Die Wurzeln enthalten neben 1 auch das Acetat 2³⁾, den Aldehyd 3³⁾ und den Alkohol 4³⁾, Verbindungen, die für die Gattung charakteristisch sind. Daneben isoliert man das auch in anderen *Coreopsis*-Arten vorkommende Coniferylalkohol-Derivat 5⁴⁾.

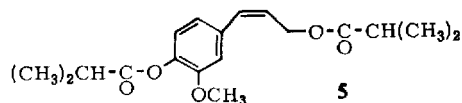


1: R = CH₃

2: R = AcOCH₂

3: R = OCH

4: R = HOCH₂



Die oberirdischen Teile enthalten neben Cosmen in kleiner Menge eine unpolare Verbindung mit einem UV-Maximum bei 350 m μ . Das gleiche UV-Spektrum zeigt auch eine in größerer Menge vorliegende polare Substanz.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung läßt vermuten, daß es sich um einen Hydroxyester handelt (3560, 1735/cm). Daneben beobachtet man Banden für eine endständige Vinylgruppe, eine *trans*-disubstituierte Doppelbindung und eine Dreifachbindung

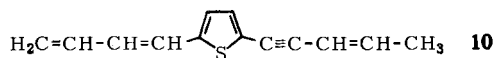
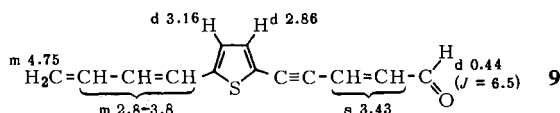
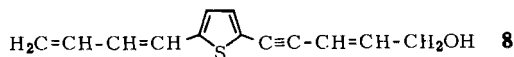
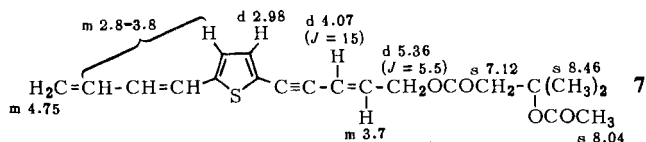
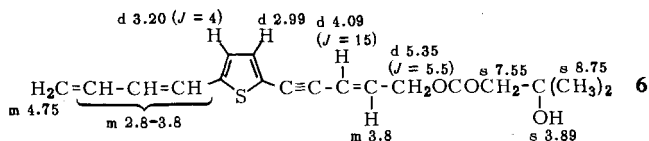
1) 175. Mittel.: F. Bohlmann und W. Skuballa, Chem. Ber. 103, 1886 (1970).

2) J. Sørensen und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. 8, 1741 (1954).

3) F. Bohlmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] XXV, 1 (1967).

4) F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 1691 (1969).

(915, 955, 2200/cm). Das uncharakteristische UV-Spektrum könnte am ehesten mit einem Thiophenderivat in Einklang gebracht werden. Das NMR-Spektrum gibt jedoch zunächst keine klaren Anhaltspunkte für die mögliche Struktur. Im olefinischen Bereich findet man Multipletts für insgesamt 9 Protonen, die nur teilweise interpretierbar sind. Das Vorliegen eines disubstituierten Thiophenderivates gibt sich durch ein Dublett bei $\tau = 2.99$ ppm ($J = 4$ Hz) zu erkennen. Das Massenspektrum ergibt die Summenformel $C_{18}H_{20}O_3S$ mit einem starken Fragment bei m/e 199 der Zusammensetzung $C_{13}H_{11}S$. Demnach muß angenommen werden, daß das Molekül einen C_5 -Hydroxyester-Rest enthält. Da die OH-Bande im IR-Spektrum der verdünnten CCl_4 -Lösung bei 3560/cm eine innermolekulare H-Brücke erkennen läßt, ist zusammen mit den NMR-Daten nur ein β -Hydroxy-isovaleriansäureester möglich. Durch die nur schwierig verlaufende Acetylierung erhält man ein Acetat, das diese Annahme erhärtet. Zur Aufklärung der Struktur des Chromophors mußte der Ester verseift werden. Diese Reaktion ist erwartungsgemäß erschwert und verlustreich. Der erhaltene Alkohol liefert bei der Mangandioxid-Oxydation einen Aldehyd, dessen spektrale Daten nur mit der Struktur **9** vereinbar sind. Somit muß dem Naturstoff die Struktur **6** zukommen, und dessen Acetat sowie der Alkohol werden als **7** und **8** formuliert. Die unpolare Verbindung mit dem gleichen UV-Maximum könnte demnach die Struktur **10** besitzen; leider war hier jedoch aus Substanzmangel eine eindeutige Klärung nicht möglich.



NMR-Signallagen in τ , J in Hz

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 bzw. CHCl_3 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 bzw. Deuteroacetone im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard (τ -Werte) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI (Direkteinlaß) aufgenommen. Alle bereits bekannten Substanzen wurden durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren identifiziert. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Für die Säulenchromatographie verwandte man Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) Kieselgel PF 254.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Coreopsis verticillata L.: 500 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al_2O_3 . Mit Petroläther eluierte man 4 mg 1²), mit 5% Ätherzusatz 3 mg 2³) und 2 mg 3³), mit 25% Ätherzusatz 0.5 g 5⁴) und mit Äther/Petroläther (1 : 1) 10 mg 4³).

2.5 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile wurden wie oben extrahiert. Den erhaltenen, von methanol-unlöslichen Anteilen befreiten Extrakt chromatographierte man zunächst grob an Al_2O_3 und reinigte die einzelnen Fraktionen durch DC. Mit Petroläther eluierte man ca. 3 mg *Cosmen*²) und 1 mg einer Verbindung mit dem UV-Maximum bei 350 m μ (evtl. 10). Mit Äther/Petroläther (1 : 1) erhielt man 60 mg 6 und mit Äther 25 mg 11.

2-[Butadien-(1t.3)-yl]-5-[5-(β -hydroxy-isovaleryloxy)-penten-(3t)-in-(1)-yl]-thiophen (6): Gelbliches Öl, Sdp._{0.05} 160° (teilweise Zers.).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 31400$).

IR: $-\text{OH}$ 3560; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1735, 1195; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 955; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 915/cm.

MS: M^+ *m/e* 316.114 (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ 316.113) (63%); $-\text{O}=\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ 216 (27); $-\text{OCOR}$ 199 (58); $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{OH}$ 59 (100); 43 (94).

Acetat (7): 24 mg 6 erwärmte man 3 Stdn. mit 3 ccm *Acetanhydrid* auf 80°. Nach Abdampfen des Anhydrids trennte man das Gemisch durch DC (Äther/Petroläther 1 : 1). Die weniger polare Zone lieferte 6 mg 7 als gelbliches Öl, während die polarere unverändertes 6 ergab.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 30900$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{OAc}$ und $-\text{CO}_2\text{R}$ 1750, 1255/cm.

Verseifung von 6 und Mangandioxid-Oxydation: 15 mg 6 und 5 mg 7 in 2 ccm Methanol erhitzte man mit 200 mg *KOH* in 0.5 ccm *Wasser* 2 Stdn. zum Sieden. Das Verseifungsprodukt reinigte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 1) und erhielt 3 mg *Alkohol* 8 neben unverändertem 6 und Zersetzungsprodukten.

3 mg 8 rührte man in 3 ccm Äther 30 Min. mit 50 mg *MnO*₂. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 10) erhielt man 2 mg 2-[Butadien-(1t.3)-yl]-5-[5-oxo-penten-(3)-in-(1)-yl]-thiophen (9), gelb gefärbtes Öl.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 378 \text{ m}\mu$.

IR: $-\text{CHO}$ 2730, 1690; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2180 (stark); *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 955; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 915/cm.

MS: M^+ *m/e* 214.045 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OS}$ 214.045) (100%); $-\text{H}$ 213 (15); $-\text{CHO}$ 185 (75); $-\text{CH}_2\text{O}$ 184 (50); $-\text{SH}$ 181 (15); 181 $-\text{CHO}$ 152 (75); C_9H_7 115 (73); C_7H_7 91 (55).

Tetradecatrien-(2t,8t,10t)-diin-(4.6)-diol-(1.14) (11): Farblose Nadeln, Schmp. 132° (aus Äther/Petroläther).

UV: λ_{\max} = 337, 316, 296, 281, 267, 252 m μ (ϵ = 29 300, 39 600, 29 700, 16 800, 29 100, 3260).

IR: $-\text{OH}$ 3640; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210, 2140; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 1635, 990; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 960/cm.

MS: M^+ *m/e* 216.115 (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 216.115) (100%); C_{10}H_8 128 (88); C_9H_7 115 (86).

10 mg **II** erwärmte man 1 Stde. in 3 ccm *Acetanhydrid* auf 80°. Nach DC (Äther/Petroläther 1:4) erhielt man aus Petroläther farblose Kristalle, Schmp. 41–42°, *1.14-Diacetoxy-tetradecatrien-(2t.8t.10t)-diin-(4.6)* (**12**), Ausb. 70%.

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2205; $-\text{OAc}$ 1750, 1245; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 990; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 950/cm.

5 mg **II** rührte man in 5 ccm Äther 30 Min. mit 100 mg MnO_2 . Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1:1) erhielt man 2 mg *14-Hydroxy-tetradecatrien-(2t.8t.10t)-diin-(4.6)-al* (**13**), gelbliches Öl.

IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{CHO}$ 2740, 1700, 1120; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 1640, 990; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 1605, 960/cm.

MS: M^+ *m/e* 214.099 (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 214.099).

[57/70]