

Ein neues Eugenol-Derivat aus *Bidens aurea* (Ait.) Sherff.

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 8. August 1974

Neben bekannten Polyinen enthalten die Wurzeln von *Bidens aurea* (Ait.) Sherff. das Eugenol-Derivat **5**, dessen Struktur geklärt wird. Die chemotaxonomische Bedeutung derartiger Verbindungen wird diskutiert.

A New Eugenol Derivative from *Bidens aurea* (Ait.) Sherff.

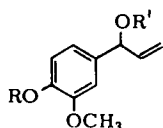
Besides known polyynes the roots of *Bidens aurea* (Ait.) Sherff. contain the eugenol derivative **5**, the structure of which has been elucidated. The chemotaxonomic importance of these compounds is discussed.

Die bisher untersuchten Arten der Gattung *Bidens* (Fam. *Compositae*, Tribus *Heliantheae*) haben gezeigt, daß hier das Entetrainin **1** und seine Derivate charakteristisch sind¹⁾. Damit hat sich die enge Verwandtschaft mit der Nachbargattung *Coreopsis* bestätigt, auch hier sind derartige Polyine typisch. Auch die Wurzeln von *Bidens aurea* (Ait.) Sherff. enthalten **1–4**:

$\text{R} - \underset{\textit{trans}}{\text{CH} = \text{CH}} - [\text{C} \equiv \text{C}]_4 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$	R
1	CH ₃
2	AcOCH ₂ –
3	OCH–
4	HOCH ₂ –

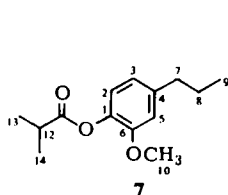
Daneben isoliert man jedoch als Hauptinhaltsstoff eine Verbindung mit der Summenformel C₂₀H₂₆O₇. Das NMR-Spektrum läßt erkennen, daß offenbar ein Eugenol-Derivat vorliegt, das neben der veresterten phenolischen OH-Gruppe eine weitere Esterfunktion enthalten muß, die nur an der Allyl-Seitenkette stehen kann. NMR- und Massenspektrum sprechen dafür, daß es sich um einen Isobuttersäureester handelt, der zusätzlich einen 2-Acetoxyisobuttersäureester-Rest enthält. Demnach muß dem Naturstoff die Struktur **5** oder **6** zukommen:

¹⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

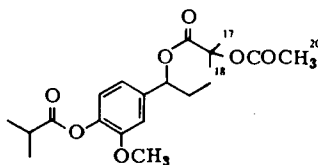


	R	R'
5	CO-CH(CH ₃) ₂	CO-C(OAc)(CH ₃) ₂
6	CO-C(OAc)(CH ₃) ₂	CO-CH(CH ₃) ₂

Die Lage des Signals für das tertiäre Wasserstoffatom des Isobuttersäure-Restes spricht dafür, daß dem Naturstoff die Struktur 5 zukommt, da bei Phenolestern im Vergleich zu benzylicischen Estern das betreffende Signal tiefer liegt (qq $\tau = 7.25$ bzw. qq 7.48). Um jedoch die Struktur sicherzustellen, haben wir versucht, diese Frage durch partielle Verseifung zu klären. Aber sowohl die alkalische Verseifung als auch die säurekatalysierte Umesterung führt nicht zu partiellen Umsetzungen. Jedoch erhält man durch Hydrogenolyse zu gleichen Teilen einen Isobuttersäureester und eine Verbindung, die sich von der Ausgangsverbindung nur durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffen unterscheidet. Die NMR-Spektren zeigen, daß diese beiden Substanzen nur die Strukturen 7 und 8 besitzen können. Demnach muß dem Naturstoff die Struktur 5 zukommen. Bei der Hydrierung wird also einerseits die Vinylgruppe hydriert und durch Hydrogenolyse der Benzylesterrest abgespalten, während andererseits nur die Vinylgruppe hydriert wird; 8 wird dann unter den Reaktionsbedingungen nicht weiter hydriert. Außerdem isoliert man 2-Acetoxyisobuttersäure:



7



8

NMR-Signale von 5, 7 und 8 (CCl₄, τ -Werte, TMS als innerer Standard, *J* in Hz)

	5a)	7b)	8c)
2-H	s(br) 3.09	d 3.22	m 3.18
3-H		dd 3.38	
5-H		d 3.35	
7-H	d(br) 3.76	t 7.45	t 4.39
8-H	ddd 4.00	tq 8.35	dq 8.12
9-H	{ ddd 4.70 ddd 4.73	t 9.04	t 9.08
10-H	s	s 6.24	s 6.20
12-H	qq 7.25	qq 7.28	qq 7.26
13,14-H	d 8.70	d 8.73	d 8.73
17,18-H	s 8.46	—	s 8.50
20-H	s 8.04	—	s 8.04

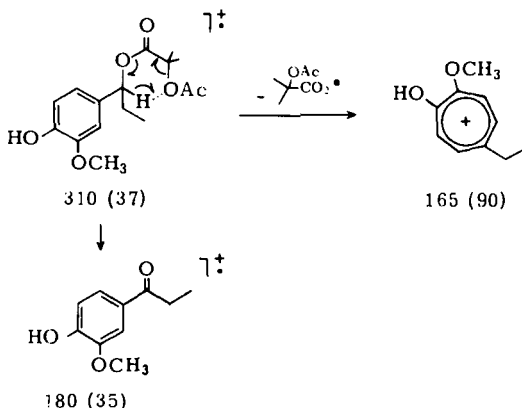
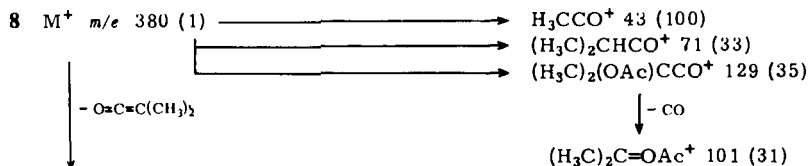
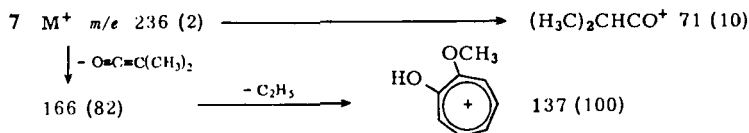
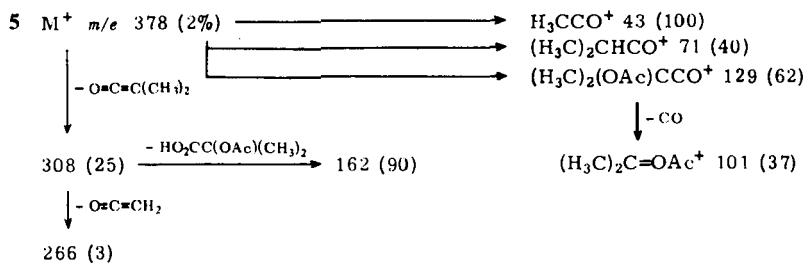
a) $J_{7,8} = 5$; $J_{7,9t} = J_{7,9c} = J_{9t,9c} = 1$; $J_{8,9t} = 17$; $J_{8,9c} = 10$; $J_{12,13} = J_{12,14} = 7$.

b) $J_{2,3} = 8$; $J_{3,5} \approx 2^{\text{th}}$; $J_{7,8} = J_{8,9} = J_{12,13} = J_{12,14} = 7$.

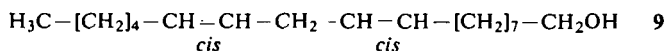
c) $J_{7,8} = J_{8,9} = J_{12,13} = J_{12,14} = 7$.

*) nicht 1. Ordnung.

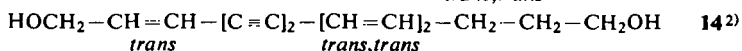
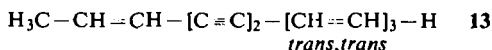
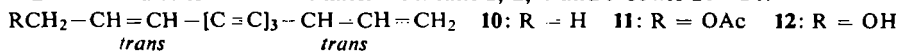
Auch die Massenspektren von **5**, **7** und **8** stehen in Einklang mit den Strukturen:



Nur schwer trennbar von **5** isoliert man schließlich noch den Alkohol **9**, also das Reduktionsprodukt der Linolsäure:

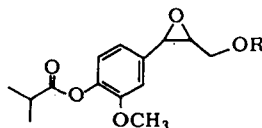
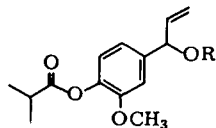


Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls **1**, **2**, **4** und **9** sowie **10–14**:



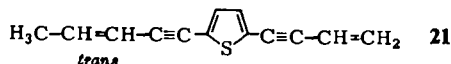
2) F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. **103**, 2095 (1970).

Die Wurzeln von *Bidens maximowicziana* Otting enthalten ebenfalls **1**, **2** und **4** sowie **15** und **16** und die Ester **17**–**20**:



17–**20** haben wir bereits aus einer *Coreopsis*-Art isoliert³⁾. Vielleicht sind derartige Verbindungen (**5**, **17**–**20**) charakteristisch für diese beiden Gattungen, die sich auch sonst in ihren Inhaltsstoffen sehr ähneln¹⁾.

Die oberirdischen Teile von *B. maximowicziana* Otting enthalten **1**, **2**, **4** und **21**, das ebenfalls schon aus einer *Bidens*-Art isoliert wurde¹⁾:



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

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, CCl₄; NMR: Varian HA 100 (CCl₄, τ-Werte, TMS als innerer Standard); MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV.

Isolierung der Inhaltsstoffe: Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C) (= Ä/PÄ)-Gemischen und digerierte die erhaltenen Extrakte zur Entfernung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Methanol. Nach grober Trennung durch Säulenchromatographie (Al₂O₃, schwach sauer, Akt.-Stufe II) reinigte man durch Dünnschichtchromatographie (DC). Als Laufmittel dienen Ä/PÄ-Gemische. Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren.

Bidens aurea (Ait.) Sherff.: 1.2 kg Wurzeln ergaben 12 mg **1**¹⁾, 2 mg **2**¹⁾, 10 mg **3**¹⁾, 10 mg **4**¹⁾, 200 mg **5** und 100 mg **9**.

3.7 kg oberirdische Teile lieferten 1 mg **1**¹⁾, 4 mg **10**¹⁾, 4 mg **13**¹⁾, 15 mg **11**¹⁾, 3 mg **2**¹⁾, 10 mg **4**¹⁾, 0.5 g **9**, 20 mg **12**¹⁾ und 50 mg **14**²⁾.

l'-(2-Acetoxy-2-methylpropionyloxy)eugenol-isobutyrat (5): Farbloses Öl, Sdp. 140°C/0.1 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.). – IR: PhOCOR 1770; –OCOR 1755; PhOR 1615, 1520; CH=CH₂ 940 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 378.169 (2%) (ber. für C₂₀H₂₆O₇ 378.168).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-27.3} \quad \frac{578}{-28.4} \quad \frac{546 \text{ nm}}{-32.6} \quad (c = 3.57, \text{CHCl}_3)$$

³⁾ F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. **101**, 3243 (1968).

35 mg **5** in 10 ml Äther schüttelte man unter Zusatz von 50 mg Palladium/Bariumsulfat (5proz.) 1 h mit Wasserstoff. Das erhaltene Gemisch trennte man durch DC (Ä/PÄ 1:6) und erhielt 16 mg **8**, 9 mg **7** und 5 mg 2-Acetoxyisobuttersäure.

2',3'-Dihydroeugenol-isobutyrat (7): Farbloses Öl. — IR: PhOCOR 1770; PhOR 1615, 1520 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e = 236.141$ (2%) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 236.141).

1'-(2-Acetoxy-2-methylpropionyloxy)-2',3'-dihydroeugenol-isobutyrat (8): Farbloses Öl. — IR: PhOCOR 1770; —OCOR 1755; PhOR 1615, 1520 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e = 380.183$ (1%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_7$ 380.1835).

Bidens maximowicziana Otting: 600 g Wurzeln ergaben 5 mg **1**, 3 mg **2**, 5 mg **15**¹⁾, 10 mg **16**¹⁾, 5 mg **4**, 30 mg **17**³⁾ und **18**³⁾ und 50 mg **19**³⁾ und **20**³⁾.

3 kg oberirdische Teile lieferten 2 mg **1**, 1 mg **2**, 2 mg **4** und 5 mg **21**¹⁾.

[321/74]