

Polyacetylenverbindungen, 238<sup>1)</sup>

## Über Inhaltsstoffe der Gattung *Dyssodia*

Ferdinand Bohlmann\* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 11. Juli 1975

---

Die Untersuchung von zwei mexikanischen Arten der Gattung *Dyssodia* zeigt, daß diese Gattung, die nahe verwandt ist mit *Tagetes*, ebenfalls Thiophenacetylenverbindungen enthält. Neben bereits bekannten Verbindungen werden die Konstitutionen von sechs neuen Substanzen (8–12 und 14) durch spektroskopische Methoden geklärt.

### Polyacetylenic Compounds, 238<sup>1)</sup>

#### On the Constituents of the Genus *Dyssodia*

The investigation of two Mexican species of the genus *Dyssodia* shows that this genus, closely related to *Tagetes*, also has thiophenacetylenes. Besides already known compounds the structures of six new substances (8–12 and 14) have been elucidated by spectroscopic methods.

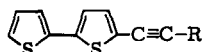
---

Die Gattung *Dyssodia* (Fam. *Compositae*, Tribus *Helenieae*) ist bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Wir haben daher die Extrakte von zwei in Mexiko heimischen Arten aufgetrennt und die Hauptinhaltsstoffe in ihrer Struktur geklärt.

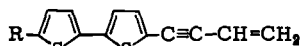
Die Wurzeln von *Dyssodia anthemidifolia* Benth. enthalten neben den bereits bekannten Thiophen-Derivaten 1, 2 und 5 als Hauptinhaltsstoff eine Verbindung mit der Summenformel  $C_{13}H_{10}OS_3$ , UV-Maximum bei 370 nm. Im IR-Spektrum fehlen Banden für Acetylenverbindungen und Carbonylgruppen, man erkennt lediglich, daß ein Thiophen-Derivat vorliegt (1520, 855 und  $840\text{ cm}^{-1}$ ). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) zeigt, daß eine Methoxygruppe vorhanden ist [ $\tau = 6.13$  (3H)]. Daneben beobachtet man nur ein komplexes Multiplett zwischen 2.85 und 3.20 (7H). Es ist daher naheliegend, daß ein Methoxyterthiophen vorliegt, wobei jedoch die Stellung der Methoxygruppe und die Verknüpfung der Thiophen-Reste offen ist. Erst das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 270 MHz in Deuteriobenzol und Entkopplungen erlauben eine Zuordnung der Signale. Alle Daten sind nur vereinbar mit der Struktur 8 (s. Tab. 1). Dafür spricht auch das Massenspektrum, da die Fragmente  $m/e = 139$  ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{OS}$ ) und 127 ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{S}_2$ ) sonst kaum zu interpretieren wären. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist ebenfalls gut mit 8 vereinbar.

Für die Zuordnung der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale wurde das Spektrum von Terthiophen sowie die anderer Thiophenderivate<sup>5)</sup> zum Vergleich herangezogen (Tab. 1).

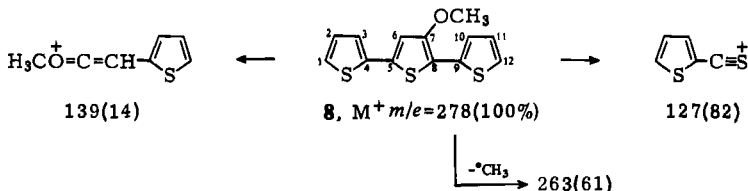
<sup>1)</sup> 237. Mitteil.: K. W. Gopinath, P. K. Mahanta, F. Bohlmann und Ch. Zdero, Tetrahedron, im Druck.



- 1: R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OAc<sup>2)</sup>  
 2: R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH<sup>3)</sup>  
 3: R = CH(OH)-CH<sub>2</sub>OH<sup>3)</sup>  
 4: R = CH(OAc)-CH<sub>2</sub>OAc<sup>3)</sup>



- 5: R = H<sup>2)</sup>  
 6: R = CH<sub>2</sub>OAc<sup>4)</sup>  
 7: R = CH<sub>2</sub>OH<sup>4)</sup>



Tab. 1. NMR-Daten von 8, 9 und Terthiophen (TMS als innerer Standard)

Pos.	<sup>1</sup> H(CCl <sub>4</sub> ) (τ)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (τ)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (270 MHz, τ)	<sup>13</sup> C (δ, ppm)	9 <sup>1</sup> H(CCl <sub>4</sub> ) (τ)	Terthiophen <sup>13</sup> C (δ, ppm)
1		dd 3.01	dd 3.01	ddd 124.6	—	ddd 124.4
2		} m 3.2–3.3	dd 3.31	dt 128.0	dq 3.41	dt 127.8
3			dd 3.24	ddd 123.5		ddd 123.7
4		—	—	s 137.5	} m 2.8–3.15	m 137.6
5		—	—	s 134.8		m 136.3
6	m 2.85–3.20	s 3.31	s 3.31	d 113.3		dd 124.3
7		—	—	s 153.1		
8		—	—	s 124.8		
9		—	—	s 132.8		
10		dd 2.74	dd 2.74 <sup>a)</sup>	ddd 122.9		
11		m 3.2–3.3	dd 3.20 <sup>a)</sup>	dt 127.0		
12		dd 3.10	dd 3.10 <sup>a)</sup>	ddd 123.9		
OCH <sub>3</sub>	s 6.13	s 6.68	s 6.68	q 58.9	—	—
1-CH <sub>3</sub>	—	—	—	—	d 7.50	—

8 (<sup>1</sup>H): J<sub>1,2</sub> = J<sub>11,12</sub> = 5.0 Hz; J<sub>1,3</sub> = J<sub>10,12</sub> = 1.4; J<sub>2,3</sub> = J<sub>10,11</sub> = 3.4.

8 (<sup>13</sup>C): J<sub>C-1,1-H</sub> = J<sub>C-12,12-H</sub> = 188.0 Hz; J<sub>C-2,2-H</sub> = J<sub>C-3,3-H</sub> = J<sub>C-6,6-H</sub> = J<sub>C-10,10-H</sub> = J<sub>C-11,11-H</sub> = 168.0; J<sub>C-1,2-H</sub> = 6.5; J<sub>C-1,3-H</sub> = 10.0; J<sub>C-2,1-H</sub> = J<sub>C-2,3-H</sub> = J<sub>C-11,10-H</sub> = J<sub>C-11,12-H</sub> = 4.0; J<sub>C-3,1-H</sub> = J<sub>C-10,12-H</sub> = 9.0; J<sub>C-3,2-H</sub> = J<sub>C-10,11-H</sub> = 6.0; J<sub>C-13,13-H</sub> = 145.0.

9: J<sub>1-CH<sub>3</sub>,3-H</sub> = 0.8; J<sub>3-H,4-H</sub> = 3.4.

Terthiophen: <sup>13</sup>C-Kopplungen wie bei 8.

<sup>a)</sup> Bei Einstrahlung auf τ = 2.74 werden die Signale für 11-H und 12-H zu einfachen Dubletts mit J = 5. Da das Signal für das 10-H, bedingt durch den Deshieldingeffekt der Methoxygruppe, bei tieferen Feldern liegen sollte als das für 3-H, ist somit die Zuordnung gesichert.

Die Isolierung von 8 ist biogenetisch interessant. Das gemeinsame Vorkommen mit Bithiophenacetylenen läßt vermuten, daß 8 in der Pflanze ebenfalls aus Acetylenver-

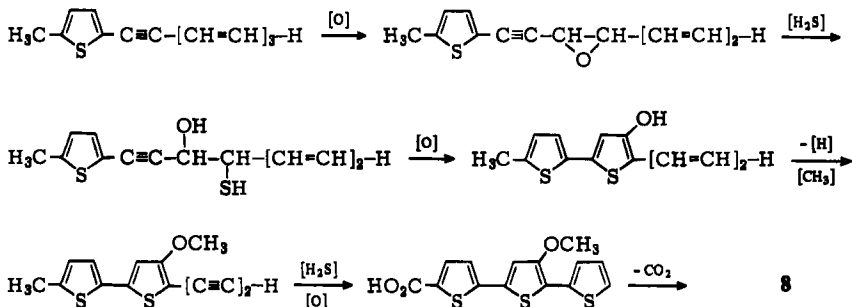
<sup>2)</sup> F. Bohlmann, K. M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. 97, 2125 (1964).

<sup>3)</sup> F. Bohlmann, C. Arndt, K. M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. 98, 155 (1965).

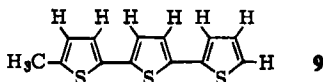
<sup>4)</sup> F. Bohlmann und K. M. Kleine, Chem. Ber. 96, 1229 (1963).

<sup>5)</sup> R. Zeisberg und F. Bohlmann, Chem. Ber. 108, 1040 (1975).

bindungen gebildet wird<sup>6)</sup>. Der folgende Weg wäre für die Biosynthese denkbar, wobei jedoch einzelne Schritte auch vertauschbar sein könnten:



Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls 1, 2 und 8 sowie 6 und 7. Außerdem isoliert man 9<sup>7)</sup>, das bisher nur im Gemisch mit Terthiophen isoliert werden konnte:



Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 10–14 (in CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard, τ-Werte)

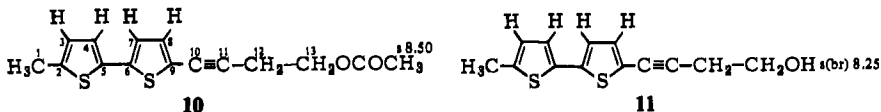
Pos.	10	11	12 <sup>a)</sup>	13 <sup>a)</sup>	14 <sup>a)</sup>				
1-H	d 7.53	d 7.53	—	—	d 7.53				
2-H	—	—	} m 2.75–3.1	} dd 4.21	—				
3-H	dq 3.47	dq 3.46			} m 3.0–3.2	} dd 5.61	dq 3.48		
4-H	} m 3.0–3.2	} m 3.0–3.2					} dd 5.83	} dd 5.59	
7-H									} m 3.0–3.2
8-H			} m 5.3	} m 5.3					
12-H	t 7.35	t 7.32			—	dd 4.21			dd 4.19
13-H	t 5.83	t 6.19	m 5.3	dd 5.61	dd 5.59				
				dd 5.83	dd 5.83				

10 und 11: J<sub>1,3</sub> = 0.7 Hz; J<sub>3,4</sub> = 3.5; J<sub>12,13</sub> = 7.

13 und 14: J<sub>1,3</sub> = 0.8; J<sub>3,4</sub> = 3.5; J<sub>12,13</sub> = 7; J<sub>12,13'</sub> = 4; J<sub>13,13'</sub> = 11.5.

<sup>a)</sup> Atombezeichnung wie bei 10.

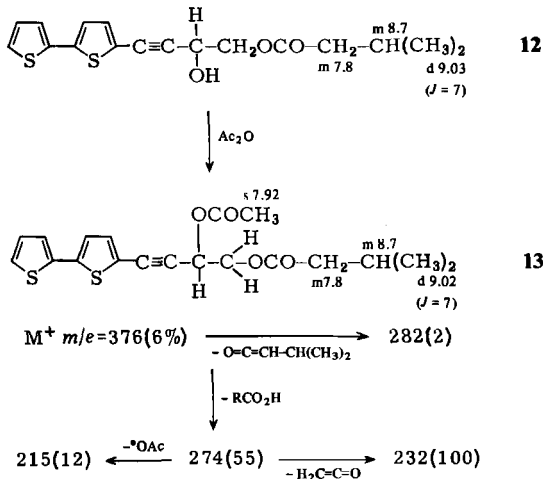
Die oberirdischen Teile von *Dyssodia setifolia* (Lag.) Rob. enthalten ebenfalls 1–3, wobei jedoch 1 und 2 im Gemisch mit Verbindungen vorliegen, die eine zusätzliche Methylgruppe enthalten. Alle Daten (s. Tab. 2) sprechen dafür, daß es sich um 10 und 11 handelt. 1 und 10 lassen sich gaschromatographisch trennen, während 2 und 11 nicht getrennt werden konnten:



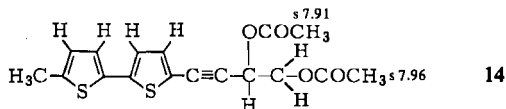
<sup>6)</sup> F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occuring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

<sup>7)</sup> F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 103, 834 (1970).

Außerdem isoliert man ein weiteres Bithiophen-Derivat der Summenformel  $C_{17}H_{18}O_3S_2$ , dessen  $^1H$ -NMR-Spektrum vermuten läßt, daß ein Hydroxyisovalerat vorliegt. Nach Acetylierung sind die entscheidenden NMR-Signale klar interpretierbar und nur mit der Struktur **13** vereinbar, so daß dem Naturstoff die Struktur **12** zukommen muß:



Der Wurzelextrakt enthält **5**, **6**, **1–4**, **10**, **11** und im Gemisch mit **4** wiederum die entsprechende Methylverbindung **14**:



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Inhaltsstoffe der Gattung *Dyssodia* zwar nahe verwandt sind mit denen der botanisch nahestehenden Gattung *Tagetes*, daß jedoch deutliche Unterschiede vorhanden sind. Auffällig ist das Fehlen von Terthiophen, das bei *Tagetes*-Arten neben **5** meistens der Hauptinhaltsstoff ist<sup>6)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit und für die Bereitstellung des 270 MHz-NMR-Gerätes.

## Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, Äther; IR: Beckman IR 9,  $CCl_4$ ; NMR: Varian XL 100, Bruker Spectrospin 270 MHz, Varian CFT-20,  $CCl_4$ ,  $CDCl_3$  bzw.  $C_6D_6$ , TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV). — Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile (Schnittlänge ca. 0.5 cm) extrahierte man bei 10°C 24 h mit Äther und trennte die erhaltenen Extrakte nach Abtrennung methanolunlöslicher Teile zunächst grob durch Säulenchromatographie (SC) an  $SiO_2$  (Akt.-St. II, schwach sauer) und die nach dem UV-Spektrum analogen Fraktionen durch Dünnschichtchromatographie (DC) ( $SiO_2$  GF 254). Als Laufmittel für die SC und DC dienten Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C)-Gemische (= Ä/PÄ). Die isolierten Verbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben.

*Dyssodia anthemidifolia* Benth.<sup>8)</sup>: Der Extrakt aus 350 g Wurzeln ergab 70 mg 5, 100 mg 8 (Ä/PÄ 1:10), 20 mg 1 und 25 mg 2.

700 g oberirdische Teile lieferten 6 mg 9 (PÄ), 25 mg 8, 20 mg 1, 10 mg 6, 15 mg 2 und 5 mg 7.

*Dyssodia setifolia* (Lag.) Rob.<sup>7)</sup>: Der Extrakt aus 300 g Wurzeln ergab 2 mg 5, 100 mg 1 und 10 (Ä/PÄ 1:10) (Verh. ca. 4:1), 20 mg 6, 12 mg 4 und 14 (ca. 5:1), 30 mg 2 und 11 (ca. 5:1) (Ä/PÄ 1:1) und 3 mg 3. 1 und 10 ließ sich durch GC (HP 5750, OV 17 auf Chromosorb W, Glassäule, 250°C, Helium als Trägergas) trennen, während sich das Gemisch von 2 und 11 bei der GC zersetzt und durch mehrfache DC ebenso wie 4 und 14 nicht getrennt werden konnte.

700 mg oberirdische Teile lieferten 35 mg 1 und 10, 20 mg 12 (Ä/PÄ 1:1), 18 mg 2 und 11 sowie 5 mg 3.

3'-Methoxy-2,2':5',2''-terthiophen (8): Gelbe Kristalle, Schmp. 63°C (Ä/PÄ). – UV:  $\lambda_{\max}$  = 370 nm ( $\epsilon$  = 21500). – IR: Thiophen 3085, 1520, 855, 840  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+$   $m/e$  = 277.991 (100%) (ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OS}_3$  277.990).

5-Methyl-2,2':5',2''-terthiophen (9): Gelbe Kristalle aus PÄ, Schmp. 95°C. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 357 nm ( $\epsilon$  = 22600). – IR: Thiophen 3085, 1518, 845  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+$   $m/e$  = 261.994 (100%) (ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}_3$  261.995); –H 261 (29);  $\text{HCS}^+$  45 (65).

5-(4-Acetoxy-1-butinyl)-5'-methyl-2,2'-bithiophen (10): Gelbliches Öl. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 335 nm ( $\epsilon$  = 22000). – IR: OAc 1755, 1240; Thiophen 3085, 1520, 845  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+$   $m/e$  = 290.044 (35%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$  290.043); –AcOH 230 (100).

5-(4-Hydroxy-1-butinyl)-5'-methyl-2,2'-bithiophen (11): Farbloses, nicht von 2 getrenntes Öl. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 333 nm. – IR: OH 3630; Thiophen 3090, 848  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+$   $m/e$  = 248.033 (ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{OS}_2$  248.033).

5-(3-Hydroxy-4-isovaleryloxy-1-butinyl)-2,2'-bithiophen (12): Farbloses Öl. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 332 nm ( $\epsilon$  = 22000). – IR: OH 3630;  $\text{C}\equiv\text{C}$  2230; OCOR 1745; Thiophen 845  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+$   $m/e$  = 334.071 (5%) (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2$  334.070).

20 mg 12 in 0.5 ml Acetanhydrid ließ man unter Zusatz von 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin 12 h bei 20°C stehen. Nach Zugabe von Äther wurde neutralgewaschen und das Reaktionsprodukt durch DC (Ä/PÄ 1:3) gereinigt. Man erhielt 18 mg 13, farbloses Öl. – IR: OCOR 1750, 1230;  $\text{C}\equiv\text{C}$  2230; Thiophen 3080, 1510, 845  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+$   $m/e$  = 376.080 (6%) (ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2$  376.080).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+2.3} \quad \frac{578}{+3.1} \quad \frac{546 \text{ nm}}{+3.4^{\circ}} \quad (c = 1.6, \text{CHCl}_3, \text{Perkin-Elmer-Polarimeter})$$

5-(3,4-Diacetoxy-1-butinyl)-5'-methyl-2,2'-bithiophen (14): Nicht von 4 getrenntes Öl. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 333 nm. – IR: OAc 1755, 1240;  $\text{C}\equiv\text{C}$  2240; Thiophen 3090, 1520, 855  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+$   $m/e$  = 348.049 (3%) (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$  348.049).

<sup>8)</sup> Die Pflanzen wurden im Mai 1975 in Mexiko zwischen Orizaba und Tehuacan gesammelt. Für die Identifizierung danken wir Herrn F. Ramos, Herbarium des Botanischen Instituts der Universität Mexico City.