

Polyacetylenverbindungen, 243¹⁾

Über die Inhaltsstoffe von *Coreopsis parvifolia* Blake

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 4. Mai 1976

Die mexikanische *Coreopsis*-Art enthält neben bereits bekannten Verbindungen zwei neue Acetylenverbindungen (16 und 17), zwei Ester des Coniferylalkohols (15 und 18) sowie ein neuartiges Sesquiterpen (2), das sich wahrscheinlich von Bisabolon ableitet. Die chemotaxonomischen Probleme werden diskutiert.

Polyacetylenic Compounds, 243¹⁾

On the Constituents of *Coreopsis parvifolia* Blake

The Mexican *Coreopsis* species contains, besides already known compounds, two new acetylenic compounds (16 and 17), two esters of coniferyl alcohol (15 and 18) as well as a new type of sesquiterpene (2), which probably is derived from bisabolene. The chemotaxonomical problems are discussed.

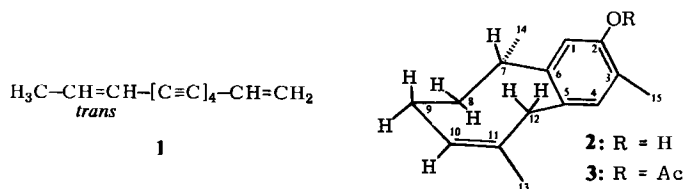
Die nur in der Gegend von Esperanza (Mexiko) anzutreffende *Coreopsis parvifolia* Blake (Sekt. *Electra*) gehört wahrscheinlich zu den „primitiven“ Arten.

Die Wurzeln enthalten in Spuren das Entetrainin 1²⁾ sowie in großer Menge eine relativ instabile Verbindung mit der Summenformel C₁₅H₂₀O. Das IR-Spektrum zeigt eine OH-Bande (3620 cm⁻¹), die offenbar phenolisch ist, wie die Eisen(III)-chlorid-Reaktion zeigt. Mit Acetanhydrid erhält man entsprechend ein Phenolacetat [IR: 1765 cm⁻¹; ¹H-NMR: s δ = 2.29 ppm (CDCl₃)]. Im NMR-Spektrum erkennt man weiterhin ein Methyldublett bei δ = 1.31 (J = 7 Hz) und Singulets bei δ = 1.75 (3) und 2.10 ppm (3). Zusammen mit den übrigen Signalen (s. Tab. 1) spricht alles für das Vorliegen eines tetrasubstituierten Phenolderivats. In Deuteriobenzol bei 270 MHz werden auch die Signale der gesättigten Wasserstoffe interpretierbar. Durch Entkopplungsexperimente kann gezeigt werden, daß die Gruppierung –C(CH₃)=CHCH₂CH₂CH(CH₃)– vorhanden sein muß. Durch Messungen mit Eu(fod)₃ als Verschiebungsreagenz ergibt sich weiterhin die relative Stellung der Substituenten am Benzolring. Alle Daten sind am besten vereinbar mit den Konstitutionen 2 bzw. 3 für das Acetat. Am Dreiding-Modell kann man erkennen, daß in der angegebenen Konformation, die wahrscheinlich auch die energie-

¹⁾ 242. Mitteil.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, *Phytochemistry* (im Druck); zugleich: Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 77. 76. Mitteil.: F. Bohlmann, J. Jakupovic und M. Lonitz, *Chem. Ber.* 110, 301 (1977).

²⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, *Naturally Occurring Acetylenes*, Academic Press, London und New York 1973.

tisch günstigste ist, das 8α -H in den Shieldingbereich des Aromaten gelangt. Entsprechend liegt dieses Signal um ca. 0.6 ppm bei höherem Feld als das des 8β -H. Die beobachteten Kopplungen sind gut vereinbar mit dieser Konformation. Die absolute Konfiguration ist nicht bekannt, die angegebene entspricht jedoch der des Bisabolens.



Tab. 1. NMR-Daten für 2 und 3 (TMS als innerer Standard, δ -Werte in ppm)

	2 (CDCl ₃) ^{a)}	C ₆ D ₆	3 ^{a)} CDCl ₃	+ Eu(fod) ₃ ^{b)} Δ	2	(¹³ C, CDCl ₃) ^{c)}
1-H	s(br) 6.59	s 6.98	s(br) 6.76	0.51	C-1	d 111.2
4-H	s 6.87	s(br) 6.78	s 6.99	0.22	C-2	s 153.3
7-H	ddq 3.14	ddq 3.13	ddq 3.17	0.12	C-3	s 120.4
8 α -H	m 1.16	dddd 1.10	m 1.10	0.03	C-4	d 130.9
8 β -H	} m 1.65	dddd 1.68	} m 1.68	0.08	C-5	s 130.4
9 α -H		dddd 1.85		0.07	C-6	s 143.8
9 β -H		dddd 1.54		0.11	C-7	d 33.1
10-H	t(br) 5.35	t(br) 5.33	t(br) 5.36	0.08	C-8	t 40.1
12 α -H	d(br) 3.52	d(br) 3.41	d(br) 3.55	0.08	C-9	t 23.8
12 β -H	d(br) 3.02	d(br) 2.93	d(br) 3.07	0.09	C-10	d 123.4
13-H	s 1.74	s 1.67	s 1.75	0.04	C-11	s 137.6
14-H	d 1.28	d 1.21	d 1.31	0.08	C-12	t 41.7
15-H	s 2.18	s 2.08	s 2.10	0.35	C-13	q 26.3
OH (OAc)	s(br) 5.19	s 1.85	s 2.29	0.73	C-14	q 19.3
					C-15	q 15.3

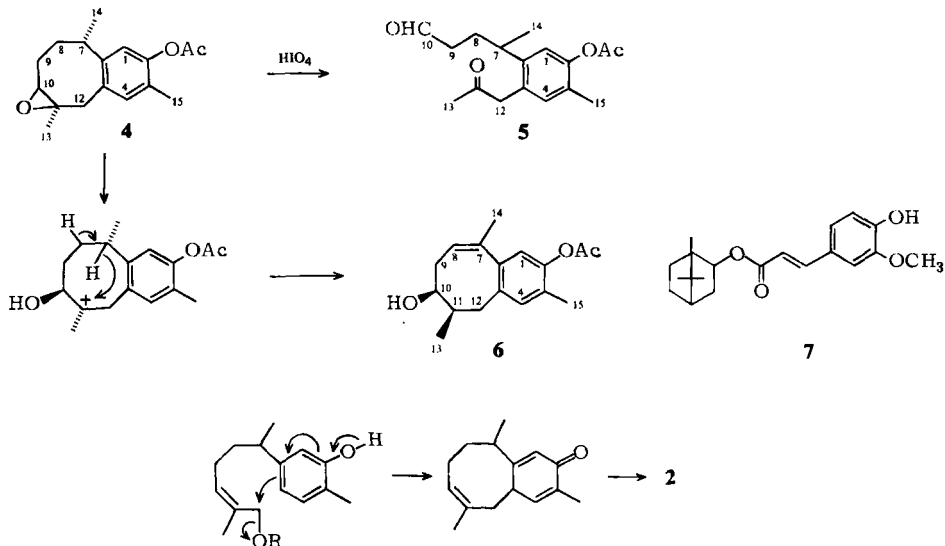
^{a)} $J_{7,14} = 7$ Hz; $J_{7,8\alpha} = 10$; $J_{7,8\beta} = 4$; $J_{8\alpha,8\beta} = 15$; $J_{8\alpha,9\alpha} = 4$; $J_{8\alpha,9\beta} = 10$; $J_{8\beta,9\alpha} = 10$; $J_{9\alpha,9\beta} = 10$; $J_{9,10} = 8$; $J_{12\alpha,12\beta} = 17.5$.

^{b)} Ca. 0.1 mol, bezogen auf 3.

^{c)} Multiplizitäten aus „off resonance“-Spektrum.

Die Massenspektren von 2 und 3 sind nicht sehr aufschlußreich. Man beobachtet die üblichen Abspaltungen ($-\text{CH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$). Lediglich das Fragment $m/e = 135$ ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$) ist bemerkenswert. Eventuell handelt es sich um ein Hydroxydimethyltropylium-Ion, dessen Bildung jedoch nicht einfach deutbar ist. Die Konstitution und Konfiguration von 3 wird weiter bestätigt durch die Überführung in das Epoxid. Man erhält bei der Epoxidierung hauptsächlich das β -Epoxid 4, wie Messungen mit Eu(fod)₃ erkennen lassen. Mit Periodsäure erhält man neben dem erwarteten Ketoaldehyd 5 das Carbinol 6, das offenbar durch transanuläre Reaktion des primär gebildeten 11-Carbenium-Ions mit dem 8α -H entsteht. Die beobachteten Kopplungen sind am besten vereinbar mit der angegebenen Konfiguration 6, was mit dem unten wiedergegebenen Schema gut vereinbar ist.

Die NMR-Signale für **4** sind auch bei 270 MHz nicht alle 1. Ordnung interpretierbar. Die für die Konformation wichtigen Kopplungen sind jedoch durch Doppelresonanz und Messungen mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ zu bestimmen. Bei **6** können dagegen alle Signale klar interpretiert werden. Wiederum wurden alle Kopplungen durch Doppelresonanz-Messungen gesichert (Tab. 2).



Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **4**–**6** (TMS als innerer Standard, δ -Werte in ppm)

	CDCl_3	4 ^{a)} C_6D_6	+ $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ^{d)}	5 ^{b)} CDCl_3	6 ^{c)} CDCl_3
1-H	s(br) 6.98	s 6.89	s 7.06	s 6.86	s 7.09
4-H	s 6.74	s(br) 6.86	s 7.04	s 6.97	s 6.82
7-H	ddq 3.03	ddq 2.85	ddq 3.14	tq 2.77	—
8 α -H	m 1.24	m 0.92	m 1.15	} dt 1.85	} dd 5.67
8 β -H	} m 1.85	} m 1.58	} m 1.78		
9 α -H					
9 β -H	dddd 0.67	m 0.87	m 1.45	dd 1.77	
10-H	dd 2.76	dd 2.47	dd 3.22	t 9.68	dd(br) 3.73
12 α -H	d 3.25	} s 2.95	d 3.26	} s 3.71	dd 2.69
12 β -H	d 3.08		d 3.40		d 2.22
13-H	s 1.41	s 1.19	s 1.63	s 2.18	d 1.14
14-H	d 1.34	d 1.16	d 1.28	d 1.17	s(br) 2.03
15-H	s 2.09	s 2.02	s 2.07	s 2.12	s 2.15
OAc	s 2.29	s 1.85	s 1.99	s 2.30	s 2.30

a) $J_{7,14} = 7 \text{ Hz}$; $J_{7,8\alpha} = 10$; $J_{7,8\beta} = 4$; $J_{9\alpha,10} = 8$; $J_{9\beta,10} = 6$; $J_{12\alpha,12\beta} = 18$.

b) $J_{7,8} = J_{7,14} = 7$; $J_{8,9} = 7.5$; $J_{9,10} = 1.4$.

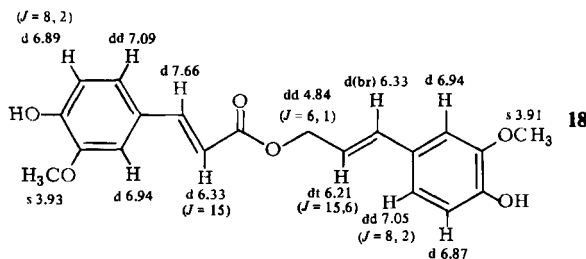
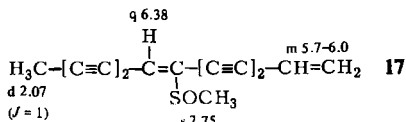
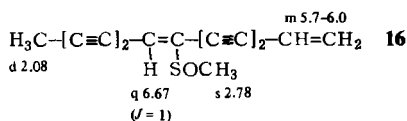
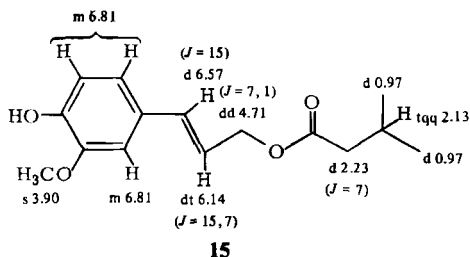
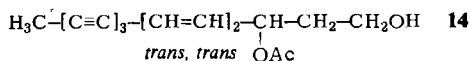
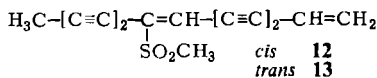
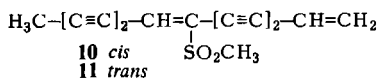
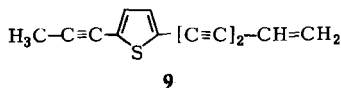
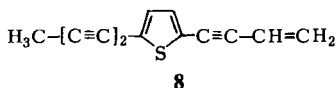
c) $J_{8,9} = 8$; $J_{9\alpha,9\beta} = 13$; $J_{9\alpha,10} = 8$; $J_{9\beta,10} \approx 0$ ($\angle \approx 90^\circ$); $J_{10,11} = 3$; $J_{11,12\alpha} = 11$; $J_{11,12\beta} \approx 0$ ($\angle \approx 90^\circ$); $J_{11,13} = 7$; $J_{12\alpha,12\beta} = 13$.

d) Ca. 0.1 mol, bezogen auf **4**.

2, das wir Parvifolin nennen möchten, stellt einen bisher noch nicht beobachteten Sesquiterpen-Typ dar. Biogenetisch entsteht **2** vielleicht ausgehend von einem Bisabolen-Derivat.

Die polaren Anteile enthalten den Ferulasäureester des Borneols (**7**)³⁾.

Die oberirdischen Teile enthalten Germacren D und in kleiner Menge die bereits bekannten Acetylenverbindungen **8** – **14**²⁾:



³⁾ C. Guerrero, M. Martinez, E. Diaz und A. Romo de Vivar, Rev. Latinoamer. Quim. **6**, 53 (1975).

Das *trans*-Isomere **11** ist bisher nicht eindeutig identifiziert worden. Nachträglich kann jedoch festgestellt werden, daß es zusammen mit **10** in den Wurzeln von *Helenium tenuifolium* Nutt.⁴⁾ vorkommt.

Daneben isoliert man den Isovaleriansäureester des Coniferylalkohols (**15**) und aus den polaren Anteilen die ebenfalls noch nicht isolierten Sulfoxide **16** und **17**, deren Konstitutionen und Konfigurationen klar aus den NMR-Spektren, die denen von **10** und **11** sehr ähneln, zu entnehmen sind.

Schließlich isoliert man Coniferyl-ferulat (**18**), das unseres Wissens noch nicht als Naturstoff bekannt ist.

Betrachtet man die aus dieser „primitiven“ *Coreopsis*-Art isolierten Acetylenverbindungen, so fällt auf, daß sie sich von den typischen *Coreopsis*-Verbindungen²⁾ relativ stark unterscheiden, nur **1** ist als charakteristisch für die Gattungen bzw. die Tribus anzusehen. Die Isolierung von **8** – **13**, **16** und **17** zeigt dagegen verwandtschaftliche Beziehungen zu Vertretern der alten Tribus *Helenieae* (*Helenium*, *Gaillardia*, *Flaveria*) an, was die entsprechenden Versuche von botanischer Seite, derartige Gattungen in die Tribus *Heliantheae* einzugruppieren, sehr unterstützt⁵⁾. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob sich dieses erhärten läßt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, insbesondere für das 270-MHz-Gerät.

Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, Ether. — IR: Beckman IR 9, CCl₄. — ¹H-NMR: Bruker WH 270, TMS als innerer Standard, δ in ppm. — ¹³C-NMR: Varian CFT 20, CDCl₃. — MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direkteinlaß, 70 eV. — Optische Drehung: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl₃. — Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile⁶⁾ wurden bei Raumtemp. mit Ether extrahiert, der Extrakt zunächst grob durch Säulenchromatographie (SiO₂, Akt.-St. II) getrennt und dann die einzelnen Fraktionen weiter durch Dünnschichtchromatographie (SiO₂, GF 254) gereinigt. Als Laufmittel dienten Ether/Petrolether (30 – 60 °C) (= E/PE)-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren. Die isolierten Verbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben. Der Extrakt aus 500 g Wurzeln lieferte Spuren von **1**, 1,5 g **2** (E/PE 1:3) und 20 mg **7** (E/PE 1:1). 300 g oberirdische Teile ergaben 20 mg Germacren D, je 1 mg **8** und **9**, 20 mg **15** (E/PE 1:1), je ca. 10 mg **10** – **14** und je 5 mg **16** und **17** (E/PE 3:1) sowie 4 mg **18**.

Parvifolin (**2**): Gelbliches, rasch dunkler werdendes Öl. — IR: OH 3620; C=C 1650, 890; Aromat 1520 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 216.151 (70%) (ber. für C₁₅H₂₀O 216.151); — ·CH₃ 201 (16); — ·CHO 187 (38); C₉H₁₁O⁺ 135 (100).

500 mg **2** in 5 ml Acetanhydrid und 0.5 ml Pyridin erwärmte man unter Zusatz von 50 mg 4-Pyrrolidinopyridin⁷⁾ 30 min auf 70 °C. Nach Eindampfen i. Vak. nahm man in Ether auf, wusch neutral und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (E/PE 1:20). Man erhielt in 85proz. Ausb. **3**, farbloses Öl. — IR: PhOAc 1765, 1520 cm⁻¹. — MS: m/e = 258.162 (28%) (ber. für C₁₇H₂₂O₂ 258.162); — CH₂=C=O 216 (100); C₉H₁₁O⁺ 135.080 (ber. 135.081) (74).

⁴⁾ F. Bohlmann, K. M. Rode und Ch. Zdero, Chem. Ber. **100**, 537 (1967).

⁵⁾ Prof. Dr. B. Turner, Biology and Chemistry of the Compositae, Symposium at Reading, Juli 1975.

⁶⁾ Im Mai 1975 in Mexiko gesammelt; Herrn Prof. Dr. B. Turner, Botanical Department, Univ. of Texas at Austin, danken wir für die Identifizierung der Pflanze (Herbar ebenda).

⁷⁾ W. Steglich und G. Höfle, Angew. Chem. **81**, 1001 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 981 (1969).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} c = \frac{589}{-144} \frac{578}{-151} \frac{546}{-173} \frac{436 \text{ nm}}{-311^{\circ}} \quad (c = 3.47)$$

150 mg **3** in 10 ml Methylenchlorid rührte man 1 h mit 225 mg 70proz. 3-Chlorperbenzoesäure und 5 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die organische Phase wurde eingedampft, und man erhielt nach DC (E/PE 1:4) 120 mg **4**, farbloses Öl. – IR: OAc 1765, 1215 cm^{-1} . – MS: $M^+ m/e = 274.156$ (12%) (ber. für $C_{17}H_{22}O_3$ 274.157); – $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 232 (36).

Außerdem erhielt man in sehr kleiner Menge das nicht frei von **4** erhaltene α -Epoxid. – NMR (CDCl_3): s $\delta = 2.32$ (OAc), s 2.13 (aromat. CH_3), d 1.35 (CH_3), s 7.03 und 6.92 ppm (aromat. H).

100 mg **4** in 3 ml absol. Ether versetzte man mit 125 mg Periodsäure in 8 ml absol. Ether. Nach 1 h dekantierte man von der ausgefallenen Iodsäure ab, wusch neutral und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (E/PE 1:3). Man erhielt 70 mg **5** und 20 mg **6**.

5: Farbloses Öl. – IR: CHO 2730, 1730; OAc 1765, 1215; CO 1730 cm^{-1} . – MS: $M^+ m/e = 290.151$ (2%) (ber. für $C_{17}H_{22}O_4$ 290.152); – $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 242 (7); CH_3CO^+ 43 (100).

6: Farbloses Öl. – IR: OH 3640, 3620; OAc 1763, 1215; C=C 1620 cm^{-1} . – MS: $M^+ m/e = 274.157$ (9%) (ber. für $C_{17}H_{22}O_3$ 274.157); – $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 232 (14); CH_3CO^+ 43 (100).

Beim Versuch, **4** zunächst durch Erwärmen in Dioxan/2N H_2SO_4 (10:1) (15 min, 70°C) zu spalten, erhielt man in 60proz. Ausb. **6**.

7-trans-Mesyl-1,7-tridecadien-3,5,9,11-tetrain (11): Gelbgefärbtes, nicht völlig von **10** getrenntes Öl. – UV: 350 nm. – IR: C=C 2210; SO_2 1345; $\text{CH}=\text{CH}_2$ 930 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): $\delta =$ s 3.16 (CH_3SO_2), d 2.10 ($\equiv\text{CCH}_3$) ($J = 1$), q 6.63 ($\text{CH}=\text{C}$) ($J = 1$), m 5.7–6.0 ppm (3) ($\text{CH}=\text{CH}_2$). – MS: $M^+ m/e = 242.041$ (35%) (ber. für $C_{14}H_{10}O_2S$ 242.040).

Coniferyl-isovalerat (15): Farbloses Öl. – IR: OH 3545; CO_2R 1740; Aromat 1520; *trans*-C=C 1600, 965 cm^{-1} . – MS: $M^+ m/e = 264.137$ (41%) (ber. für $C_{15}H_{20}O_4$ 264.136); – $\text{O}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ 280 (30); – OCOR 263 (32); RCO^+ 85 (47); 85 – CO 57 (100).

7-cis-Methylsulfinyl-1,7-tridecadien-3,5,9,11-tetrain (16): Gelbgefärbtes Öl. – UV: 353, 331, 314 nm. – IR: C=C 2225, 2200 cm^{-1} . – MS: $M^+ m/e = 226.045$ (37%) (ber. für $C_{14}H_{10}OS$ 226.045); – CH_3SO^+ 163 (100); – CH_3SOH 162 (91).

7-trans-Methylsulfinyl-1,7-tridecadien-3,5,9,11-tetrain (17): Gelbgefärbtes Öl. – UV: 353, 332 nm. – IR: C=C 2225, 2200, 2140 cm^{-1} . – MS: $M^+ m/e = 226.045$ (30%) (ber. für $C_{14}H_{10}OS$ 226.045); – CH_3SO^+ 163 (100); – CH_3SOH 162 (81).

Coniferyl-ferulat (18): Farbloses Öl. – IR: OH 3560; CO_2R 1720 cm^{-1} . – MS: $M^+ m/e = 356.126$ (5%) (ber. für $C_{20}H_{20}O_6$ 356.126); Ferulasäure $^{1+}$ 194 (100).

[193/76]