

3: 309.4 mg (51 % bez. auf 1), dunkelroter, amorpher Feststoff.

UV/VIS (CH₃CN): λ = 230 nm (ϵ = 4.20), 259 sh (3.97), 318 (3.9), 413 sh (3.73), 468 (3.98). – IR (KBr): 3440 (NH₂), 3320 (NH₂), 3230 (NH₂), 1640, 1575, 1525 (NO₂), 1420, 1320, 1270, 1250, 1230, 1190, 1130, 1095, 1000, 850, 820, 795, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): – 0.51 (d; H_a-C(11)), ²J = 10.6 Hz), + 0.74 (d; H_b-C(11)), 5.15 (s, br; NH₂), 6.11 (d; H-C(3)), ³J(3,4) = 10.5 Hz), 7.20 (dd; H-C(9)), ³J(8,9) = 10 Hz), 7.41 (d; H-C(10)), ³J(9,10) = 8 Hz), 7.50 (dd; H-C(8)), ³J(7,8) = 7.5 Hz), 8.11 (d; H-C(7)), 8.18 ppm (d; H-C(4)). – MS (100 eV, 110 °C): 202 (M, 68.8 %), 157 (100), 156 (M–NO₂, 62.5), 155 (41.1), 154 (43.8), 129 (59.8), 128 (89.3), 127 (55.4), 115 (37.5), 77 (36.6). – HR-MS: 202.073762 (C₁₁H₁₀N₂O₂, ber. 202.074276).

4: 217.6 mg (28.5 % bez. auf 1), hellroter, amorpher Feststoff.

UV/VIS (CH₃CN): λ = 252 nm (ϵ = 4.10), 306 (4.10), 340 sh (3.62), 374 sh (3.51), 450 (3.50). – IR (KBr): 3410 (NH₂), 3300 (NH₂), 3195 (NH₂), 3040, 2960, 2880, 1595, 1485, 1425, 1365, 1235, 1115, 1080, 1020, 840, 795, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): – 0.23 (d; H_a-C(11)), ²J = 9.9 Hz), + 0.98 (d; H_b-C(11)), 6.35 (d; H-C(4)), ³J(4,5) = 10.3 Hz), 7.06 (d; H-C(7)), ³J(7,8) = 7.2 Hz), 7.21 (dd; H-C(8)), ³J(8,9) = 9.9 Hz), 7.31 (s, br; NH₂), 7.39 (dd; H-C(9)), ³J(9,10) = 8 Hz), 7.40 (d; H-C(5)), 8.14 ppm (d; H-C(10)). – MS (100 eV, 120 °C): 202 (M, 60.5 %), 185 (9.9), 157 (62.6), 156 (M–NO₂, 62.2), 155 (49.1), 154 (56.9), 140 (18.4), 129 (70.8), 128 (100), 127 (68.3), 115 (41.5). – HR-MS: 202.073762 (C₁₁H₁₀N₂O₂, ber. 202.074276).

5: 154.2 mg (48.6 % bez. auf 2), Schmp. 172–174 °C (Ethanol), rubinrote Kristalle.

UV/VIS (CH₃CN): λ = 225 nm (ϵ = 4.27), 257 (4.14), 292 (4.18), 443 (3.68). – IR (KBr): 3420 (NH₂), 3290 (NH₂), 3180 (NH₂), 3040, 2950, 1595, 1510 (NO₂), 1450, 1380 (NO₂), 1270, 1230, 1110, 1030, 920, 880, 835, 780, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): – 0.17 (d; H_a-C(11)), ²J(5,11_a) = 1.3 Hz), + 1.69 (d; H_b-C(11)), ²J = 10 Hz), 6.66 (d; H-C(5)), ³J(4,5) = 11.1 Hz), 6.96 (d; H-C(7)), ³J(7,8) = 7.3 Hz), 7.06 (dd; H-C(9)), ³J(9,10) = 7.3 Hz), 7.30 (dd; H-C(8)), ³J(8,9) = 10 Hz), 7.37 (d; H-C(10)), 7.46 (d; H-C(4)), 7.83 ppm (s, br; NH₂). – MS (100 eV, 80 °C): 202 (M, 82.3 %), 185 (73.7), 156 (M–NO₂, 53.6), 155 (86.9), 154 (96.9), 140 (19.6), 129 (76.0), 128 (100), 127 (75.9), 115 (37.3), 102 (12.9), 77 (44.8). – HR-MS: 202.073376 (C₁₁H₁₀N₂O₂, ber. 202.074276).

2-N-Acetylamino-5-nitro-bicyclo[4,4,1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (rac-6):

Eine Mischung aus 200 mg (0.99 mmol) 3, 0.2 ml (2.72 mmol) Acetanhydrid, 0.01 ml konz. H₂SO₄ und 10 ml wasserfreiem Benzol wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel einrotiert und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (CHCl₃) chromatographiert. Verunreinigungen werden im Vorlauf abgetrennt. Das gelbe Eluat von 6 wird auf ca. 1 ml Lösung eingeengt und bei 0 °C mit CCl₄ bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Man erhält 6 als gelbe Kristalle; 205.3 mg (85 %), Schmp. 163–164 °C (CHCl₃/CCl₄).

UV/VIS (CH₃CN): λ = 236 nm. 205 = 4.70), 255 sh (4.56), 302 (4.53), 393 (4.36), 440 sh (4.28). – IR (KBr): 3240 (N–H), 3040, 1680 (C=O), 1585, 1545, 1490 (NO₂), 1450, 1415, 1320 (NO₂), 1270 (C–N), 1195, 1140, 1080, 835, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): – 0.43 (d; H-C(11)), ²J = 10.5 Hz), – 0.10 (d; H_b-C(11)), + 2.28 (s; CO–CH₃), 7.20 (d; H-C(3)), ³J(3,4) = 10.7 Hz), 7.34 (dd; H-C(9)), ³J(9,10) = 8.7 Hz), 7.55 (dd; H-C(8)), 7.60 (d; H-C(10)), 7.87 (zs, breit; H–N), 8.31 (d; H-C(7)), 8.32 ppm (d; H-C(4)). – MS (100 eV, 190 °C): 244 (M, 7.4 %), 227 (3.8), 202 (4.0), 157 (15.44), 156 (20.2), 154 (11.8), 143 (10.1), 128 (22.1), 115 (9.6), 102 (6.7), 77 (9.3), 43 (100). – HR-MS: 244.0861 (C₁₃H₁₂N₂O₃, ber. 244.0848).

Literatur

1. E. Vogel, J. Sombroek, Tetrahedron Lett. 1974, 1627.
2. E. Vogel, W. A. Böll, Angew. Chem. 78 (1966) 755; Angew. Chem. Internat. Edit. 5 (1966) 733.
3. E. Vogel, K. A. Klingensmith, W. Püttmann, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 3375.
4. R. Neidlein, W. Wirth, Helv. Chim. Acta 69 (1986) 1263.

5. H. Gollmann, J. Prakt. Chem. 157 (1904) 90.

6. R. Naudin, Hinkens, F. Faucon, J. P. Owen, Bull. Soc. Chim. Belg. 93 (1964) 953.

7. E. Vogel, W. A. Böll, Angew. Chem. 76 (1964) 784; Angew. Chem. Internat. Edit. 3 (1964) 642.

8. E. Vogel, H. D. Roth, Angew. Chem. 76 (1964) 145; Angew. Chem. Internat. Edit. 3 (1964) 228.

9. R. Neidlein, G. Lautenschläger, A. Gieren, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

Eingegangen am 11. Januar 1988

Guaianolides from *Centaurea chilensis* and *Centaurea floccosa*

Rosa E. Negrete, Nadine Backhouse, Aurelio San Martin

Laboratory of Pharmacognosy, Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Chile, Santiago, Chile

Bruce K. Cassels

Laboratoire de Pharmacognosie, Faculté de Pharmacie de Chatenay-Malabry, Université de Paris-Sud, France

Rudolf Hartmann and Eberhard Breitmaier*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

Aus dem Chloroform-Extrakt der oberirdischen Teile von *Centaurea chilensis* und *Centaurea floccosa* wurden zwei bekannte Guaianolide isoliert, 8 α -acetoxydehydrocostus lacton 1 und cynaropicrin 2. Die Identifizierung ihrer Strukturen erfolgte durch ein- und zweidimensionale ¹H- und ¹³C-NMR-Methoden. Dabei gelingt die vollständige Zuordnung aller Signale.

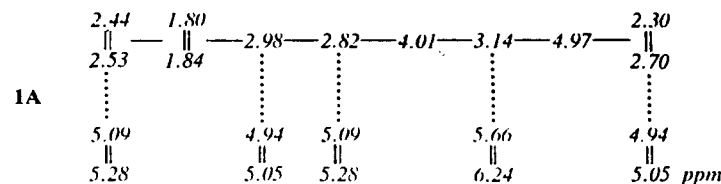
The chloroform extract of aereal parts of *Centaurea chilensis* and *Centaurea floccosa* afforded two known guaianolides, 8 α -acetoxydehydrocostus lactone 1 and cynaropicrin 2. Their structures were identified by one- and two-dimensional ¹H and ¹³C NMR methods. Full signal assignment is achieved.

Introduction

Centaurea chilensis Hook et Arn. and *Centaurea floccosa* are two compositae species growing in Chile and belonging to the tribe Cynareae. Two known guaianolides 1 and 2 have been isolated from the chloroform extracts of the aereal parts of both plants and identified by one- and two-dimensional ¹H and ¹³C NMR methods. No detailed assignment of ¹H and ¹³C NMR signals has so far been reported in the literature [1–8]. Thus, full signal assignment of the guaianolides 1 and 2 is given for reference in this report, while the absolute stereochemistry of cynaropicrin and related guaianolides has been described earlier [9].

Results and Discussion

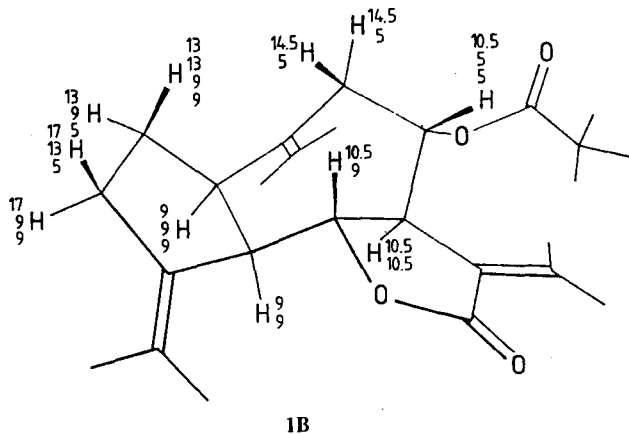
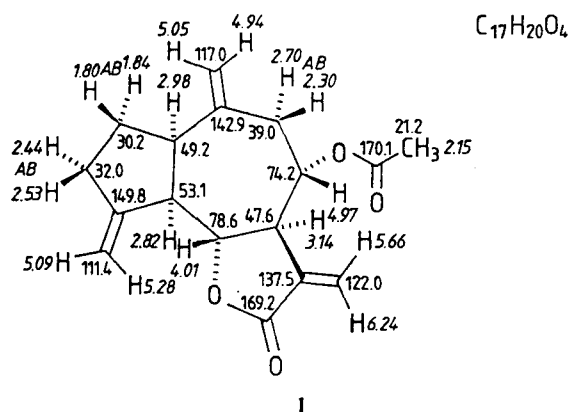
The chloroform extract of *Centaurea chilensis* afforded small amounts of colorless crystals with elemental composition C₁₇H₂₀O₄. Substructure 1A could be derived from the square correlations of a two-dimensional HH-COSY experiment.



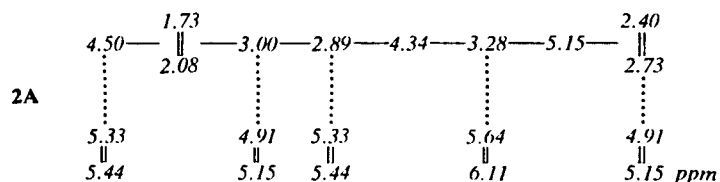
Couplings (connections): ——— geminal (²J)
----- vicinal (³J)
..... longer-range (⁴J)

* Korrespondenzautor: Prof. Dr. E. Breitmaier, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1.

Substructure 1A is clearly present in the guaianolide structure 1. Carbon-proton connectivities can then be obtained from a two-dimensional carbon-proton shift correlation *via* one-bond carbon-proton coupling in order to complete the shift assignment as given in structure 1. Only the assignments of the carboxy carbon signals (169.2 and 170.1 ppm) remain tentative as the sample concentration did not permit to perform a two-dimensional carbon-proton shift correlation *via* longer-range carbon-proton coupling. The relative configurations of all ring protons can be derived from the multiplicities and coupling constants of *vicinal* protons in the ¹H NMR spectrum. Protons *syn* to each other display *vicinal* couplings of about 5 Hz while coupling constants between 9 and 10.5 Hz are characteristic of *anti* protons. This can be verified in the Dreiding model structure 1B of the guaianolide 1, displaying repetitive coupling constants for coupling protons. An exceptional *vicinal* coupling of 13 Hz indicates an almost eclipsic arrangement of the *vicinal* protons appearing at 1.80 and 2.53 ppm.



An oily but pure compound of elemental composition C₁₉H₂₂O₆ was obtained from the chloroform extract of *Centaurea floccosa*. Proton connectivities according to substructure 2A were derived from the square correlations of the HH-COSY experiment.



Centaurea floccosa was air-dried, ground to a coarse powder, defatted with light petrol, and extracted with chloroform in a Soxhlet extractor. After evaporating the solvent, a dark syrupy residue (90 g) was obtained, part of which (45 g) was extracted with 85 % aqueous ethanol at room temperature. The aqueous solution obtained upon removal of ethanol was extracted with chloroform. Evaporation of the solvent afforded a residue (20 g) which was separated by column chromatography. Elution with light petrol - chloroform with increasing amounts of chloroform and then with chloroform - ethyl acetate with increasing amounts of ethyl acetate was performed. The residue obtained from fractions eluted from light petrol - chloroform (80 %) to chloroform - ethyl acetate (50 %) was rechromatographed over silicagel eluting successively with light petrol - chloroform (60 %), chloroform, chloroform - methanol mixtures with increasing amounts of methanol, and methanol. 120 fractions were collected. From chloroform - methanol (1.5 %) fractions, cynaropicrin 2 (3 g) was isolated as a colorless viscous oil, the purity of which was confirmed by TLC (silicagel G, chloroform - methanol, 90:10).

$[\alpha]_D^{20} = 90.5^\circ$ (CHCl₃, c = 1.1). C₁₉H₂₂O₆ (346, MS). - IR (cm⁻¹, KBr): 3400 (ν_{O-H}); 3086 (ν_{C-H}); 2940 (ν_{C-H}); 1760 (ν_{C=O}, α,β-unsaturated lactone); 1720 (ν_{C=O}, α,β-unsaturated ester); 1631 (ν_{C=C}). - ¹H and ¹³C NMR: formula 2.

References

- Z. Samek, M. Holub, B. Drożdż, G. Jommi, A. Corbella and P. Gariboldi, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4775.
- N. Ohno, H. Hirai, H. Yoshioka, X. A. Dominguez and T. J. Mabry, *Phytochemistry* **12** (1973) 221.
- A. Rustaiyan, A. Niknejad, C. Zdero and F. Bohlmann, *Phytochemistry* **20** (1981) 2427.
- K. L. Stevens, *Phytochemistry* **21** (1982) 1093.
- S. Oksuz and E. Putun, *Phytochemistry* **22** (1983) 2615.
- R. E. Negrete, N. Backhouse, S. Avendano and A. San Martin, *Plantes médicinales et phytothérapie* 1984, Tome XVIII, N° 4, 226.
- I. González Collado, F. A. Macías, G. M. Massanet and F. Rodríguez Luis, *Phytochemistry* **24** (1984) 2107.
- F. Bohlmann, P. Singh, J. Jakupovic and S. Huneck, *Planta Medica* **1985**, 74.
- A. Corbella, P. Gariboldi, G. Jommi, Z. Samek, M. Holub, B. Drożdż and E. Bloszyk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 386.

Eingegangen am 2. Februar 1988

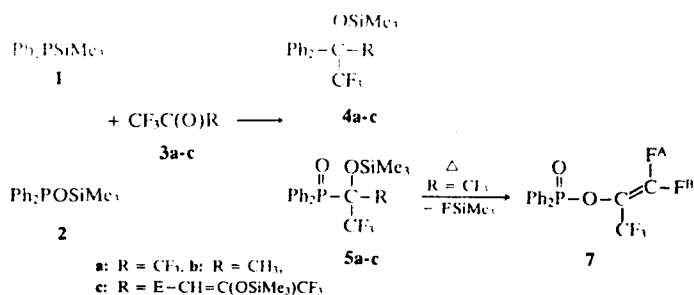
Reaktionen von Diphenyltrimethylsilylphosphan und -phosphinit mit fluorierten Ketonen

Von Rudolph Francke, Joachim Heine und Gerd-Volker Röschenhaler*

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen

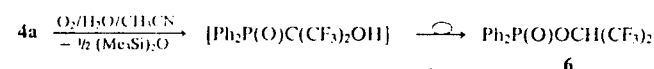
Silylierte Phosphite (RO)₂POSiMe₃ (R = Me, Et, Ph, SiMe₃) addieren sich an 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropanon-2 (Hexafluoraceton) **3a**, 1,1,1-Trifluorpropanon-2 (Trifluoraceton) **3b** und E-1,1,1,5,5,5-Hexafluor-4-(trimethylsiloxy)-3-pentenon-2 **3c** unter Bildung der Phosphonate (RO)₂P(O)C(CF₃)₂OSiMe₃ [1-3], (RO)₂P(O)C(CF₃)(CH₂)OSiMe₃ [1, 4] und E-(RO)₂P(O)C(CF₃)(OSiMe₃)CH=C(OSiMe₃)CF₃ [5]. Produkte der Umsetzung aus Diphenyltrimethylsilylphosphan [6] **1** und Hexafluoraceton wurden als Ph₂PC(CF₃)₂OSiMe₃ **4a** sowie Ph₂P(O)C(CF₃)₂SiMe₃ bzw. Ph₂POC(CF₃)₂SiMe₃ beschrieben, die durch ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren charakterisiert wurden [7]. Wir haben diese Reaktion wiederholt sowie **1** und Diphenyltrimethylsilylphosphinit **2** [8] zusätzlich mit den oben genannten fluorierten Ketonen **3a-c** umgesetzt.

* Dipl.-Chem. R. Francke, Dipl.-Chem. J. Heine, Prof. Dr. G.-V. Röschenhaler, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Fachbereich 2 der Universität, Leobener Straße, D-2800 Bremen 33.

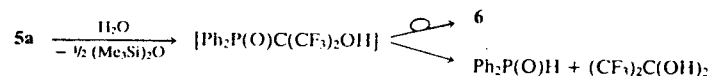


Schema

In 94%iger Ausbeute wurde aus **1** und **3a** das flüssige Phosphan **4a** erhalten (Schema), welches durch Hydrolyse ohne Sauerstoffausschluß nach Umlagerung von Ph₂P(O)C(CF₃)₂OH [9] das Phosphinat Ph₂P(O)OCH(CF₃)₂ **6** [9, 10] ergibt:



offenbar Nebenprodukt in der erwähnten früheren Umsetzung [7]. Aus dem Phosphinit **2** konnte das Phosphanoxid **5a** (Schema), ein Feststoff, gewonnen werden, der in Verbindung **6** bzw. Diphenylphosphanoxid [11] und Hexafluoraceton-Hydrat [12] hydrolysiert. Die Bildung von **5a** läßt sich als 1,4-Trimethylsilylgruppenwanderung verstehen [1].



Erhitzt man **5a** für drei Tage auf 50 °C, entstand Diphenyl-[2,2-difluor-1-(trifluormethyl)ethenyl]-phosphinat, **7** wobei Fluortrimethylsilan abgespalten wurde. Eine ähnliche Umwandlung findet auch bei (Me₃SiO)₂P(O)C(CF₃)₂OSiMe₃ [3] und (EtO)₂P(O)C(CF₃)₂OSiMe₃ [1] statt.

Trifluoraceton und **1** bzw. **2** reagierten zu dem Phosphan **4b** bzw. dem Phosphanoxid **5b**. Das Additionsprodukt von **2** an **3c** zerfiel langsam bei erhöhter Temperatur. So erhielt man nach fünf Minuten bei 50 °C 15 % Edukt **2**. Verbindung **4c** jedoch, aus **1** und **3c** zugänglich, war thermisch wesentlich beständig.

Die 70-eV-Massenspektren weisen für die Phosphane **4a-c** die charakteristischen Fragmente M⁺ + 1 (**4b**), M⁺ (**4a**), M⁺ - Ph (**4b**), M⁺ - 2Ph - CF₃ (**4b**: 100 %), M⁺ - Ph₂P (**4c**), Ph₂PO⁺ (**4a-c**), Ph₂P⁺ (**4a**: 100 %, **4c**), Ph⁺ (**4a-c**), Me₃Si⁺ (**4a**, **b**, **c**: 100 %) auf. Die Phosphanoxide **5a** und **b** fragmentieren zu M⁺ (**5b**), M⁺ - CH₃ (**5a**, **b**), M⁺ - SiMe₃ (**5a**), M⁺ - FSiMe₃ (**5a**), M⁺ - CH₃C(O)CF₃ (**5b**: 100 %), Ph₂PO⁺ (**5a**: 100 %), Ph⁺ (**5a**, **b**) und Me₃Si⁺ (**5a**, **b**). Häufige Bruchstücke von **7** sind M⁺, Ph₂PO⁺ (100 %) und Ph⁺.

Die ¹H-, ¹⁹F-, ³¹P-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Parameter (Tabelle 1) bestätigen eindeutig die Konstitution der Verbindungen. Die Zuordnung der Trimethylsilylprotonen-Resonanzen von **4c** und **5c** wurde nach Lit. [5] getroffen. Typisch für die Phosphane **4a-c** sind die großen Absolutwerte für ³J_{PF} (19.7-21.7 Hz [13] gegenüber 1.9-3.1 Hz für **5a-c**).

Bei **4c** und **5c** entsprechen die ¹⁹F-Signale zu niedrigerem Feld CF₃ an C-1 (³J_{PF} = 21.7 bzw. 3.1 Hz). Die Werte für die direkten P-C-Kopplungen sind abhängig von der Koordinationszahl an Phosphor [14, 15]. Für λ³σ³P-Verbindungen werden ¹J_{PC} = 50.2 (**4a**), 30.9 (**4b**) und 35.8 (**4c**), für λ⁵σ⁴P-Spezies 76.2 (**5a**) und 89.3 Hz (**5b**) gefunden. Das chirale Zentrum an C-1 bewirkt eine Verdoppelung der ¹³C-Signale der Phenylreste bei **4b**, **c** und **5b**. Auffällig sind die weitreichenden ¹⁹F-¹³C- bzw. ³¹P-¹³C-Kopplungen z. B. bei **4b**: ⁴J_{FC} = 0.8, ⁵J_{FC} = 1.0 und z. B. **4c**: ⁵J_{FC} = 1.6, ⁶J_{FC} = 0.7, ⁶J_{PC} = 0.7 Hz.