

FERDINAND BOHLMANN, HANS BORNOWSKI
und HUBERT SCHÖNOWSKY

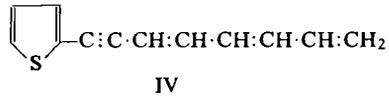
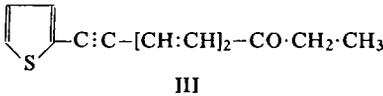
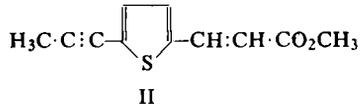
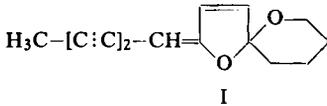
Polyacetylenverbindungen, XXXIX¹⁾

Über heterocyclisch substituierte Acetylenverbindungen
aus dem Tribus *Anthemideae* L.

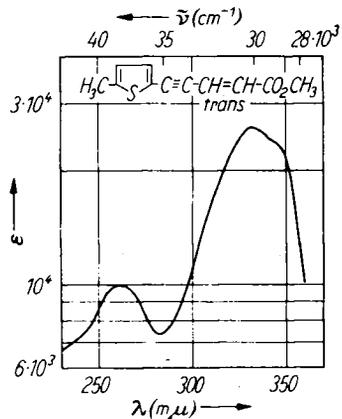
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 15. Januar 1962)

Aus verschiedenen Arten des Tribus *Anthemideae* L. werden Acetylenverbindungen mit Thiophen- bzw. Furanresten isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. Die biogenetischen Beziehungen werden diskutiert.

Vor kurzem haben wir über eine neue Klasse von heterocyclisch substituierten Polyinen berichtet²⁾. Als Beispiel sei I aufgeführt.



Die Verbindungen II–IV, die einen Thiophenrest enthalten, wurden bereits von N. A. SÖRENSEN und Mitarbb.³⁾ beschrieben. Sie sind aus Vertretern des Tribus *Anthemideae* L. isoliert worden.



Abbild. 1. UV-Spektrum von IX in Äther

¹⁾ XXXVIII. Mitteil.: F. BOHLMANN, CH. ARNDT, H. BORNOWSKI, H. JASTROW und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. **95**, 1320 [1962].

²⁾ F. BOHLMANN, P. HERBST, CH. ARNDT, H. SCHÖNOWSKY und H. GLEINIG, Chem. Ber. **94**, 3193 [1961].

³⁾ Proc. chem. Soc. [London] 1961, 98.

Bei der systematischen Untersuchung zahlreicher Arten dieses Tribus sind wir auf weitere derartige Acetylenverbindungen gestoßen. In der Gattung *Anthemis* L. sind Schwefelverbindungen besonders verbreitet; ihre Struktur konnte erst z. T. aufgeklärt werden. Ein mehrjähriger Vertreter dieser Gattung — *Anthemis nobilis* L. — enthält neben *cis*- und *trans*-Dehydromatricariaester zwei schwefelhaltige Acetylenverbindungen. Von den beiden, chromatographisch einheitlichen Substanzen, die sich in ihren UV-Maxima um 7 m μ unterscheiden, ist nur eine kristallin erhalten worden.

Die zuerst eluierte, kristalline Verbindung zeigt ein Maximum bei 331 m μ (s. Abbild. 1) und gibt nach alkalischer Verseifung eine krist. Säure der Zusammensetzung C₁₀H₈O₂. Das IR-Spektrum des Esters deutet auf das Vorliegen der Gruppierung

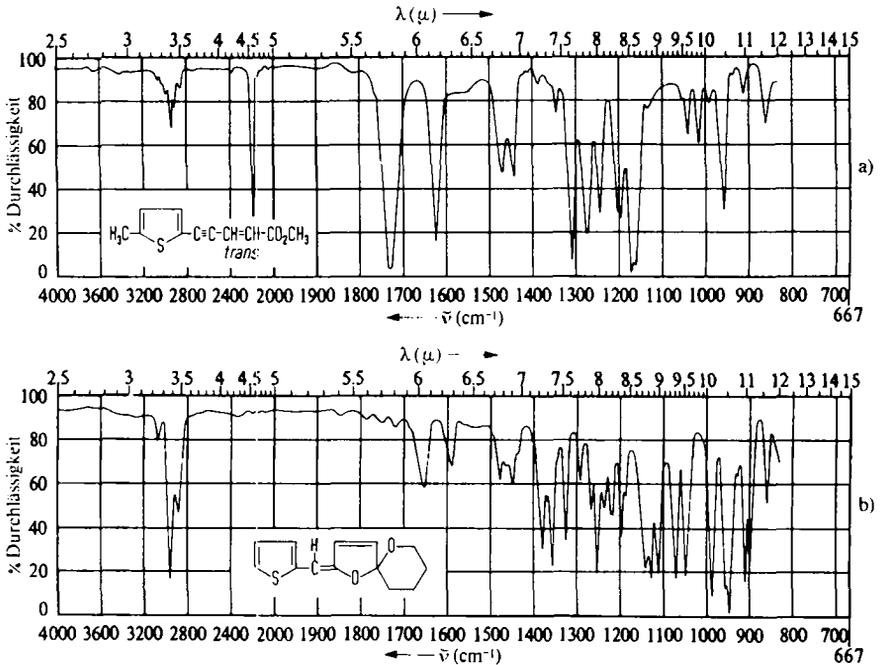
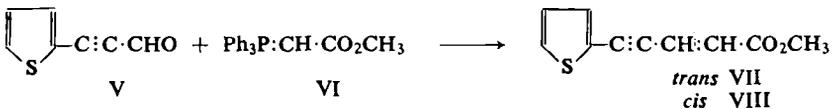


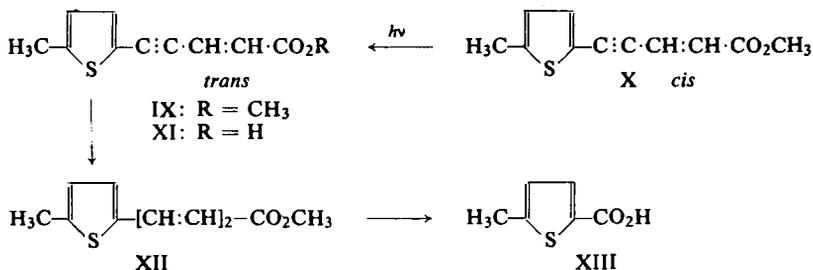
Abbildung 2. IR-Spektrum von IX (a) und XXII (b) in Tetrachlorkohlenstoff

—C: C·CH:CH—CO₂R (vgl. Abbild. 2a). Zur Deutung des UV-Spektrums muß eine Konjugation des ungesättigten Systems mit einem weiteren Chromophor angenommen werden. Der Schwefelgehalt läßt das Vorliegen eines Thiophenringes vermuten. Als Modellsubstanz haben wir daher den Ester VII dargestellt.

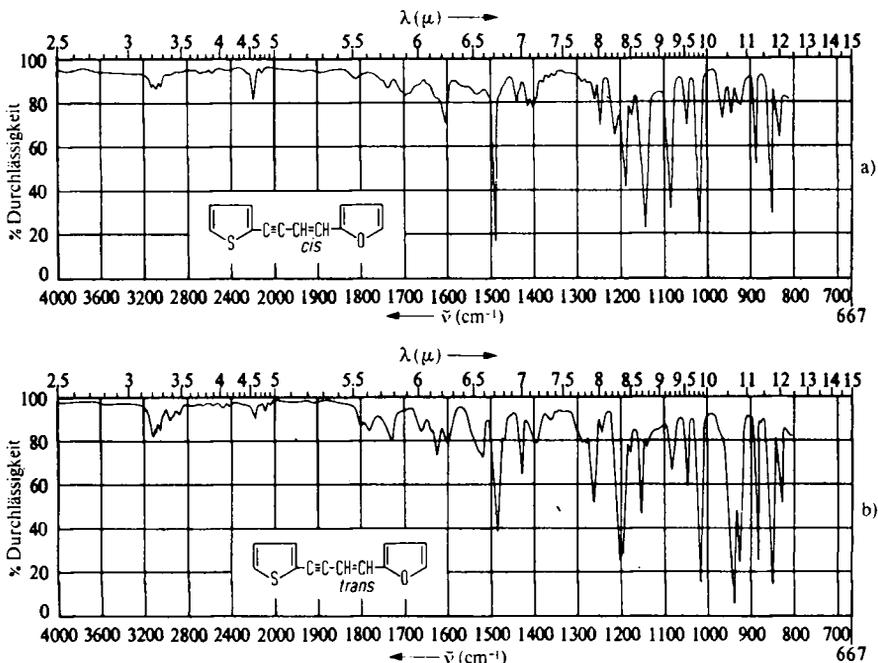
Durch Umsetzung der Grignard-Verbindung von Thienyl-(2)-acetylen mit Dimethylformamid erhält man den Aldehyd V, der durch Wittig-Reaktion mit dem Ylen VI den *trans*-Ester VII neben der *cis*-Verbindung VIII liefert:



Die beiden Isomeren lassen sich chromatographisch trennen. Während die *trans*-Verbindung kristallisiert, ist VIII bei Raumtemperatur flüssig. Das UV-Spektrum von VII ist gegenüber dem des Naturstoffs um ca. 10 m μ ins Kurzwellige verschoben, während sich die IR-Spektren sehr ähneln. Es ist daher naheliegend, im Naturstoff entsprechend der gefundenen Summenformel eine zusätzliche Methylgruppe anzunehmen. Dieses läßt sich durch oxydativen Abbau des partiell hydrierten natürlichen Esters (XII) sicherstellen. Man erhält so 5-Methyl-thiophen-carbonsäure-(2) (XIII). Somit muß dem kristallin erhaltenen Naturstoff die Struktur IX zukommen.



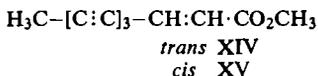
Die zweite Verbindung erweist sich als *cis*-Form X, denn durch UV-Isomerisierung wird es in IX übergeführt. X läßt sich in kleiner Menge auch aus *Artemisia vulgaris* L. isolieren. Hier haben wir außerdem noch das bereits aus *Tanacetum vulgare* L. isolierte 1-Acetoxy-tetradeca-triin-(8.10.12)-dien-(4.6)⁴⁾ aufgefunden. Das gleichzeitige Vor-



Abbild. 3. IR-Spektrum von XVI (a) und XVII (b) in Tetrachlorkohlenstoff

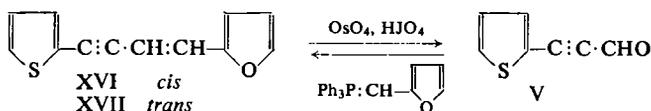
⁴⁾ F. BOHLMANN, CH. ARNDT und H. BORNOWSKI, Chem. Ber. 93, 1937 [1960].

kommen von IX und X neben *cis*- und *trans*-Dehydromatricariaester (XIV und XV) ist biogenetisch interessant, da IX und X formal durch H₂S-Addition in 6.9-Stellung an XIV bzw. XV entstanden sind, während bei II eine 4.7-Addition anzunehmen ist. Wie weit eine derartige, in vitro leicht verlaufende Addition⁵⁾ in der Pflanze möglich ist, muß jedoch noch untersucht werden.



Eine weitere schwefelhaltige Verbindung wird aus *Santolina pinnata* Viv. isoliert. Nach mehrfacher Chromatographie erhält man ein destillierbares farbloses Öl der Zusammensetzung C₁₂H₈OS und einem UV-Maximum bei 339 m μ . Das IR-Spektrum (s. Abbild. 3a) deutet auf das Vorliegen eines monosubstituierten Thiophenringes (Bande bei 860/cm) und evtl. eines Furanringes hin (Bande bei 890/cm), außerdem erkennt man eine C \equiv C-Bande bei 2200/cm.

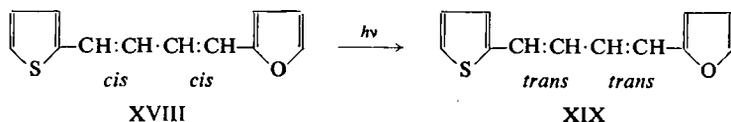
Einen weiteren Einblick in die Struktur gewinnt man durch oxydativen Abbau. Durch Permanganat-Oxydation erhält man Thiophen-carbonsäure-(2), während nach Hydroxylierung mit Osmiumtetroxyd und anschließender Perjodsäurespaltung der bereits oben beschriebene, synthetisch erhaltene Aldehyd V entsteht. Diese Befunde führen zur Struktur XVI, wenn man einen Furanring als weiteren Substituenten in Betracht zieht. Die Doppelbindung muß *cis*-Konfiguration besitzen, da im IR-Spektrum die Bande für eine *trans*-disubstituierte Doppelbindung fehlt. Durch UV-Isomerisierung läßt sich der Naturstoff erwartungsgemäß in die zugehörige kristalline *trans*-Verbindung XVII überführen (IR-Spektrum s. Abbild. 3b).



Der Aldehyd V gibt nach Umsetzung mit dem entsprechenden Ylen in glatter Reaktion XVII, das in allen Eigenschaften mit der *trans*-Verbindung, die durch Isomerisierung von XVI erhalten wird, identisch ist.

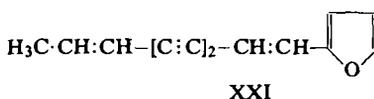
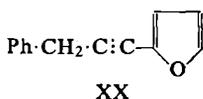
Die *trans*-Verbindung läßt sich auch in sehr geringer Menge als Naturstoff nachweisen.

Bemerkenswert ist die Verschiebung der UV-Absorption ins Langwellige bei der partiellen Hydrierung. Das *cis,cis*-Dien XVIII zeigt ein Maximum bei 349 m μ , ebenso wie das daraus durch UV-Isomerisierung erhaltliche *trans,trans*-Dien XIX. Beide Verbindungen sind kristallin.



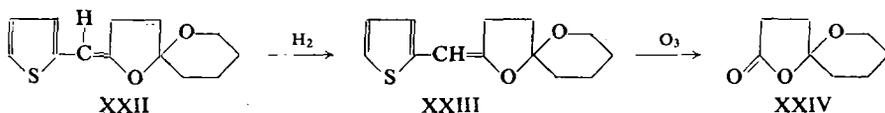
⁵⁾ K. E. SCHULTZ, J. REISCH und L. HÖRNER, Angew. Chem. 72, 920 [1960], sowie Privatmitteilung.

Das natürliche Vorkommen einer Verbindung mit Thiophen- und Furanring ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden, während bereits zwei furansubstituierte Acetylenverbindungen bekannt sind, das Carlinaoxyd⁶⁾ (XX) und das erst kürzlich isolierte Polyin XXI⁷⁾.



Eine weitere Thiophenverbindung haben wir schließlich aus *Artemisia ludoviciana* Nutt., aus *Chrysanthemum Balsamita* L. und aus *Artemisia purshiana* Bess. isoliert. Diese Substanz zeigt ein UV-Maximum bei 327 m μ und ein sehr charakteristisches IR-Spektrum (s. Abbild. 2b), das jedoch keine C \equiv C-Bande aufweist. Die Elementaranalyse gibt auf C₁₃H₁₄O₂S stimmende Werte. Die Anwesenheit eines Thiophenrings gibt sich im IR-Spektrum durch die Bande bei 860/cm und bei der Permanganat-Oxydation durch die Entstehung von Thiophen-carbonsäure-(2) zu erkennen. Die beiden Sauerstoffe müssen ätherartig gebunden sein, da im IR-Spektrum keine charakteristischen OH- oder Carbonyl-Frequenzen zu sehen sind. Auf das Vorliegen einer Enoläthergruppierung weist das Doublett bei 1640 und 1600/cm hin. Im übrigen weist das IR-Spektrum große Ähnlichkeiten mit dem von I auf. Wir haben daher die Hydrierung des Naturstoffs, der praktisch keine optische Aktivität zeigt, näher untersucht. Im Gegensatz zu dem Enolätherpolyin vom Typ I, wird in diesem Fall partiell ein Mol. Wasserstoff aufgenommen, und man erhält eine optisch aktive Substanz mit UV-Maximum bei 286 m μ . Im IR-Spektrum ist die eine der beiden C=C-Valenzschwingungen noch vorhanden. Durch Ozonisierung dieses Produkts erhält man nach chromatographischer Auftrennung ein Öl, das nach seinem IR-Spektrum ein Fünfringlacton darstellt. Auf Grund des IR-Spektrums und der C,H-Werte muß diesem Lacton die Struktur XXIV zukommen. Auch das NMR-Spektrum bestätigt diese Formel. Die vier Protonen des Lactonringes geben erwartungsgemäß ein typisches A₂B₂-Spektrum mit dem Zentrum bei 7.75, während die O-CH₂-Gruppe ein Multipl. bei 6.2 und die 3 ges. CH₂-Gruppen ein solches bei 8.2 geben⁸⁾. Die Intensitäten entsprechen genau den Protonzahlen.

Für die Struktur des einen Thiophenderivats ist demnach nur die Formulierung XXII möglich, und zwar ist nach den IR- und NMR-Spektren von den beiden möglichen *cis,trans*-Isomeren die *trans*-Form anzunehmen. Die Reaktionen sind in folgendem Schema wiedergegeben:



Das NMR-Spektrum von XXII ist mit der Struktur gut vereinbar.

Damit handelt es sich um eine Verbindung, die biogenetisch offensichtlich eng verwandt ist mit dem Enolätherpolyin I. In den untersuchten Pflanzen haben wir jedoch

⁶⁾ F. SEMMLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 726 [1906].

⁷⁾ J. JOSIOKO, H. HIRONO und Y. SASAKI, Chem. pharm. Bull. [Japan] 8, 949, 957 [1960].

⁸⁾ τ -Werte, bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard.

in keinem Falle XXII neben Verbindungen vom Typ I isolieren können. Wie bei *Tanacetum vulgare* L.²⁾, aus dem I isoliert worden ist, isoliert man hier außerdem das Trideca-triin-trien, Dehydromatricariaester und das Artemisiaketon, jedoch nicht den Thiophenester II, der aus *Tanacetum vulgare* L. isoliert worden ist. Die Inhaltsstoffe dieser beiden eng verwandten Pflanzen unterscheiden sich also dadurch, daß jeweils an Stelle eines Polyins ein entsprechendes Thiophenderivat vorliegt. Bemerkenswert ist, daß bei XXII im Vergleich zu I die endständige Methylgruppe fehlt, wie auch bei III und IV im Vergleich mit den entsprechenden Polyinen.

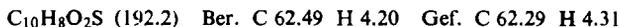
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE, dem ERP-SONDERVERMÖGEN und dem BUNDESATOMMINISTERIUM danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1 in Äther, die IR-Spektren im Beckman IR 4 und die NMR-Spektren im Varian DP 60 in Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Die Drehwerte wurden im Leitz LEP in Äther gemessen. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Frau Dr. FAASS). Die Schmp. wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt.

Isolierung von IX und X aus Anthemis nobilis L.: 1150 g zerkleinerte Wurzeln wurden zweimal mit Äther/Petroläther (1:1) extrahiert. Der erhaltene Extrakt (4,6 g Öl) wurde an 150 g SiO₂ chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man *Trideca-triin-(7.9.11)-trien-(1.3.5)*, mit 1% Ätherzusatz *trans-Dehydromatricariaester*, mit 1,5% Äther Fraktionen mit UV-Maximum bei 331 m μ (A) und mit gleichem Lösungsmittelgemisch *cis-Dehydromatricariaester*. Mit 3% Ätherzusatz wurden schließlich Fraktionen mit UV-Maximum bei 338 m μ (B) eluiert. Nach Rechromatographie von Fraktion A mit Petroläther/0,5% Äther konnte die Verbindung rein isoliert werden, gelbliche Kristalle, Schmp. 49° (aus Petroläther), UV-Spektrum s. Abbild. 1, IR-Spektrum s. Abbild. 2a).

40 mg des Esters IX wurden mit 1 n methanol. KOH 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Der saure Anteil ergab nach Umkristallisation aus Äther/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 175° (XI), $\lambda_{\max} = 328.5, 260 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 25700, 10200$), IR-Spektrum: —COOH 3200 bis 2600, 1720; —CH=CH— 1630, 965/cm.



Durch Rechromatographie der Fraktion B erhielt man X als blaßgelbes Öl, $\lambda_{\max} = 338 \text{ m}\mu$ IR-Spektrum: —C \equiv C— 2200; \equiv C—CH=CH—CO₂CH₃ (*cis*) 1740, 1620, 1210, 1175/cm.

5 mg X wurden in Petroläther mit einer Spur Jod 30 Min. mit UV-Licht bestrahlt. Nach Chromatographie erhielt man eine nach UV- und IR-Spektrum mit IX identische Verbindung.

50 mg IX wurden in Äther mit 30 mg Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff hydriert. Das Hydrierungsprodukt ozonisierte man in Essigester und erhielt nach oxydativer Aufarbeitung *5-Methyl-thiophen-carbonsäure-(2)*, die als Methylester durch Vergleich mit einem authent. Präparat identifiziert wurde.

Der Ester IX wurde auch aus *Artemisia vulgaris* L. isoliert. Bei der Chromatographie eines Extraktes aus 6 kg Wurzeln ließ sich nach mehrfacher Chromatographie der Fraktionen zwischen *cis-Dehydromatricariaester* und Artemisiaketon 240 mg IX isolieren. Nach dem Artemisiaketon wurde das bereits bekannte *1-Acetoxy-tetradeca-triin-(8.10.12)-dien-(4.6)* eluiert (Konz. ca. 0.002%).

Synthese von cis- und trans-5-Thienyl-(2)-penten-(2)-in-(4)-säure-(1)-methylester (VIII und VII): 5.4 g Thienyl-(2)-acetylen wurden in Äther mit 1 Äquiv. Äthylmagnesiumbromid umgesetzt und nach Beendigung der Äthanentwicklung unter Eiskühlung mit 11 g Dimethylformamid in 20 ccm Äther versetzt. Nach 1 stdg. Rühren bei 20° zersetzte man mit 200 ccm 5-proz. Schwefelsäure und nahm nach Stehenlassen über Nacht in Äther auf. Der erhaltene Aldehyd V wurde nach Chromatographie an SiO₂ als sehr stark riechendes gelbliches Öl erhalten; $\lambda_{\max} = 305 \text{ m}\mu$, IR-Spektrum: $-\text{CHO}$ 2875, 2770, 1675; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210; Thienyl-(2)- 860/cm. 400 mg davon ließ man der Ylenlösung aus 2 g des Phosphoniumsalzes aus Bromessigsäure-methylester in 20 ccm Methanol zutropfen, versetzte nach 30 Min. mit Wasser, extrahierte mit Äther und chromatographierte an SiO₂. Mit Petroläther/1% Äther eluierte man VII, farblose Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 67°, $\lambda_{\max} = (335), 320, 262 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = (18\,600), 20\,800, 9\,500$).

IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (*trans*) 1745, 1630, 1315, 1280, 1205, 1175, 1045, 1020, 960; Thienyl-(2)- 857/cm.

C₁₀H₈O₂S (192.3) Ber. C 62.47 H 4.20 Gef. C 62.61 H 4.33

Mit Petroläther/2% Äther eluierte man die *cis*-Verbindung VIII als farbloses Öl, $\lambda_{\max} = 325, 263 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17\,200, 8\,700$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (*cis*) 1740, 1620, 1210, 1175; Thienyl-(2)- 857/cm.

Isolierung von XVI und XVII aus Santolina pinnata Viv.: Der Extrakt aus 10 kg zerkleinerten Wurzeln wurde an SiO₂ chromatographiert und die Petrolätherfraktion (4 g Öl) mehrfach rechromatographiert. Die ersten Fraktionen enthielten ca. 2–3 mg XVII, anschließend eluierte man das reine *cis*-Isomere XVI, Ausb. ca. 3 g farbloses Öl, Sdp._{0.3} 100–110° (Kugelrohr, Badtemp.), $\lambda_{\max} = (356), 339, 260 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = (17\,500), 22\,000, 10\,400$) (in Hexan), IR-Spektrum: s. Abbild. 3 a).

C₁₂H₈OS (200.3) Ber. C 71.97 H 4.03 S 16.01 Gef. C 71.22 H 4.11 S 16.46

Kaliumpermanganatoxydation von XVI: 159 mg XVI in 8 ccm Pyridin und 2 ccm Wasser wurden unter Rühren mit 430 mg Kaliumpermanganat versetzt. Nach Absaugen des Mangandioxyds wurde i. Vak. eingedampft und nach Zugabe von verd. Schwefelsäure mit Äther extrahiert. Man erhielt 65 mg farblose Kristalle (aus Petroläther) vom Schmp. 128°, die in allen Eigenschaften mit authent. Thiophen-carbonsäure-(2) identisch waren. Eine Probe, mit Diazo-methan verestert, erwies sich gaschromatographisch als Thiophen-carbonsäure-(2)-methylester.

Abbau von XVI mit Osmiumtetroxyd: 205 mg XVI wurden in 10 ccm Äther mit 250 mg Osmiumtetroxyd und 0.2 ccm Pyridin umgesetzt. Nach Stehenlassen über Nacht isolierte man 452 mg Addukt, das mit einer alkalischen Mannitlösung 24 Stdn. geschüttelt wurde. Durch Ätherextraktion isolierte man ein Diol, das in Dioxan mit Perjodsäure gespalten wurde. Die Spaltprodukte ergaben nach Chromatographie an SiO₂ Thienyl-(2)-propargylaldehyd (V), der mit synthet. Aldehyd in allen Eigenschaften identisch war.

Isomerisierung von XVI: 137 mg XVI wurden in 20 ccm Hexan unter Zusatz einer Spur Jod 2 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt. Das Reaktionsprodukt wurde chromatographisch gereinigt. Mit Petroläther eluierte man zunächst Fraktionen, aus denen man durch Kristallisation aus Petroläther das kristalline *trans*-Isomere XVII isolieren konnte. Die erhaltenen Kristalle waren in allen Eigenschaften mit synthet. XVII identisch.

Partielle Hydrierung von XVI: 100 mg XVI wurden in Methanol mit Palladium/Bariumsulfat bis zur Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff hydriert. Das Hydrierungsprodukt wurde durch Chromatographie gereinigt; aus Petroläther erhielt man blaßgelbe Kristalle, Schmp. 60°, $\lambda_{\max} = 349 \text{ m}\mu$ (XVIII). IR-Spektrum: keine *trans*-Doppelbindung; Thienyl-(2)- 860; Furyl-(2)- 890/cm.

C₁₂H₁₀OS (202.3) Ber. C 71.25 H 4.99 Gef. C 71.14 H 5.13

Isomerisierung von XVIII: 50 mg XVIII wurden in 20 ccm Hexan mit einer Spur Jod 1 Stde. mit UV-Licht bestrahlt. Das erhaltene Produkt kam aus Petroläther in gelben Kristallen vom Schmp. 125–127°, $\lambda_{\max} = 363, 348.5, 265 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 37200, 46600, 6100$) (in Hexan) (XIX). IR-Spektrum: $(\text{CH}=\text{CH})_2$ 980/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS}$ (202.3) Ber. C 71.25 H 4.99 Gef. C 71.06 H 5.15

Synthese von XVII: Durch Umsetzung von 2-Brommethyl-furan mit Triphenylphosphin erhielt man das Phosphoniumsalz. 2 mMol des Salzes wurden in Äther mit 1.5 mMol Butyllithium umgesetzt und anschließend 1.5 mMol V in 5 ccm Äther zugegeben. Nach 10 Min. wurde mit verd. Säure versetzt und das in Äther aufgenommene Reaktionsprodukt nach Trocknen und Eindampfen durch Chromatographie gereinigt. Mit Petroläther erhielt man eine Fraktion, die aus Petroläther blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 61–62° bildete; IR-Spektrum s. Abbild. 3b. $\lambda_{\max} = 357, 332 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 35500, 40000$) (in Hexan).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OS}$ (200.3) Ber. C 71.97 H 4.03 Gef. C 71.65 H 4.17

Isolierung von XXII aus Artemisia ludoviciana Nutt.: 4400 g frische Wurzeln wurden zerkleinert und mit Äther/Petroläther zweimal extrahiert. Der Rohextrakt (11 g) wurde zunächst grob an einer Säule mit SiO_2 aufgetrennt und alle Fraktionen, die mit Petroläther/5% Äther eluiert wurden, erneut chromatographiert, nachdem vorher mit Methanol eine kristalline Begleitsubstanz abgetrennt worden war. Mit Petroläther eluierte man eine kleine Menge Trideca-triin-(7.9.11)-trien-(1.3.5), anschließend trans-Dehydromatricariaester und mit 1–2% Äther 1 g Öl mit UV-Maximum bei 327 m μ . Im Anschluß an diese Verbindung wurde Artemisiaketon eluiert. Die Fraktion mit Maximum bei 327 m μ enthielt nach dem IR-Spektrum noch einen Ester als Verunreinigung, der sich chromatographisch nicht völlig abtrennen ließ. Es wurde daher mit 10-proz. methanol. Kalilauge verseift. Der Neutralteil wurde nach nochmaliger Chromatographie und Destillation i. Hochvak., Sdp. 0.001 90–95° (Luftbadtemp.), rein erhalten (XXII). IR-Spektrum s. Abbild. 2b, UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = (342), 327, (315) \text{ m}\mu$ ($\epsilon = (13000), 21000, (18900)$). $[\alpha]_{20}^{546 \text{ m}\mu} = +1.5 \pm 1^\circ$ ($c = 3.2$, in Äther). NMR-Spektrum⁹⁾: ges. CH_2 Multipl. bei 8.2(6); $-\text{OCH}_2-$ Multipl. bei 6.2(2); $\text{H}-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{O}$ 4.3(1); $\text{CH}=\text{CH}$ Multipl. 4.2–3.7(2); Thienyl-(2)- Multipl. von 3.4–2.8(3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (234.3) Ber. C 66.64 H 6.02 Gef. C 67.06 H 6.35

Permanganatoxydation von XXII: 25 mg XXII wurden in Pyridin gelöst und mit der berechneten Menge gepulvertem Kaliumpermanganat portionsweise bei Raumtemp. oxydiert. Nach Absaugen des Mangandioxyds wurde das Destillat eingedampft, der Rückstand mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die erhaltenen Säuren wurden mit Diazomethan verestert und an SiO_2 chromatographiert. Die unpolarsten Fraktionen enthielten Thiophen-carbonsäure-(2)-methylester (Identifizierung durch Gaschromatogramm und IR-Spektrum).

Partielle Hydrierung von XXII: 400 mg XXII wurden in Äther unter Zusatz von 1% Eisessig mit 5-proz. Palladium/Bariumsulfat hydriert. Nach Aufnahme von ca. 1 Mol. Wasserstoff wurde die Hydrierung abgebrochen und das Reaktionsprodukt chromatographiert.

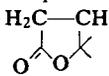
Farbloses Öl (XXIII), $\lambda_{\max} = 286 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16600$), IR-Spektrum: $-\text{CH}=\overset{|}{\text{C}}-\text{O}$ 1640/cm.

$[\alpha]_{20}^\circ$: λ 405 436 546 578 m μ ($c = 3.6$, in Äther)
+41.2 +30.6 +14.5 +12.2°

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (236.3) Ber. C 66.07 H 6.82 Gef. C 66.48 H 6.74

⁹⁾ τ -Werte, bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard. In Klammern die durch Integration ermittelten Protonzahlen.

Ozonisierung von XXIII: 230 mg XXIII wurden in 10 ccm Essigester mit 1.5 Moll. Ozon umgesetzt. Das Ozonid wurde durch Hydrierung mit Palladium/Bariumsulfat gespalten und die Reaktionsprodukte an SiO₂ chromatographisch aufgetrennt. Mit Petroläther/15% Äther eluierte man ein *Lacton (XXIV)*, Sdp._{0.1} 90°, IR-Spektrum: Fünfringlacton 1800/cm.

NMR-Spektrum⁹⁾: ges. CH₂ Multipllett bei 8.2 (6);  Multipllett von 8.2–7.1

(4); –OCH₂– Multipllett bei 6.2 (2).

C₈H₁₂O₃ (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.65 H 7.96