

FERDINAND BOHLMANN, KÄTHE-MARIE KLEINE und
HANS BORNOWSKI

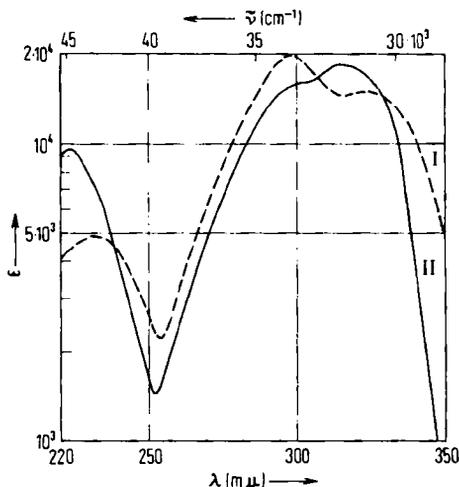
Polyacetylenverbindungen, XLI¹⁾

Über zwei Thiophenketone aus *Artemisia arborescens* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 12. Juni 1962)

Die Struktur von zwei neuen Thiophen-acetylenen wird geklärt. Die Konstitutionen stehen offenbar in enger biogenetischer Beziehung zu den Vorstufen der „klassischen“ Polyine.

Die auf Sizilien heimische Beifuß-Art — *Artemisia arborescens* L. — enthält in geringer Menge zwei Verbindungen, die nach sorgfältiger Chromatographie kristallin erhalten werden konnten. Die relativ uncharakteristischen UV-Spektren (s. Abbild. 1) geben zunächst keinen Anhalt über die Struktur der Naturstoffe. Die IR-Spektren (s. Abbild. 2) lassen jedoch deutlich das Vorliegen einer C=C-Bindung erkennen.

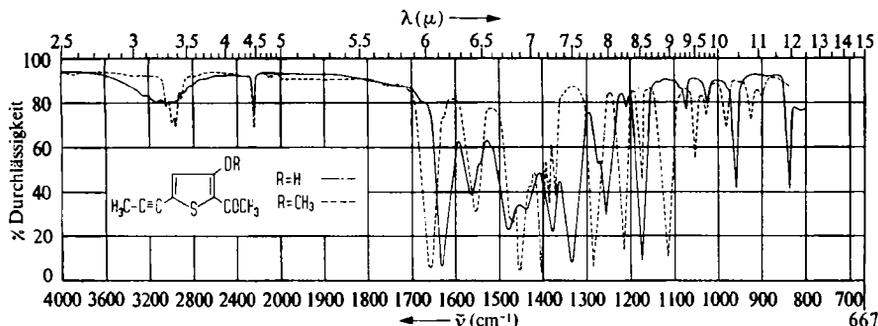


Abbild. 1. UV-Spektren von I (---) und II (—) (in Äther)

Die Elementaranalyse gibt für die beiden Verbindungen auf $C_9H_8O_2S$ (A) bzw. $C_{10}H_{10}O_2S$ (B) stimmende Werte. Die bei der Chromatographie zuerst eluierte Verbindung (A) zeigt im IR-Spektrum eine breite OH-Brückenbindung. Der Naturstoff gibt weiterhin eine positive Eisenchlorid-Reaktion. Es ist daher wahrscheinlich, daß in der einen Verbindung (A) eine freie, in der anderen (B) eine methylierte OH-

¹⁾ XL. Mitteil.: F. BOHLMANN und H. JASTROW, Chem. Ber. **95**, 1742 [1962].

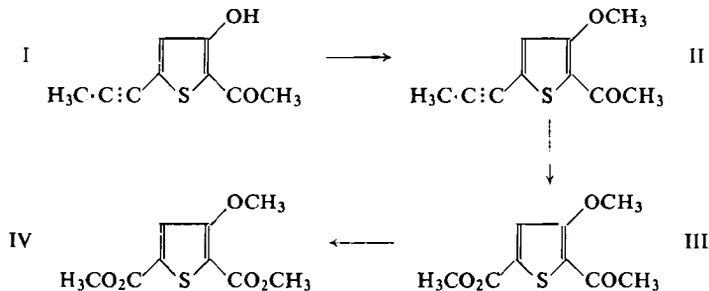
Gruppe vorliegt. Durch Methylierung mit Dimethylsulfat läßt sich in der Tat die Verbindung A in B überführen. Das Vorliegen einer Ketogruppe zeigt sich aus dem



Abbild. 2. IR-Spektren von I (—) und II (---) (in Tetrachlorkohlenstoff)

Ergebnis der Boranat-Reduktion. Man erhält eine Verbindung, deren UV-Maximum um ca. 20 μ ins Kurzwellige verschoben ist.

Für die weitere Klärung des nunmehr auf eine Verbindung eingeeengten Strukturproblems war das NMR-Spektrum sehr aufschlußreich. Man erkennt vier scharfe Signale mit τ -Werten bei 7.94 (3); 7.53 (3); 6.10 (3) und 3.20 (1). Daraus ergibt sich, daß alle Protonen ungekoppelt sind. Das Signal bei 6.10 ist einer O—CH₃-Gruppe zuzuordnen, während die bei 7.94 bzw. 7.53 liegenden Signale einer \equiv C—CH₃ bzw. einer —CO—CH₃-Gruppe zugeordnet werden können. Da die Verbindung A eine Wasserstoffbrücke zeigt, muß die OCH₃-Gruppe in *o*-Stellung zur Carbonylgruppe stehen. Damit kommen für die Naturstoffe die Strukturen I bzw. II in Betracht, wobei jedoch die Stellung der Substituenten am Thiophenring offen ist.



Durch Abbau lassen sich die Strukturen eindeutig sicherstellen. II ergibt bei der Kaliumpermanganat-Oxydation in Pyridin eine Säure, die mit Diazomethan einen Ketoester (III) liefert, wie aus dem IR-Spektrum eindeutig zu entnehmen ist. Auch das NMR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Signale [τ = 7.56 (3); 6.14 (3); 6.0 (3); 2.6 (1)]. Durch Hypochlorit-Oxydation läßt sich das Keton III zu einer Säure abbauen, die mit Diazomethan den Diester IV liefert. IV ist identisch mit dem Methylierungsprodukt des bereits bekannten Hydroxythiophens²⁾. Durch Kondensation

²⁾ H. FIESELMANN und P. SCHIPPRAK, Chem. Ber. 89, 1897 [1956].

Charakteristisch für α -Thienylcarbonylverbindungen ist weiterhin die Bande bei 1550–1570/cm, die evtl. mit der besonderen Elektronenverteilung im Thiophenring zusammenhängt. Einige charakteristische Banden zeigt Tab. 2.

Tabelle 2.

	IR-Banden			NMR-Signale			
	—COOR	>CO		$\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	—COCH ₃	—OCH ₃	
I	—	1630	1560	7,9	7,65	—	3,3
II	—	1650	1550	7,9	7,53	6,1	3,2
III	1740	1670	1570	—	7,56	6,14, 6,0	2,6
IV	1740	—	1570				

Die NMR-Spektren der untersuchten Substanzen zeigen alle die zu erwartenden Signale. Die Protonen der CH₃-Gruppe in den Ketonen I, II und III zeigen eine etwas stärkere chemische Verschiebung als normale Methylketone, ebenso wie die Protonen der —OCH₃-Gruppe. Bemerkenswert ist die Verschiebung des Signals für das Thiophenproton in III gegenüber dem bei I und II. Dieser Effekt ist offenbar auf die Anisotropie der nachbarständigen Carbonylgruppe zurückzuführen. Die Signale zeigt Tab. 2.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden im Beckman IR 4 in Tetrachlorkohlenstoff, die UV-Spektren im Beckman DK 1 in Äther und die NMR-Spektren im Varian DP 60 mit TMS als innerem Standard gemessen. Die Schmp. bestimmte man unter dem Leitz-Heiztischmikroskop. Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. FAASS ausgeführt.

Isolierung von I und II aus Artemisia arborescens L.: 6 kg Wurzeln, die in diesem Frühjahr in Sizilien gesammelt wurden, zerkleinerte man und extrahierte zweimal mit Äther/Petroläther (1:1). Der Extrakt (52 g) wurde in Benzol gelöst an 600 g SiO₂ chromatographiert. Zunächst eluierte man eine kleine Menge *trans*-Dehydromatricariaester, dann mehrere Fraktionen ohne Acetylenverbindungen, dann ein Gemisch, das erst durch mehrfache Chromatographie aufgetrennt werden konnte (I und II). Mit Petroläther/Äther (1:1) wurde schließlich eine Substanz eluiert, die aus Äther kristallisierte, Schmp. 121,5°, UV-Spektrum: λ_{max} 286, 234,5 m μ (ϵ = 8500, 9200). Das IR-Spektrum war identisch mit dem von Sesamin.

C₂₀H₁₈O₆ (354,3) Ber. C 67,79 H 5,12 Gef. C 68,08 H 5,19; M. G. Gef. 353

Das Gemisch (I und II) wurde erneut chromatographiert. Mit Petroläther/2,5% Äther eluierte man 76 mg Öl, aus dem nach erneuter Chromatographie 40 mg kristallines I erhalten werden konnte, Schmp. 100,5° (aus Petroläther), UV-Spektrum s. Abbild. 1, IR-Spektrum

s. Abbild. 2. NMR-Spektrum: $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 7,9 (3); —COCH₃ 7,65 (3);  3,3 (1) (in Deuteriochloroform).

C₉H₈O₂S (180,2) Ber. C 60,0 H 4,48 Gef. C 60,15 H 4,78

Mit Petroläther/5% Äther eluierte man 500 mg Öl, aus dem man 400 mg Kristalle vom Schmp. 90–91° erhielt (II), UV-Spektrum s. Abbild. 1, IR-Spektrum s. Abbild. 2. NMR-

Spektrum: $\equiv \text{C}-\text{CH}_3$ 7.94 (3); $-\text{COCH}_3$ 7.53 (3); $-\text{OCH}_3$ 6.10 (3);  3.2 (1) (in Deuteriochloroform).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (194.3) Ber. C 61.82 H 5.19 S 16.50 Gef. C 61.87 H 4.91 S 15.78

Überführung von I in II: 20 mg I wurden in 3 ccm Aceton mit 100 mg gepulv. Kaliumcarbonat und 0.1 ccm Dimethylsulfat 90 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und chromatographierte an SiO_2 . Mit Petroläther/5% Äther eluierte man eine Verbindung, die aus Petroläther kristallisierte und in allen Eigenschaften mit II identisch war.

Kaliumpermanganat-Oxydation von II: 75 mg II wurden in 2 ccm Pyridin und 1 ccm $n/10$ KOH unter Rühren portionsweise mit 300 mg gepulv. Kaliumpermanganat versetzt. Anschließend erwärmte man 5 Min. auf dem Wasserbad und dampfte nach Absaugen des ausgefallenen Mangandioxyds i. Vak. ein. Nach Ansäuern mit Salzsäure nahm man in Äther auf und veresterte mit Diazomethan. Den Eindampfrückstand chromatographierte man an SiO_2 . Mit Petroläther/Äther (10:1) eluierte man eine Verbindung, die aus Petroläther/Äther kristallisierte. Die Verbindung war in allen Eigenschaften identisch mit synthetisch dargestelltem *2-Acetyl-3-methoxy-thiophen-carbonsäure-(5)-methylester* (III).

Hypochlorit-Oxydation von III: 15 mg III wurden mit 0.5 ccm 10-proz. Natronlauge durch kurzes Erwärmen verseift und mit 3 ccm 10-proz. Natriumhypochlorit-Lösung 10 Min. auf 70° erwärmt. Nach dem Ansäuern nahm man in Äther auf und veresterte den Rückstand mit Diazomethan. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man farblose Kristalle, die mit *3-Methoxy-thiophen-dicarbonensäure-(2.5)-dimethylester* (IV) völlig identisch waren.

Reduktion von II mit Natriumborhydrid: 10 mg II wurden in 2 ccm Dioxan und 1 ccm Wasser mit 20 mg Natriumborhydrid reduziert. Die erhaltene Verbindung zeigte UV-Maxima bei 291.5, 260, 251.5 $\text{m}\mu$.

3-Methoxy-thiophen-dicarbonensäure-(2.5)-dimethylester (IV): 1 g *3-Hydroxy-thiophen-dicarbonensäure-(2.5)-dimethylester*²⁾ wurde in 10 ccm Aceton unter Zusatz von 2 g gepulv. Kaliumcarbonat 1 Stde. mit 2 ccm *Dimethylsulfat* zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 120°, UV-Spektrum: λ_{max} 316, 268.5 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 8900, 11900$). IR-Spektrum: $-\text{COOR}$ 1740,  $-\text{CO}-$ 1570/cm.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$ (230.2) Ber. C 46.95 H 4.38 Gef. C 47.10 H 4.35

2-Acetyl-3-methoxy-thiophen-carbonsäure-(5)-methylester (III): Analog der Methode von FIESELMANN²⁾ wurde 1 g *Acetylendicarbonsäureester* mit 630 mg Mercaptoaceton umgesetzt. Das erhaltene Kondensationsprodukt wurde wie oben mit *Dimethylsulfat* veräthert. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 93–94°, UV-Spektrum: λ_{max} 321, 279.5 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 10400, 10950$). IR-Spektrum: $-\text{COOR}$ 1740, $-\text{COCH}_3$

1670,  $-\text{CO}-$ 1560/cm. NMR-Spektrum: $-\text{COCH}_3$ 7.56 (3); $-\text{OCH}_3$ 6.14 (3) und  2.6 (1) (in Tetrachlorkohlenstoff).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (214.2) Ber. C 50.45 H 4.71 Gef. C 50.75 H 4.70