

FERDINAND BOHLMANN, KÄTHE-MARIE KLEINE
und CHRISTIAN ARNDT

Polyacetylenverbindungen, LXII¹⁾

Über natürlich vorkommende Thiophenacetylenverbindungen

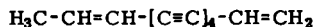
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 20. Februar 1964)

Die Untersuchung einer größeren Zahl der verschiedensten Vertreter aus der Familie *Compositae* ergibt neun neue Thiophenderivate, deren Strukturen enge biogenetische Beziehungen zu bereits bekannten Polyinen erkennen lassen. Die Verbreitung dieser Verbindungen legt gewisse botanische Verwandtschaften nahe.

In den letzten beiden Jahren haben wir einige hundert Compositen aus etwa 140 verschiedenen Gattungen auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Es zeigte sich dabei, daß das Pentain-en I bei weitem am häufigsten vorkommt und neben II typisch ist für zehn von zwölf Tribus dieser Familie.



I



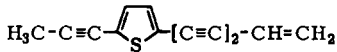
II

Die Konzentration dieser Verbindungen ist jedoch fast immer sehr gering. Sehr häufig wird jedoch der Kohlenwasserstoff I von unpolaren Verbindungen mit einem relativ uncharakteristischen UV-Spektrum begleitet. Ähnliche Substanzen mit Maxima bei 333–338 m μ haben wir auch als Begleiter anderer Polyin-Kohlenwasserstoffe isoliert. In allen Fällen sind jedoch die Konzentrationen sehr gering, so daß eine Reindarstellung und Strukturauflklärung auf große Schwierigkeiten stieß, vor allem, weil diese Substanzen fast immer von einer roten, unpolaren Verbindung begleitet werden, die kaum abtrennbar ist.

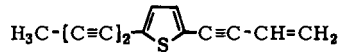
Aus *Schkuhria senecioides* Ness. haben wir schließlich etwa 10 mg einer öligen Substanz in reiner Form isolieren können. Die Elementaranalyse gibt auf C₁₃H₈S hinreichend stimmende Werte. Das sehr charakteristische IR-Spektrum läßt neben C \equiv C-Bindungen die Anwesenheit einer konjugierten Vinylgruppe erkennen. Diese Verbindung mit UV-Maxima bei 358 und 338 m μ haben wir aus vielen anderen Arten, vor allem aus dem Tribus *Heliantheae*, neben I isoliert. Das NMR-Spektrum zeigt eine H₃C–C \equiv C-Gruppierung (s 7.92 τ (3))²⁾, ein ABC-Multipllett für die Vinylgruppe bei 4.0–4.6 τ (3) sowie zwei Dubletts bei 2.8 und 2.9 τ , die nachbarständigen β -Thiophenprotonen zugeordnet werden müssen. Damit kommen für den Naturstoff nur die Strukturen III oder IV in Betracht.

1) LXI. Mitteil.: F. BOHLMANN, R. ENKELMANN und W. PLETTNER, Chem. Ber. 97, 2118 [1964], vorstehend.

2) Die NMR-Spektren wurden in CCl₄ mit dem Varian DP 60 (TMS als innerer Standard) gemessen. In Klammern sind die elektronisch integrierten Protonenzahlen angegeben. (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.)

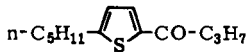


III

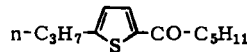


IV

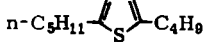
Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist aufgrund der spektralen Daten nicht möglich. Die katalytische Hydrierung sollte entweder 2-Propyl-5-hexyl- oder 2-Butyl-5-amyl-thiophen ergeben. Diese beiden Thiophene haben wir zunächst auf eindeutigen Wege synthetisiert. Ausgehend von 2-n-Amyl- bzw. 2-n-Propyl-thiophen erhält man mit n-Buttersäure bzw. n-Caprönsäure die Ketone V bzw. VI, die durch eine modifizierte Clemmensen-Reduktion die gewünschten Dialkylthiophene VII bzw. VIII ergeben.



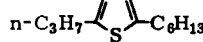
V



VI



VII



VIII

Leider lassen sich jedoch VII und VIII nicht gaschromatographisch trennen. Dagegen war zu erwarten, daß eine massenspektroskopische Identifizierung möglich sein sollte. Die Massenspektren von VII und VIII geben in der Tat eine eindeutige Zuordnungsmöglichkeit³⁾.

VII gibt als Hauptpeaks die Massenzahlen 167 (210–43 [= C₃H₇]) und 153 (210–57 [= C₄H₉]), während VIII Spaltstücke der Massenzahlen 181 (210–29 [= C₂H₅]) und 139 (210–71 [= C₅H₁₁]) liefert. Diese Massen entsprechen jeweils den Produkten, die durch eine Spaltung der β-C–C-Bindung in den Seitenketten entstehen, wie es für Alkylthiophene bekannt ist⁴⁾. Dem Hydrierungsprodukt des Naturstoffs kommt nach dem Massenspektrum die Konstitution VIII zu, und dementsprechend muß dem Naturstoff selbst die Konstitution III zugeordnet werden. Er stellt damit formal ein H₂S-Anlagerungsprodukt an I dar, das ebenfalls aus *Schkuhria senecioides* Ness. isoliert werden kann. Derartige Beispiele, daß S-Verbindungen neben den entsprechenden Polyinen vorkommen, haben sich in der letzten Zeit immer mehr gehäuft. Schon jetzt sind 50 solche Fälle bekannt⁵⁾. Besonders häufig findet man S-Verbindungen im Tribus *Helenieae*. Neben Thioäthern und deren Sulfoxyden sind es vor allem Thiophene (IX–XII). Da diese Substanzen relativ uncharakteristische UV-Spektren zeigen, sind sie früher oft übersehen worden, zumal die Konzentrationen meistens sehr gering sind.

3) Herrn Prof. Dr. H. H. INHOFFEN und Dr. C. CORDES, Techn. Hochschule Braunschweig, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

4) I. W. KINNEY und G. L. COOK, *Analytic. Chem.* **24**, 1391 [1952].

5) a) F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und C. ARNDT, *Fortschr. chem. Forsch.* **4**, 138 [1963];

b) F. BOHLMANN, K. M. KLEINE und H. BORNOWSKI, *Chem. Ber.* **95**, 2934 [1962];

c) F. BOHLMANN und P. HERBST, ebenda **95**, 2945 [1962]; d) F. BOHLMANN, P. HERBST und

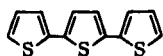
I. DOHRMANN, ebenda **96**, 226 [1963]; e) F. BOHLMANN und K. M. KLEINE, ebenda **96**,

1229 [1963]; f) F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI und K. M. KLEINE, ebenda **96**,

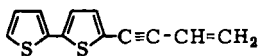
1485 [1963]; g) F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI, K. M. KLEINE und P. HERBST,

ebenda **97**, 1179 [1964].

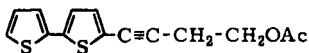
Bei der Überprüfung der Inhaltsstoffe aus *Tagetes*-Arten zeigte es sich, daß die Struktur des isolierten Dithienylacetats^{5c)} korrigiert werden muß. Der Naturstoff, der in allen bisher untersuchten *Tagetes*-Arten vorkommt, zeigt im IR-Spektrum bei der Messung in normaler Konzentration keine $C\equiv C$ -Bande, in höherer Konzentration ist jedoch eine solche bei 2200/cm zu erkennen. Bemerkenswert ist die Aufspaltung der OH-Bande (3638 und 3603/cm) beim entsprechenden Alkohol. Das NMR-Spektrum des Alkohols zeigt entsprechend nur die Signale für die fünf Protonen des Dithienyl-Restes sowie zwei Triplets bei 6.19 (2) und 7.32 τ (2), die einem A_2X_2 -System entsprechen. Außer dem für das OH-Proton findet man keine weiteren Signale, so daß dem Naturstoff nur die Konstitution XI zukommen kann; das beschriebene Acetat mit Doppelbindung ist also nicht vorhanden. Die Thiophenverbindungen IX–XII stehen offensichtlich ebenfalls in enger biogenetischer Beziehung zu I, das meistens in den gleichen Arten in minimaler Konzentration zu erkennen ist.



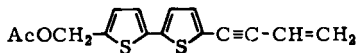
IX



X



XI

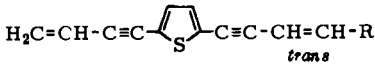


XII

Aus zwei anderen Gattungen des Tribus *Helenieae* haben wir weitere Thiophenverbindungen isoliert. Eine Substanz mit einem UV-Maximum bei 333.5 $m\mu$, die auch in den oberirdischen Teilen von *Serratula radiata* M. Bieb. (Tribus *Cynareae*) und *Bidens connatus* Mühlenbg. (Tribus *Heliantheae*) vorkommt, haben wir aus *Lasthenia glaberrima* DC. und einigen *Baeria*-Arten isoliert. Das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit von $C\equiv C$ -Bindungen, einer *trans*-Doppelbindung und einer Vinylgruppe. Die Elementaranalyse der öligen Substanz gibt auf $C_{13}H_{10}S$ stimmende Werte, so daß das Vorliegen eines Thiophenringes wahrscheinlich ist. Das NMR-Spektrum bestätigt diese Annahme. Man findet ein Signal bei 3.04 τ (2), das charakteristisch ist für ein AB-System mit sehr geringen Unterschieden in der chemischen Verschiebung. Die Lage entspricht β -ständigen Protonen in einem weitgehend symmetrisch α,α' -disubstituierten Thiophenderivat. Ein Multiplett bei 3.8–4.6 τ (3) muß der bereits dem IR-Spektrum entnommenen Vinylgruppe zugeordnet werden. Das Vorliegen der Gruppierung $CH_3-CH=CH-$ ergibt sich aus dem Doppeldublett bei 8.11 τ (3) ($J = 6$ und 1.5) und den olefinischen Signalen (qd 3.9 τ (1) [$J = 15$ und 6] und qd 4.35 τ (1) [$J = 15$ und 1.5]). Die einzig mögliche Struktur für den Naturstoff ist demnach XIII. Die katalytische Hydrierung ergibt entsprechend 2-Butyl-5-amylthiophen. XIII steht somit in enger biogenetischer Beziehung zu dem En-tetrain-en II, das in *Bidens*- und *Serratula*-Arten stets zu finden ist.

Aus den Wurzeln von *Baeria aristata* Cav. haben wir neben XIII stärker polare Verbindungen isoliert. Das UV-Spektrum der polarsten Substanz stimmt praktisch mit dem von XIII überein, während das ebenfalls dem von XIII ähnliche IR-Spektrum eine OH-Gruppe erkennen läßt. Die sehr geringe Substanzmenge war nicht völlig rein

erhältlich; sie wurde daher über den Azobenzolcarbonsäureester gereinigt. Dessen NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen der Protonen des Azobenzolcarbonsäure-Restes praktisch die gleichen Signale wie das von XIII; es fehlt lediglich das Methylsignal, an dessen Stelle ein verbreitertes CH_2 -Dublett bei 5.05 τ erscheint, charakteristisch für die Gruppierung $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCO}-$. Demnach dürfte dem Alkohol die Konstitution XIV zuzuordnen sein.



XIII: R = CH_3

XIV: R = CH_2OH

XV: R = $\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$

XVI: R = CH_2OAc

XVII: R = CHO

Neben XIV isoliert man in sehr kleiner Menge ein Acetat mit dem gleichen UV-Spektrum wie das von XIV, so daß das Vorliegen von XVI wahrscheinlich ist. Schließlich haben wir auch den entsprechenden Aldehyd XVII gefunden, der aus Petroläther kristallisiert. Das UV-Spektrum mit einem Hauptmaximum bei 360.5 $m\mu$ sowie vor allem das IR-Spektrum, das die Gruppierung $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ sowie eine Vinylgruppe erkennen läßt, sprechen für die Formel XVII, gestützt auch durch die Natriumborant-Reduktion zu XIV. Damit enthält diese *Baeria*-Art ebenso wie *Baeria coronaria* A. Gr. und *Baeria chrysostoma* die gleichen Thiophen-Analoga des Tetrains II und seiner Sauerstoffderivate. Den von II abgeleiteten Alkohol und den Aldehyd haben wir bereits aus *Bidens tripartita* L. isoliert⁶⁾.

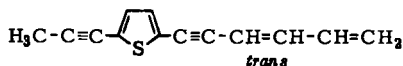
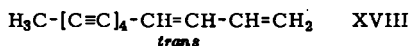
Aus zwei *Rudbeckia*-Arten und zwei *Melampodium*-Arten, die beide zum Tribus *Heliantheae* gehören, haben wir eine weitere Thiophenverbindung erhalten. Die Wurzeln von *Rudbeckia amplexicaulis* Vahl. ergeben nach sorgfältiger, mehrfacher Chromatographie zunächst in sehr geringer Menge den Kohlenwasserstoff XVIII, den wir bereits synthetisch dargestellt haben⁷⁾. Das Vorkommen von XVIII war schon lange vermutet worden^{7,8)}, da mehrere bekannte Polyine in enger biogenetischer Beziehung zu dem bisher noch nicht isolierten Tetrain-dien XVIII stehen. Im Anschluß an XVIII eluiert man eine Verbindung, die wiederum sehr schwer von einem roten Farbstoff abzutrennen ist, der weit verbreitet zu sein scheint. Die Struktur dieser unpolaren roten Substanz ist noch völlig ungeklärt. Erste Anhaltspunkte lassen ein Polyin vermuten, das jedoch noch nicht völlig rein zu erhalten war. Die nach mehrfacher Chromatographie schließlich abgetrennte farblose Verbindung mit UV-Maxima bei 357 und 334 $m\mu$ zeigt im IR-Spektrum neben $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen die Anwesenheit einer konjugierten *trans*-Doppelbindung und einer Vinylgruppe. Mit Maleinsäureanhydrid erhält man ein Addukt, so daß die beiden Doppelbindungen benachbart sein müssen. Das NMR-Spektrum zeigt neben einem Signal für eine $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppierung die Anwesenheit einer Vinylgruppe (m 3.8–4.5 τ) sowie von zwei weiteren olefinischen Protonen (m 3.2–3.7 τ). Ein AB-Quartett bei 2.97 τ dürfte wiederum zwei nachbarständigen β -Thiophenprotonen zuzuordnen sein. Der sehr geringe Unterschied in der

⁶⁾ F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. **95**, 1315 [1962].

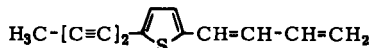
⁷⁾ F. BOHLMANN, U. HINZ, A. SEYBERLICH und J. REPPLINGER, Chem. Ber. **97**, 809 [1964].

⁸⁾ N. A. SÖRENSEN, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 98.

chemischen Verschiebung der beiden Thiophenprotonen erfordert eine ähnliche Substitution in den α -Stellungen. Aus diesem Grunde ist Formel XIX wahrscheinlicher als XX.



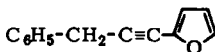
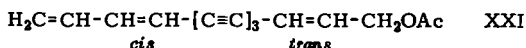
XIX



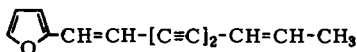
XX

Die katalytische Hydrierung liefert ein Dialkylthiophen, das gaschromatographisch nicht von VIII zu trennen ist. Das Massenspektrum³⁾ ergibt für das Hydrierungsprodukt eindeutig die Konstitution VIII. Somit kommt dem natürlichen Thiophenderivat die Formel XIX zu, die in enger Beziehung zu XVIII steht.

Aus den Arten des Tribus *Cynareae*, der in vier Subtribus eingeteilt wird, sind bisher nur die beiden letzten Gruppen genauer untersucht worden. Man findet hier vor allem das En-tetrain-en II und das Pentain-en I. Die beiden ersten Subtribus enthalten nur wenige in Europa heimische Arten, deren Untersuchung ganz andere Verbindungen ergeben hat. Die Vertreter der Gattung *Carlina* L. enthalten das Acetat XXI und das lange bekannte Carlinaoxyd XXII⁹⁾. Aus *Atractylis*-Arten haben japanische Autoren¹⁰⁾ das Furanderivat XXIII isoliert, während wir aus einer anderen Art das Acetat XXI erhielten. Die Arten der Gattung *Echinops* L. enthalten ebenfalls Acetylenverbindungen, deren Strukturen jedoch noch nicht geklärt sind.



XXII



XXIII

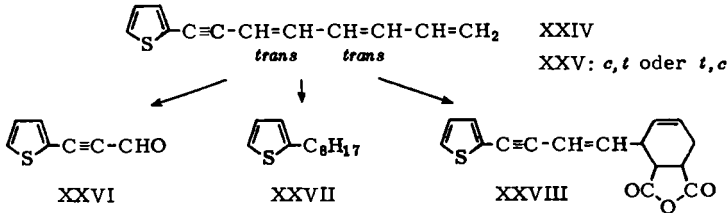
Aus der Gattung *Xeranthemum* L., die zum zweiten Subtribus gehört, haben wir *X. cylindraceum* Sibth. näher untersucht. Die Wurzeln enthalten neben kleinen Mengen von I nur in geringer Konzentration drei weitere Acetylenverbindungen, die nach sorgfältiger, mehrfacher Chromatographie schließlich rein erhalten wurden.

Die erste unpolare Verbindung mit UV-Maxima bei 356 und 333 μ erweist sich als ein Thiophenderivat, das offenbar mit einer von N. A. SÖRENSEN⁸⁾ erwähnten Verbindung (XXIV) aus *Matricaria inodora* L. identisch ist. Das IR-Spektrum läßt die Anwesenheit eines α -substituierten Thiophenringes, einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung und eines konjugierten Doppelbindungssystems erkennen, das jedoch zunächst nicht ohne weiteres in Einklang mit der Struktur XXIV zu bringen ist. Wie durch erneute, sorgfältige Chromatographie gezeigt werden kann, handelt es sich offenbar um ein *cis-trans*-Isomerengemisch. Erst nach UV-Isomerisierung erhält man die reine *all-trans*-Verbindung. Zur Sicherung der Struktur haben wir das NMR-Spektrum aufgenommen sowie katalytisch hydriert. Das erhaltene Alkylthiophen konnte gaschromatographisch

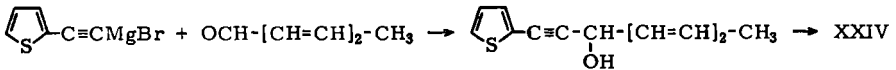
9) J. SÖRENSEN und N. A. SÖRENSEN, Acta chem. scand. 8, 1763 [1954].

10) I. YOSIOKO, H. HIKINO und Y. SASAKI, Chem. and Pharm. Bull. [Japan] 8, 949 [1960].

durch Vergleich mit einem authentischen Präparat eindeutig als 2-n-Octyl-thiophen (XXVII) identifiziert werden. Darüber hinaus erhält man mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt (XXVIII) mit dem UV-Spektrum eines Thiophen-in-en-Systems sowie durch Ozonabbau den Thienylpropargylaldehyd (XXVI):

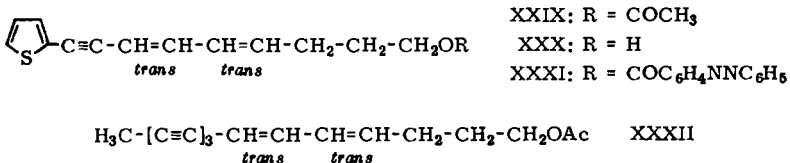


Schließlich haben wir XXIV auf folgendem Wege synthetisch erhalten:



Die so erhaltene Verbindung ist identisch mit dem Naturstoff, den wir auch aus den Wurzeln von *Matricaria oreades* Boiss. isoliert haben.

Die beiden anderen Substanzen aus *Xeranthemum cylindraceum* Sibth. weisen im UV-Spektrum Maxima bei 336 und 315 m μ auf. Wie die IR-Spektren erkennen lassen, handelt es sich einmal um ein O-Acetat und bei der zweiten Verbindung um einen Alkohol, der auch durch vorsichtige Hydrolyse des Acetats erhalten wird. Das IR-Spektrum des kristallisiert gewonnenen Acetats läßt weiterhin erkennen, daß ein *trans.trans*-Dien vorliegen muß. Weiterhin deutet die Bande bei 860/cm auf ein α -substituiertes Thiophen. Den Alkohol haben wir in den Azobenzolcarbonsäureester übergeführt, der nach Chromatographie kristallisiert erhalten wird. Das NMR-Spektrum dieses Esters zusammen mit den IR- und UV-Spektren erlaubt eine eindeutige Strukturzuordnung. Man erkennt ein Multiplett, das für drei nachbarständige Thiophenprotonen charakteristisch ist, sowie ein weiteres Multiplett, das vier olefinischen Protonen zugeordnet wird. Ein Triplet bei 5.68 τ (2) mit einer Kopplungskonstante von 6 Hz ist typisch für eine $-\text{CH}_2-\text{OCO}$ -Gruppierung. Schließlich findet man ein kompliziertes A_2B_2 -Multiplett, das vier Protonen entspricht. Die Lage und die Struktur ist nur verständlich, wenn zwei weitere benachbarte CH_2 -Gruppen zwischen Chromophor und Estergruppe eingeschoben sind, so daß nur noch die Strukturen XXIX bzw. XXX für die Naturstoffe in Betracht kommen:



Damit liegen hier Thiophenderivate vor, die offensichtlich in enger biogenetischer Beziehung zum Acetat XXXII stehen, das wir bisher nur aus *Tanacetum vulgare* L.⁵⁾ und aus *Cotula coronopifolia* L. isoliert haben.

Es deutet sich somit für die Gattung *Xeranthemum* eine gewisse botanische Übergangsstellung zwischen dem Tribus *Anthemideae* und *Cynareae* an, da bisher XXIV neben dem sonst dort sehr verbreiteten Tridecatriin-trien nur aus Arten des Tribus *Anthemideae* isoliert worden ist, während das Pentain-en I noch niemals in Vertretern dieses Tribus aufgefunden werden konnte.

In der Familie *Compositae* sind demnach Thiophenverbindungen ziemlich verbreitet. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob diese Verbindungen in irgendeiner Richtung bedeutungsvoll sind. Bisher ist lediglich von X die starke Wirkung gegen Nematoden bekannt¹¹⁾. Einige, sich schon jetzt andeutende pflanzensystematische Beziehungen müssen noch durch weiteres Material vervollständigt werden. Bisher sind erst ca. 600 Vertreter aus 165 Gattungen von den insgesamt ca. 740 Gattungen der ersten zwölf Tribus der Familie *Compositae* untersucht worden. Leider stößt die Beschaffung von nicht in Mitteleuropa heimischen Arten auf große Schwierigkeiten.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ mit dem Beckman IR 4 oder IR 9 gemessen. Die Gaschromatographien wurden im Beckman GC 2 mit Wasserstoff als Trägergas durchgeführt (Säulen 70007 und 70013). Für die Chromatographien wurde Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. II) benutzt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt, die angegebenen Siedetemperaturen sind die des Luftbades. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abt. unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS. Herrn Dr. S. KÖHN danken wir für die Anzucht der Pflanzen. Die zerkleinerten Pflanzenteile wurden stets mit Äther/Petroläther (1 : 1) extrahiert.

Isolierung der Polyine aus Schkuhria senecioides Ness.: Der Extrakt aus 250 g zerkleinerten Wurzeln ergab nach mehrfacher Chromatographie mit Petroläther eine Spur I und anschließend nach Abtrennung der roten Verbindung mit Maximum bei 495 m μ ca. 10 mg III. λ_{\max} 357.5, 338, (324), 274, 264, 258 m μ ($\epsilon = 22400, 31600, (26800), 16500, 14500, 14800$); IR-Spektrum: $-C\equiv C-$ 2200; $-CH=CH_2$ 1850, 1620, 970, 925/cm; NMR-Spektrum: $CH_3C\equiv s$ 7.92 (3); $-CH=CH_2$ m 4.0–4.6 (3); $\begin{array}{c} H & & H \\ | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ S & & S \end{array}$ d 2.9 ($J = 3.8$) (1) und d 2.8 τ ($J = 3.8$) (1).

C₁₃H₈S (196.3) Ber. C 79.54 H 4.10 Gef. C 80.08 H 4.34

Die Hydrierung ergab 2-n-Propyl-5-n-hexyl-thiophen (VIII), identifiziert durch Gaschromatographie und Massenspektroskopie.

Isolierung der Polyine aus Serratula radiata M. Bieb.: 50 g der zerkleinerten oberirdischen Teile wurden mit Äther/Petroläther (1 : 1) extrahiert und der erhaltene Extrakt an 50 g Al₂O₃ chromatographiert. Petroläther eluierte 0.06 mg II und anschließend ca. 20 mg XIII. Sdp.-0.001 80°; λ_{\max} (355), 333.5 m μ ($\epsilon = (20400), 32200$), IR-Spektrum: $-C\equiv C-$ 2200; *trans*-CH=CH— 1640, 954; $-CH=CH_2$ 1850, 975, 920/cm. NMR-Spektrum siehe allg. Teil.

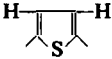
C₁₃H₁₀S (198.3) Ber. C 78.75 H 5.09 Gef. C 78.94 H 5.36

5 mg XIII wurden mit Pd/BaSO₄ hydriert, das Hydrierungsprodukt war gaschromatographisch identisch mit 2-n-Butyl-5-n-amyI-thiophen.

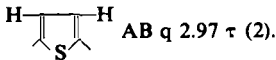
¹¹⁾ J. UHLENBROEK und J. BILJOO, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 382 [1959].

Isolierung der Polyine aus Baeria aristata Cav.: 250 g zerkleinerte Wurzeln wurden mit Äther/Petroläther (1:1) zweimal extrahiert. Der nach dem Eindampfen verbliebene Rückstand ergab nach mehrfacher Chromatographie ca. 5 mg XIII und anschließend das *Acetat* XVI, λ_{\max} 335 m μ , IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{OAc}$ 1750; *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$ 950; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1850, 970, 920/cm.

Mit Petroläther/5% Äther erhielt man ca. 1 mg einer Substanz, die nach mehrfacher Rechromatographie aus Petroläther kristallisierte, Schmp. 60° (XVII), λ_{\max} (380), 360.5, 268 m μ ($\epsilon = (31\,400), 35\,900, 9300$), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2195; $-\text{CHO}$ 2750, 1700; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 970, 925; *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1612, 957/cm.

Petroläther/Äther (2:1) eluierte ca. 2 mg XIV. λ_{\max} 335 m μ , IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 953; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 970, 920/cm. *Azobenzolcarbonsäureester* (XV): Schmp. 98–99° (aus Petroläther), λ_{\max} (356), 336 m μ ($\epsilon = (39\,700), 61\,400$), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1725, 1260; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 953; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1850, 970, 920/cm. NMR-Spektrum:  AB q 3.02 (2); $-\text{CH}=\text{CH}-$ und $-\text{CH}=\text{CH}_2$ m 3.3–4.6 (5); $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ d 5.05 τ (2) ($J = 5.7$).

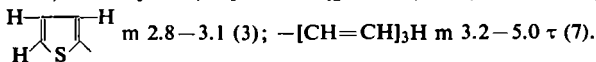
Isolierung der Polyine aus Rudbeckia amplexicaulis Vahl.: Der Extrakt aus 100 g zerkleinerten Wurzeln ergab nach mehrfacher Chromatographie mit Petroläther nach einer Spur I eine sehr kleine Menge des Kohlenwasserstoffes XVIII, identisch mit synthetischem Material⁷⁾. Anschließend eluierte man ca. 20 mg XIX, das sehr schwer von einer roten, bei 495 m μ absorbierenden Verbindung zu trennen ist. Das durch Hochvakuum-Destillation gereinigte XIX zeigt Maxima bei 357.5, 334 und 253 m μ ($\epsilon = 26\,600, 30\,100, 11\,100$); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2245, 2200; *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1840, 1625, 1003, 916/cm. NMR-Spektrum: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-$ s 7.92 (3); $-\text{CH}=\text{CH}_2$ m 3.8–4.5 (3); $-\text{CH}=\text{CH}-$ m 3.2–3.7 (2);



$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}$ (198.3) Ber. C 78.75 H 5.09 Gef. C 79.12 H 5.38

Die Hydrierung von XIX ergab 2-n-Propyl-5-n-hexyl-thiophen (VIII), gesichert durch gaschromatographischen Vergleich sowie massenspektroskopisch. Durch 2stdg. Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid in Benzol im Rohr (100°) erhielt man ein Addukt mit UV-Maxima bei 298, 303, 311, 316 m μ .

Isolierung der Acetylenverbindungen aus Xeranthemum cylindraceum Sibth. et Sm.: 500 g im Herbst geerntete Wurzeln wurden zerkleinert und zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) extrahiert. Nach mehrfacher Chromatographie erhielt man ca. 0.1 mg I und anschließend ebenfalls mit Petroläther ca. 50 mg des Isomerenmischens von XXIV und XXV. Nach UV-Isomerisierung in Petroläther und sorgfältiger Chromatographie erhielt man das *all-trans-Isomere* XXIV, Sdp._{0.001} 70°, λ_{\max} 355, 332, 257 m μ ($\epsilon = 33\,000, 36\,000, 9100$), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; α -Thienyl 855; $-\text{[CH}=\text{CH]}_2-$ 1630, 1008; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 910, 970/cm. NMR-Spektrum:




10 mg XXIV wurden in Äther/1% Eisessig mit Pd/BaSO₄ hydriert. Das nach Destillation (Sdp._{0.2} 70°) erhaltene Alkylthiophen war identisch mit authent. 2-n-Octyl-thiophen (XXVII) (IR-Spektrum und Gaschromatogramm).

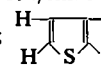
10 mg XXIV wurden in 3 ccm Benzol mit 100 mg Maleinsäureanhydrid im Rohr 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Man erhielt ein Addukt (XXVIII) mit UV-Maxima bei 312, 296 m μ .

5 mg XXIV wurden in Essigester ozonisiert. Nach reduktiver Aufarbeitung mit Zinkstaub erhielt man XXVI, nach UV- und IR-Spektrum identisch mit authent. Material.

Die polaren Anteile des Wurzelextraktes ergaben nach mehrfacher Chromatographie mit Petroläther/8% Äther ca. 20 mg des *Acetats* *XXIX*, farblose Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 32°. λ_{\max} 336, 315 m μ ($\epsilon = 22700, 26600$), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210; $-\text{OAc}$ 1750, 1250; *trans.trans* $-\text{[CH=CH]}_2-$ 1650, 987; α -Thienyl 860/cm. Mit Petroläther/Äther (1:1) eluierte man 20 mg des *Alkohols* *XXX*, λ_{\max} 337, 316 m μ , IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3640; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210; *trans.trans* $-\text{[CH=CH]}_2-$ 1650, 990; α -Thienyl 860/cm. NMR-Spektrum:

 m 2.7–3.2 (3); $-\text{[CH=CH]}_2-$ m 3.3–4.8 (4); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ m 7.4–8.2 (4); $-\text{CH}_2\text{O}-$ t 6.37 (2) ($J = 6$); $-\text{OH}$ s 5.97 τ (1).

10 mg *XXX* wurden mit *Azobenzolcarbonsäurechlorid* in Benzol unter Zusatz von Pyridin durch 1 stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad in den Ester übergeführt. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man aus Äther/Petroläther orangefarbene Kristalle vom Schmp. 87° (*XXXI*). λ_{\max} 337, 315.5 m μ ($\epsilon = 54000, 61600$), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1730, 1275; *trans.trans* $-\text{[CH=CH]}_2-$ 1650, 986; α -Thienyl 854/cm. NMR-Spektrum: Azobenzolprotonen m 1.82–2.28 (6) und m 2.43–2.78 (3);

 m 2.78–3.2 (3); $-\text{[CH=CH]}_2-$ m 3.3–4.76 (4); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ m 7.45–8.25 (4); $-\text{CH}_2\text{O}-$ t 5.68 τ (2) ($J = 6$). $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (426.5) Ber. C 73.21 H 5.20 Gef. C 73.59 H 5.45

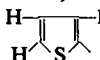
5 mg des *Acetats* *XXIX* wurden mit 100 mg *KOH* in 10 ccm Methanol und 2 ccm Wasser 1 Min. auf 50° erwärmt. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man einen Alkohol, in allen Eigenschaften identisch mit dem natürlichen *Alkohol* *XXX*.

Darstellung von 8-[Thienyl-2-]-octatrien-(1.3.5)-in-(7) (XXIV): Zur Grignard-Verbindung aus 0.27 g *2-Äthynylthiophen* in THF gab man 0.24 g *Hexadienal*. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Carbinol wurde nach chromatographischer Reinigung 10 Min. in 20 ccm Benzol mit 50 mg *p-Toluolsulfonsäure* zum Sieden erhitzt. Bei der Chromatographie des Reaktionsproduktes eluierte man mit Petroläther *XXIV*, identisch mit der natürlichen *all-trans*-Verbindung (Ausb. 46% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$ (186.3) Ber. C 77.37 H 5.41 Gef. C 77.06 H 5.67

2-n-Octylthiophen (XXVII): Die Umsetzung von *Thiophen* mit *Caprylsäure* und *Phosphor-pentoxyd* in Benzol lieferte in guter Ausbeute *2-Octanoylthiophen*, Sdp._{0.005} 90°, λ_{\max} 275, 255 m μ , IR-Spektrum: >CO 1685; α -Thienyl 1470, 865/cm. *Dinitrophenylhydrazon*: Schmp. 118.5° (aus Chloroform/Methanol), λ_{\max} 382 m μ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (389.5) Ber. C 55.50 H 6.44 Gef. C 55.63 H 6.08

0.5 g *2-n-Octanoylthiophen* wurden in methanol. Schwefelsäure mit *Zink* reduziert. Das erhaltene *2-n-Octylthiophen* (*XXVII*) siedete bei 70°/0.2 Torr, Ausb. 47% d. Th., λ_{\max} 233 m μ , IR-Spektrum: α -Thienyl 860/cm. NMR-Spektrum:  m 2.9–3.3; $-\text{CH}_2-$ t 7.2 ($J = 7$); Alkyl m 8.7 τ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}$ (196.4) Ber. C 72.65 H 10.16 Gef. C 72.36 H 10.32

2-n-Butyl-5-n-amylthiophen (VII): *2-n-Amylthiophen* wurde in Benzol mit *n-Buttersäure* und *Phosphor-pentoxyd* 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Der nach Eindampfen der Benzollösung verbleibende Rückstand wurde i. Vak. destilliert (*V*), Sdp._{0.005} 100°, λ_{\max} 288, 261 m μ ; IR-Spektrum: >CO 1685; Thiophen 1470/cm.

0.5 g *2-n-Butyl-5-n-amylthiophen* (*V*) wurden in 10-proz. methanolischer Schwefelsäure mit 3 g *Zink* reduziert. Nach Verdünnen der Methanollösung mit Wasser nahm man in Äther auf und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak., Sdp._{0.1} 90°, Ausb. 40% d. Th., λ_{\max} 238 m μ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{S}$ (210.4) Ber. C 74.22 H 10.54 Gef. C 74.39 H 10.89

2-n-Propyl-5-n-hexyl-thiophen (VIII): *2-n-Propyl-thiophen* wurde wie oben in Benzol mit *Capronsäure* und *Phosphorpenoxyd* 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man erhielt *2-Propyl-5-hexanoyl-thiophen (VI)* vom Sdp._{0.005} 100–110°, Ausb. 45% d. Th.; λ_{\max} 288, 261 μ , IR-Spektrum: ν_{CO} 1685; Thiophen 1470/cm. *Dinitrophenylhydrazon*: Schmp. 98°. 0.5 g des Ketons wurden wie oben reduziert. Das erhaltene *2-n-Propyl-5-n-hexyl-thiophen (VIII)* siedete bei 80°/0.1 Torr, Ausb. 36% d. Th.; λ_{\max} 238 μ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{S}$ (210.4) Ber. C 74.22 H 10.54 Gef. C 74.02 H 10.83

Isolierung von XI aus Tagetes minuta L.: Der Extrakt aus 2 kg Wurzeln ergab nach Chromatographie mit Petroläther ca. 800 mg X und mit 10% Ätherzusatz ca. 30 mg XI. Das ölige Acetat lieferte nach Verseifung den bereits beschriebenen Alkohol^{5c}, farblose Kristalle aus CCl_4 , Schmp. 68°; IR-Spektrum: ν_{OH} 3638, 3603; α -Thienyl 845/cm; NMR-Spektrum: Dithienylprotonen m 2.7–3.1 (5); $-\text{CH}_2-\text{O}$ t 6.19 (2) ($J = 6.3$); $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ t 7.32 (2) ($J = 6.3$); $-\text{OH}$ 8.28 τ (1).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS}_2$ (234.3) Ber. C 61.51 H 4.31 S 27.37 Gef. C 61.06 H 4.49 S 26.67

Untersuchung weiterer Arten

Tribus	Art	Wurzelmenge in g	Gefundene Verb.
IV	<i>Tarhonanthus camphoratus</i> L.	20	2 mg III?
V	<i>Iva xanthiifolia</i> Nutt.	4000	10 mg III, 0.5 mg I Spur II
V	<i>Ambrosia trifida</i> L.	500	10 mg III, 0.1 mg I
V	<i>Ambrosia trifoliata</i> L.	200	5 mg III, 0.1 mg I
V	<i>Ambrosia artemisiifolia</i> L.	200	5 mg III, 0.1 mg I
V	<i>Spilanthes trifida</i> L.	20	1 mg III?, Spur I
V	<i>Eclipta alba</i> Hassk.	50	2 mg III, I, 2 mg X?
V	<i>Eclipta erecta</i> L.	50	2 mg III, I, 2 mg X?
V	<i>Hemizonia corymbosa</i> L.	50	2 mg III, 0.1 mg I
V	<i>Achyrrachaena mollis</i> Schauer	500	2 mg III, Spur I
		(Blätter)	
V	div. <i>Helianthus</i> -Arten	50–100	III?, I
V	<i>Melampodium divaricatum</i> DC.	3000	30 mg XIX, 0.1 mg I
V	<i>Melampodium longifolium</i> Cav.	100	1 mg XIX, Spur I
V	<i>Rudbeckia bicolor</i> Nutt.	100	5 mg XIX, 0.1 mg XVIII, I
V	<i>Layia elegans</i> Torr. et Gray	30	Spur III?, I
V	<i>Layia platyglossa</i> A. Gray	30	Spur III?, I
V	<i>Bidens connatus</i> Mühlenbg.	50	5 mg XIII, Spur II
		(Blätter)	
VI	<i>Lasthenia glaberrima</i> DC.	50	10 mg XIII
VI	<i>Baeria chrysostoma</i> Fisch. et M.	80	2 mg XIII, 0.5 mg XVII, 0.5 mg XIV, 0.3 mg XVI
VI	<i>Baeria coronaria</i> A. Gr.	50	1 mg XIII, 0.2 mg XVII, 0.3 mg XIV
VI	<i>Schkuhria advena</i> Thell.	40	3 mg III
VI	<i>Schkuhria pinnata</i> O. Ktze	25	2 mg III