

FERDINAND BOHLMANN und EBERHARD BERGER

Polyacetylenverbindungen, LXXIII¹⁾**Die Polyine der Gattung *Bupthalmum* L.**Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

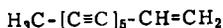
(Eingegangen am 16. September 1964)

Aus einigen Arten der Gattung *Bupthalmum* L. läßt sich neben bereits bekannten Verbindungen ein mit dem weitverbreiteten Pentain-en biogenetisch eng verwandtes Bithienylderivat isolieren, dessen Struktur sichergestellt wird.

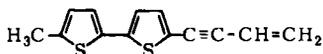
Die im Tribus *Inuleae* eingeordnete Gattung *Bupthalmum* L. ist bisher noch nicht näher auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Wir haben daher einige Arten angebaut und die Inhaltsstoffe isoliert. Die Wurzeln enthalten praktisch nur kleine Mengen des weit verbreiteten Pentain-ens I. Die oberirdischen Teile enthalten jedoch bei zwei Arten mehrere Acetylenverbindungen, während *Bupthalmum speciosum* Schreb. hier ebenfalls nur I enthält. Die chromatographische Auftrennung ergibt zunächst kleine Mengen I und anschließend eine weitere unpolare Substanz, die nach mehrfacher Chromatographie kristallisiert. Die Elementaranalyse gibt auf $C_{13}H_{10}S_2$ stimmende Werte, und das UV-Spektrum weist ein breites Maximum bei $349 m\mu$ auf. Das IR-Spektrum zeigt eine $C\equiv C$ -Bande bei $2197/cm$ sowie Banden bei 970 und $920/cm$, die am besten einer endständigen Vinylgruppe in Konjugation zu einer Dreifachbindung zuzuordnen sind. Auch die Bande bei $1840/cm$ ist mit dieser Gruppierung gut vereinbar. Banden bei 1195 , 1412 und $1530/cm$ deuten auf das Vorliegen eines Thiophenringes hin. Eine Bande bei $870/cm$ würde für ein monosubstituiertes Thiophenderivat sprechen. Das NMR-Spektrum bestätigt zunächst das Vorhandensein einer Vinylgruppe, die sich in dem typischen ABC-Multiplett von $4.0-4.7 \tau$ zu erkennen gibt. Ein weiteres Multiplett zwischen $3.0-3.25 \tau$ (3) ist zweifellos Thiophenprotonen zuzuordnen, während ein in Quartetts aufgespaltenes Dublett bei 3.48τ (1) ($J = 3.5$ und 0.8) auf ein Proton hindeutet, das mit einer Methylgruppe allylisch koppelt und außerdem mit einem nachbarständigen Proton, was unter Berücksichtigung der relativ kleinen Kopplungskonstante von 3.5 Hz wiederum für ein Thiophenproton spricht. Ein Dublett bei 7.59τ (3) ($J = 0.8$) ist am besten einer Methylgruppe am Thiophenring zuzuordnen und erklärt gleichzeitig die Quartettaufspaltung des Signals bei 3.48τ . Mit diesen Daten ist unter Berücksichtigung der Elementaranalyse nur die Struktur II zu vereinbaren. Die IR-Bande bei $870/cm$ ist also, wie schon bei anderen disubstituierten Thiophenen beobachtet, kein sicheres Kriterium für monosubstituierte Thiophenderivate. Das UV-Spektrum ist gut vereinbar mit der Struktur II. Die entsprechende bereits bekannte Desmethylverbindung III zeigt ein um $6 m\mu$ kürzerwelliges Maximum²⁾.

¹⁾ LXXII. Mitteil.: F. BOHLMANN und U. HINZ, Chem. Ber. **98**, 876 [1965], vorstehend.

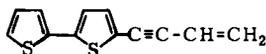
²⁾ J. UHLENBROEK und J. BILJOO, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 382 [1959].



I

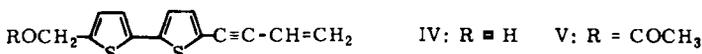


II



III

Die polaren Substanzen aus den oberirdischen Teilen sind bereits bekannt. Zunächst isoliert man ein Acetat, das mit dem aus *Flaveria repanda* Lag.³⁾ und *Echinops*-Arten⁴⁾ isolierten Bithienylderivat V identisch ist. Auch das entsprechende Carbinol IV kann aus den oberirdischen Teilen von *Buphthalmum*-Arten isoliert werden. Dieses Bithienylderivat war bisher nur in *Echinops*-Arten aufgefunden worden⁴⁾.



Somit enthalten die untersuchten *Buphthalmum*-Arten drei Thiophenverbindungen, die zweifellos biogenetisch aus dem Pentain-en I gebildet werden, wie wir es für die Desmethylverbindung III kürzlich beweisen konnten¹⁾. Die bisher nicht bekannte Methylverbindung II stellt das fehlende Zwischenglied dar. Durch formale doppelte H₂S-Anlagerung an I erhält man II, das jetzt offenbar durch biologische Endgruppenoxydation zunächst in IV übergehen kann. Anschließend Oxydation zur entsprechenden Carbonsäure und deren Decarboxylierung würden III ergeben, das wir inzwischen aus zahlreichen Vertretern der Familie *Compositae* isoliert haben.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1 in Äther und die IR-Spektren im Beckman IR 9 in CCl₄ aufgenommen. Das NMR-Spektrum wurde im Varian A 60 in CCl₄ mit TMS als innerem Standard gemessen. Für die Chromatographien verwandte man Al₂O₃ (schwach sauer, Akt.-St. II) und eluierte mit Petroläther (30–60°), dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden. Die Analysen verdanken wir unserer Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

Isolierung der Acetylenverbindungen aus Buphthalmum salicifolium L.: 250 g zerkleinerte Wurzeln extrahierte man 2 mal mit Äther/Petroläther (1 : 3) und erhielt nach Chromatographie des Extraktes ca. 5 mg I.

1000 g zerkleinerte oberirdische Teile ergaben einen Extrakt (5 g), der durch mehrfache Chromatographie aufgetrennt wurde. Mit Petroläther eluierte man nacheinander ca. 2 mg I und 80 mg II, mit 5% Ätherzusatz 50 mg V und mit Äther/Petroläther (1 : 3) 20 mg IV.

5-Methyl-5'-(buten-(3)-in-(1)-yl)-bithienyl-(2,2') (II): Blaßgelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 53–54°. λ_{max} 349, 250 mμ (ε = 28 800, 9400); IR-Spektrum: –C≡C– 2197; ≡C–CH=CH₂– 1840, 1760, 970, 920; Thiophen 1615, 1530, 1412, 1195/cm; NMR-Spektrum: –CH₃ d 7.59 τ (3) (J = 0.8); –CH=CH₂ m 4.0–4.7 τ (3); β-Thiophen-H dq 3.48 τ (1) (J = 3.5 und 0.8); Thiophen-H m 3.0–3.25 τ (3).

C₁₃H₁₀S₂ (230.3) Ber. C 67.79 H 4.37 S 27.84 Gef. C 67.30 H 4.68 S 27.50

³⁾ F. BOHLMANN und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 96, 1229 [1963].

⁴⁾ F. BOHLMANN, K.-M. KLEINE und C. ARNDT, Chem. Ber. 97, 2125 [1964].

5-Hydroxymethyl-5'-[buten-(3)-in-(1)-yl]-bithienyl-(2.2') (IV): Gelbliche Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 98°. IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2195; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1860, 1780, 970, 920/cm. Identisch mit authent. Material³⁾.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Buphthalmum grandiflorum: 500 g Wurzeln ergaben etwa 5 mg I, und aus 1.3 kg oberirdischen Teilen isolierte man ca. 2 mg I, 70 mg II, 40 mg V und 15 mg IV.

Untersuchung von Buphthalmum speciosum Schreb.: 1 kg Wurzeln ergaben 5 mg I, während die oberirdischen Teile keine Acetylenverbindungen enthielten.