

Ferdinand Bohlmann und Eckart Waldau

Polyacetylenverbindungen, CXXV¹⁾

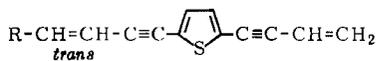
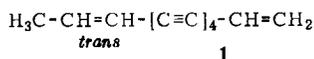
Über die Inhaltsstoffe von *Serratula radiata* Bieb.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 28. Oktober 1966)

Die Wurzeln von *Serratula radiata* Bieb. enthalten neben dem weitverbreiteten En-tetrain-en 1 mehrere Thiophenverbindungen, von denen drei (5, 7, 8) bisher noch nicht bekannt waren. Die Strukturen werden durch die physikalischen Daten sowie durch einige Reaktionen geklärt.

Die Gattung *Serratula*, die mit der großen Gattung *Centaurea* eng verwandt ist, wurde bisher noch nicht eingehender auf ihre Acetylenverbindungen untersucht. Um diese Frage zu klären, haben wir *Serratula radiata* Bieb. angebaut und extrahiert. Die Wurzeln enthalten neben 1²⁾ die davon abgeleiteten, bereits bekannten Thiohenderivate 2³⁾, 3³⁾ und 4³⁾:

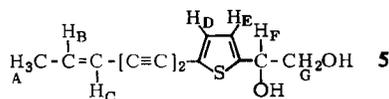


2: R = CH₃

3: R = CH₂OAc

4: R = CH₂OH

Daneben isoliert man jedoch in sehr kleiner Menge drei weitere Verbindungen, die alle ein relativ unstrukturiertes UV-Spektrum mit einem Maximum bei 323 m μ aufweisen, so daß anzunehmen war, daß es sich um Verbindungen mit gleichem Chromophor und verschiedenen funktionellen Gruppen handelt. Die polarste Substanz zeigt im IR-Spektrum Banden für brückengebundene OH-Gruppen (3400/cm),



H_A dd 8,19 τ ($J = 7 + 2$)

H_E d 2,86 ($J = 3,7$)

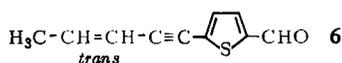
H_B dq 3,66 τ ($J = 16 + 7$)

H_F dd 5,02 ($J = 7 + 4$)

H_C dq 4,42 τ ($J = 16 + 2$)

H_G m 6,23

H_D d 3,16 τ ($J = 3,7$)



¹⁾ CXXIV. Mitteil.: F. Bohlmann, P.-H. Bonnet und H. Hofmeister, Chem. Ber. 100, 1200 (1967), vorstehend.

²⁾ J. Sørensen und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. 8, 1741 (1954).

³⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. 97, 2125 (1964).

5-[1.2-Dihydroxy-äthyl]-2-[hepten-(5)-diin-(1.3)-yl]-thiophen (5): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 110°.

UV: λ_{\max} (346.5), 323, (316), 268, 258, 253.5 m μ ($\epsilon = 13500, 21600, 21400, 23900, 24200, 24900$).

IR: —OH.3400; —C \equiv C— 2220, 2150; *trans*-CH=CH— 960/cm.

Nach IR- und UV-Spektrum sowie dünn-schichtchromatographisch identisch mit synthetischem Racemat⁴).

1 mg 5 in 0.5 ccm Dioxan versetzte man mit 10 mg NaJO₄ in 0.5 ccm 2*n* H₂SO₄. Nach 15 Min. wurde aufgearbeitet. Nach Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1:20) erhielt man 0.5 mg des Aldehyds 6.

UV⁵): λ_{\max} 367, 345, (328), 263.5 m μ .

IR: —CHO 2750, 1685; —C \equiv C— 2210; *trans*-CH=CH— 955/cm.

5-[1.2-Diacetoxy-äthyl]-2-[hepten-(5)-diin-(1.3)-yl]-thiophen (7): Farbloses Öl.

UV⁵): λ_{\max} (345), 324, 315, 268, 252 m μ .

IR: —C \equiv C— 2230, 2160; —OAc 1760, 1245, 1225; *trans*-CH=CH— 960/cm.

3 mg 7 in 1 ccm Methanol versetzte man mit 50 mg KOH in 1 ccm Wasser und erwärmte 5 Min. auf 50°. Das erhaltene Diol (2 mg) war nach IR- und UV-Spektrum identisch mit 5.

5-[1-Hydroxy-2-acetoxy-äthyl]-2-[hepten-(5)-diin-(1.3)-yl]-thiophen (8): Farbloses Öl.

UV⁵): λ_{\max} (346.5), 324, 315, 268, 252 m μ .

IR: —OH 3620; —OAc 1750, 1240; —C \equiv C— 2220, 2150; *trans*-CH=CH— 960/cm.

1 mg 8 in 5 ccm Äther rührte man 1 Stde. mit 20 mg MnO₂. Nach Dünnschichtchromatographie erhielt man 0.7 mg 9.

UV⁵): λ_{\max} 366, 345, (328), 264 m μ .

IR: —C \equiv C— 2220; —OAc 1745; —CO— 1710; *trans*-CH=CH— 960/cm.

0.7 mg 9 reduzierte man in Methanol mit 10 mg Natriumborant und verseifte das Reaktionsprodukt in 0.5 ccm Methanol mit 20 mg KOH in 0.5 ccm Wasser 5 Min. bei 50°. Das erhaltene Diol war nach IR- und UV-Spektrum sowie dünn-schichtchromatographisch identisch mit 5.

⁴) F. Bohlmann und E. Bresinsky, 100, 1209 (1967), nachfolgend.

⁵) Die geringe Menge erlaubte kein quantitatives Spektrum.