

Ferdinand Bohlmann, Michael Grenz, Manfred Wotschokowsky und Eberhard Berger

Polyacetylenverbindungen, CXXXIV¹⁾

Über neue Thiophenacetylenverbindungen

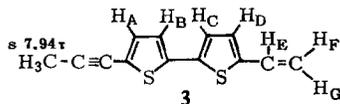
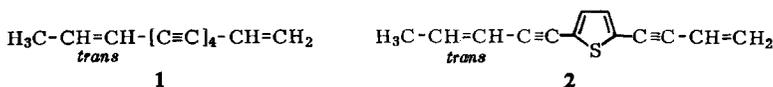
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 17. Februar 1967)

Aus verschiedenen Vertretern des Tribus *Heliantheae* werden einige neue Thiophenderivate isoliert und in ihren Strukturen aufgeklärt (3, 8, 11 und 16). Aus dem Blütenmehl von *Tagetes erecta* L. isoliert man eine biogenetisch interessante Bithienyl-Verbindung mit freiem Acetylen-Wasserstoff (7).

Die Zahl der aus Pflanzen isolierten Thiophenverbindungen ist in den letzten Jahren sehr stark angestiegen²⁾. Bei der Untersuchung weiterer Compositen haben wir einige neue Thiophenverbindungen isoliert.

Die oberirdischen Teile von *Guizotia oleifera* DC. enthalten neben dem En-tetrainen 1 und der Thiophenverbindung 2 eine weitere Schwefelverbindung mit einem UV-Maximum bei 362 m μ . Das IR-Spektrum läßt die Anwesenheit einer Dreifachbindung (2240/cm) und einer Vinylgruppe (905/cm) erkennen, während das NMR-Spektrum zeigt, daß ein Bithienylderivat vorliegen muß. Das Methylsingulett bei 7.94 τ ist charakteristisch für eine Acetylenmethylgruppe, so daß dem neuen Bithienylderivat nur die Struktur 3 zukommen kann:



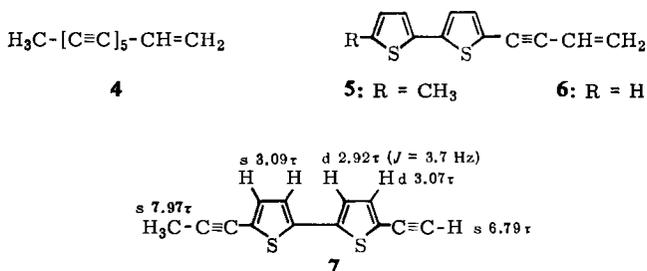
$\left. \begin{array}{l} \text{H}_A \\ \text{H}_B \end{array} \right\} s \ 3.10\tau$	$\text{H}_E \text{ dd } 3.33\tau (J_{EF} = 11; J_{EG} = 17 \text{ Hz})$
$\text{H}_C \text{ d } 3.07\tau (J_{CD} = 4 \text{ Hz})$	$\text{H}_F \text{ d } 4.92\tau (J_{EF} = 11 \text{ Hz})$
$\text{H}_D \text{ d } 3.24\tau (J_{CD} = 4 \text{ Hz})$	$\text{H}_G \text{ d } 4.54\tau (J_{EG} = 17 \text{ Hz})$

¹⁾ CXXXIII. Mittel.: F. Bohlmann und H. Mönch, Chem. Ber. 100, 1944 (1967).

²⁾ F. Bohlmann, Fortschr. chem. Forsch. 6, 65 (1966); F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, ebenda 4, 138 (1962).

Offensichtlich wird **3** biogenetisch aus dem Pentain-en **4** gebildet, das in den Wurzeln von *Guizotia oleifera* DC. vorkommt und normalerweise in das Bithienylderivat **5** übergeht²⁾.

Aus dem Blütenmehl von *Tagetes erecta* L. haben wir eine kleine Menge einer Substanz isoliert, bei der es sich offensichtlich um ein Dehydroderivat von **3** handelt. Das UV-Spektrum ist etwas kürzerwellig als das von **3**, und das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit der Gruppierung $-\text{C}\equiv\text{CH}$ (3317/cm). Das NMR-Spektrum ist zusammen mit den übrigen Daten nur mit der Struktur **7** vereinbar:



Das Vorkommen von **7** ist biogenetisch interessant, da wir kürzlich zeigen konnten, daß das Terthienyl aus dem Dehydrierungsprodukt von **6** durch formale H_2S -Addition gebildet wird³⁾. Offensichtlich wird auch **3** dehydriert, das dann jedoch nicht weiter reagieren kann.

Aus den oberirdischen Teilen von *Rudbeckia amplexicaulis* Vahl. haben wir neben **5** eine Bithienylverbindung isoliert, die schon von *Jensen* und *Sörensen*⁴⁾ beschrieben und von *Skatteböl*⁵⁾ synthetisch dargestellt worden ist. Die Übereinstimmung der Daten des Naturstoffs mit denen des Syntheseprodukts **8** war jedoch nicht eindeutig. Die aus *Rudbeckia* isolierte Verbindung stimmt völlig überein mit synthetischem Material. Möglicherweise handelt es sich bei der von *Jensen* und *Sörensen* aus *Bidens*-Arten isolierten Verbindung um das Isomere **9**, das wir aus anderen *Bidens*-Arten isoliert haben⁶⁾:



Aus den Wurzeln von *Rudbeckia triloba* haben wir neben **4** und der Thiophenverbindung **10**⁷⁾ eine polarere Verbindung isoliert, die praktisch das gleiche UV-Spektrum besitzt wie **10**. Das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit einer OH-Gruppe (3640/cm) und der Gruppierung $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (3040, 2230, 1860, 970, 940/cm). Die bei 61.5° schmelzenden Kristalle liefern ein NMR-Spektrum, das nur mit der Struktur **11** vereinbar ist, wenn man den charakteristischen Unterschied in dem UV-Spektrum von **10** und dem der isomeren Verbindung **12** berücksichtigt⁷⁾:

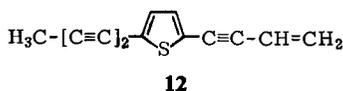
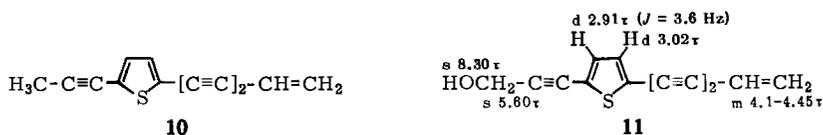
3) F. Bohlmann, M. Wotschokowsky, U. Hinz und W. Lucas, Chem. Ber. **99**, 984 (1966).

4) S. Jensen und N. A. Sörensen, Acta chem. scand. **15**, 1885 (1961).

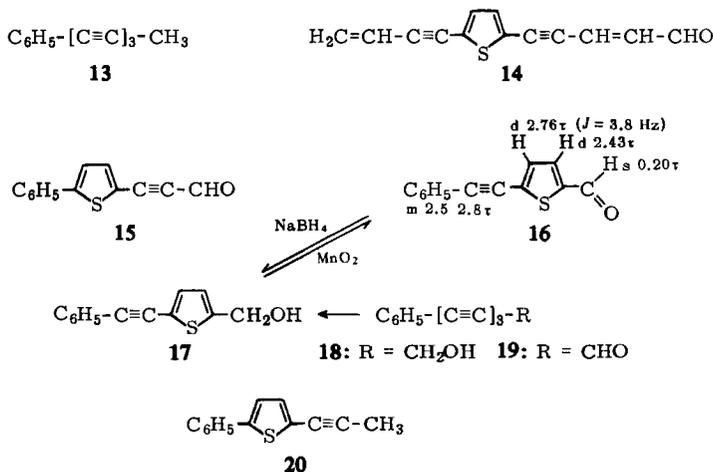
5) L. Skatteböl, Acta chem. scand. **15**, 2047 (1961).

6) F. Bohlmann, C. Arndt, K.-M. Kleine und M. Wotschokowsky, Chem. Ber. **98**, 1228 (1965).

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



Aus den Wurzeln von *Coreopsis grandiflora* Hogg. haben wir neben **1**, **13**²⁾ und dem Thiophenalddehyd **14**²⁾ einen weiteren Aldehyd isoliert (IR: 2745, 1684, 1150/cm). Das breite UV-Maximum bei 331.5 m μ gibt zunächst keine Hinweise auf das chromophore System. Durch Boranat-Reduktion erhält man einen Alkohol mit einem UV-Maximum bei 305 m μ . Das NMR-Spektrum des Aldehyds läßt vermuten, daß ein Phenylthiophenderivat vorliegt. Die wenig intensive Acetylenbande im IR-Spektrum des Aldehyds ist nicht vereinbar mit der Struktur **15**, so daß **16** wahrscheinlicher ist. Das Massenspektrum bestätigt eindeutig die Summenformel C₁₃H₈OS. Durch Synthese von **16** wird die Struktur endgültig gesichert. Ausgehend von **18** erhält man nach H₂S-Addition⁸⁾ das Carbinol **17**, das mit Mangandioxid **16** ergibt.



Bisher war in der Reihe der Phenylthiophenverbindungen nur das Thiophenderivat **20** bekannt⁹⁾. Wahrscheinlich entsteht **16** aus dem Aldehyd **19**, während **20** aus **13** entstehen dürfte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der Firma Hoffmann-LaRoche AG, Basel, danken wir für die Überlassung von *Tagetes*-Blütenmehl.

⁸⁾ Vgl. K. Schulte, I. Reisch und L. Hörner, Angew. Chem. **72**, 920 (1960).

⁹⁾ J. Sørensen, D. Holme und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. **12**, 771 (1958).

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard unter Benutzung des Varian Computers C 1024 gemessen. Für die Säulenchromatographien verwandte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographien SiO_2 HF 254 und eluierte mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden. Die Massenspektren wurden im MS 9 aufgenommen. Die zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2), chromatographierte die erhaltenen Extrakte zunächst grob und trennte die einzelnen Fraktionen durch Rechromatographie und Dünnschichtchromatographie. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der UV- und IR-Spektren sowie durch Dünnschichtchromatographie.

Isolierung der Polyine aus Guizotia oleifera DC.: 590 g Wurzeln ergaben 10 mg 4; 2.7 kg oberirdische Teile lieferten 15 mg 1, 150 mg 2 und 5 mg 3.

5'-Vinyl-5-[propin-(1)-yl]-2.2'-bithienyl (3): Nicht völlig rein erhaltene Kristalle.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 362 \text{ m}\mu$.

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1622, 983, 905/cm.

Isolierung von 7: 500 g Blütenmehl von *Tagetes erecta* L. ergaben einen Extrakt, der durch Digerieren mit Methanol von der Hauptmenge β -Carotin und Fetten befreit wurde. Nach Säulen- und Dünnschichtchromatographie der methanollöslichen Teile erhielt man 2 mg 7 als nicht völlig reines Öl, $\lambda_{\text{max}} 355 \text{ m}\mu$.

IR: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3317, 2120/cm.

Isolierung der Polyine aus Rudbeckia amplexicaulis Vahl.: 15 kg oberirdische Teile ergaben einen Extrakt, der nach Abtrennung der Fettanteile durch Digerieren mit Methanol nach Chromatographie 5 mg 5 und 6 mg 5'-Methyl-5-[trans-butadien-(1.3)-yl]-2.2'-bithienyl (8) ergab. 8, das aus Petroläther kristallisierte, war identisch mit synthetischem Material⁵⁾, Schmp. 46° (Lit.⁵⁾: 46—47°).

Isolierung von 5-[3-Hydroxy-propin-(1)-yl]-2-[hexen-(5)-diin-(1.3)-yl]-thiophen (11) aus Rudbeckia triloba: Der Extrakt aus 1 kg Wurzeln ergab Spuren von 4, 250 mg 10 und 10 mg 11, gelbliche Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 61.5°.

UV: λ_{max} 361, 338.5, 325, 274, 264, 257 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 22\,700, 31\,900, 25\,700, 17\,700, 14\,700, 15\,400$).

IR: $-\text{OH}$ 3640; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230, 2150; $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3040, 1860, 970, 940/cm.

$M^+ = 212.032$ (ber. 212.030).

Isolierung der Polyine aus Coreopsis grandiflora Hogg.: Der Extrakt aus 350 g frisch zerkleinerten Wurzeln ergab nach Säulen- und Dünnschichtchromatographie 10 mg 1, 50 mg 13, 5 mg 14 und 3 mg 16.

5-Phenyläthynyl-thiophen-aldehyd-(2) (16): Gelbliche Kristalle, Schmp. 63° (aus Petroläther). $M^+ = 212.029$ (ber. 212.030).

UV: λ_{max} (350), 331.5, (244), 234 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 23\,000, 27\,300, 10\,100, 10\,400$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210; $-\text{CHO}$ 2745, 1684, 1150; Aromat 1970, 1950, 1900, 1882, 1808, 1786, 1760, 1605, 1495/cm.

1 mg 16 reduzierte man in Methanol mit Natriumborant. Der erhaltene Alkohol war identisch mit 17.

Synthese von 16: 800 mg 7-Phenyl-heptatriinol-(1) (18) wurden in 45 ccm Methanol mit 3.2 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 45 ccm Methanol nach Einstellung auf pH 9 mit verd. Schwefelsäure

30 Min. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend erwärmte man noch 10 Min. auf 60°. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf, chromatographierte das Reaktionsprodukt an Al_2O_3 (s. o.) und eluierte mit Äther/Petroläther (1 : 3) *5-Hydroxymethyl-2-phenyläthylthiophen* (17). Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 84.5°, Ausb. 50%.

UV: λ_{max} (320), 305, 241, 228 m μ ($\epsilon = 21\,900, 28\,000, 10\,800, 12\,400$).

IR: —OH 3615; —C \equiv C— 2210; Aromat 3086, 3065, 1970, 1945, 1895, 1875, 1830, 1805, 1602, 1497/cm.

120 mg 17 in 20 ccm Äther rührte man 3 Stdn. mit 2 g *Mangandioxid*. Nach Abfiltrieren wurde der Eindampfrückstand an Al_2O_3 chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (20 : 1) eluierte man den Aldehyd 16. Ausb. 50%. Die bei 63° schmelzende Verbindung ist nach UV-, IR und NMR-Spektrum identisch mit dem Naturstoff.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}$ (212.2) Ber. C 73.56 H 3.80 Gef. C 73.38 H 4.01

[78/67]