

Ferdinand Bohlmann, Peter Blaszkiewicz und Eberhard Bresinsky

Polyacetylenverbindungen, 159¹⁾

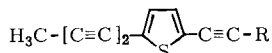
Synthese natürlich vorkommender Thiophenacetylenverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 18. Juni 1968)

Durch Synthese werden die Strukturen einiger aus verschiedenen Compositen isolierter Thiophenverbindungen (**1–7**, **21**, **24**, **28**, **29**, **32** und **33**) endgültig gesichert.

In den letzten Jahren haben wir zahlreiche Thiophenacetylenverbindungen isoliert und in ihrer Struktur geklärt. In vielen Fällen waren jedoch die Substanzmengen so gering, daß eine Bestätigung der Strukturen durch Synthese erforderlich war. Aus verschiedenen *Echinops*-Arten haben wir u. a. die Thiophene **1–7** isoliert²⁾:

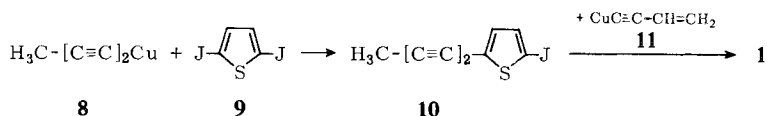


1: R = $-\text{CH}=\text{CH}_2$, **2:** R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, **3:** R = $-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$

4: R = $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, **5:** R = $-\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_2\text{OAc}$, **6:** R = $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$

7: R = $-\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OAc}$

Zur Synthese dieser Verbindungen ist die Methode von *Castro*³⁾ sehr geeignet. Ausgehend von 2,5-Dijod-thiophen (**9**) stellt man zunächst durch Umsetzung mit dem Kupfersalz von Pentadiin-(1,3) (**8**) die Jodverbindung **10** her, die nach erneuter Umsetzung mit dem Kupfersalz des Buten-(1)-ins-(3) (**11**) die Thiophenverbindung **1**²⁾ ergibt, die in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff übereinstimmt:

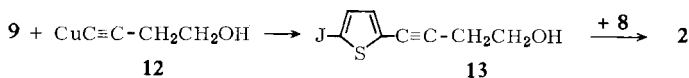


Für den Aufbau von **2**²⁾ haben wir **9** zunächst mit dem Kupfersalz des Butin-(3)-ols-(1) (**12**) und die erhaltene Jodverbindung **13** mit **8** umgesetzt. Der ölige Alkohol **2** läßt sich als Azobenzolcarbonsäureester charakterisieren, der mit dem aus natürlichem Material identisch ist:

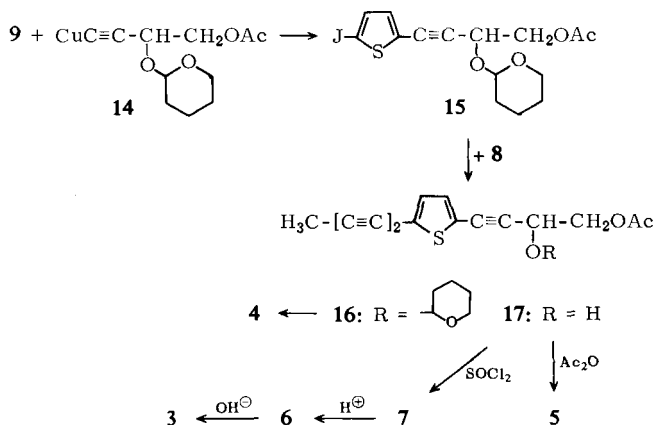
¹⁾ 158. Mitteil.: F. Bohlmann, H. Hummel und J. Laser, Chem. Ber. 101, 3562 (1968).

²⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, K.-M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. 98, 155 (1965).

³⁾ R. D. Stephens und C. E. Castro, J. org. Chemistry 28, 3313 (1963).

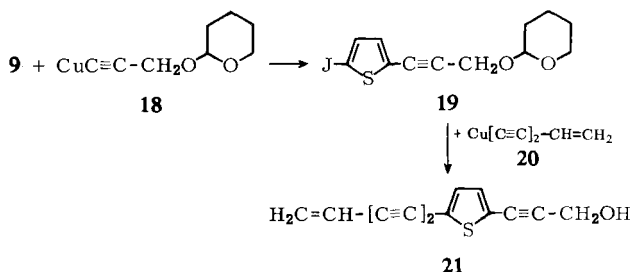


Für die Darstellung von 3–7 wird 9 mit dem Kupfersalz 14 und die erhaltene Jodverbindung 15 anschließend mit 8 umgesetzt. Das Acetat 16 liefert nach Hydrolyse das Hydroxyacetat 17, das nach Verseifung 4, nach Acetylierung 5 und nach Chlorierung 7 ergibt, während 6 durch saure Umesterung aus 7 und 3 durch Alkali-Behandlung von 6 erhalten wird:

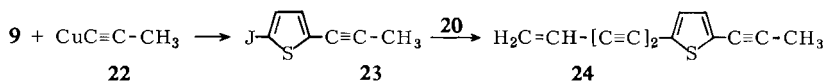


Alle diese Verbindungen stimmen mit den Naturstoffen überein.

Durch Umsetzung von 9 mit dem Kupfersalz 18 erhält man 19, das mit dem Kupfersalz 20 nach Hydrolyse den Alkohol 21⁴⁾ liefert:



Zur Darstellung des entsprechenden Thiophen-Kohlenwasserstoffs 24⁵⁾ haben wir 9 zunächst mit dem Kupfersalz 22 umgesetzt und anschließend mit 20:



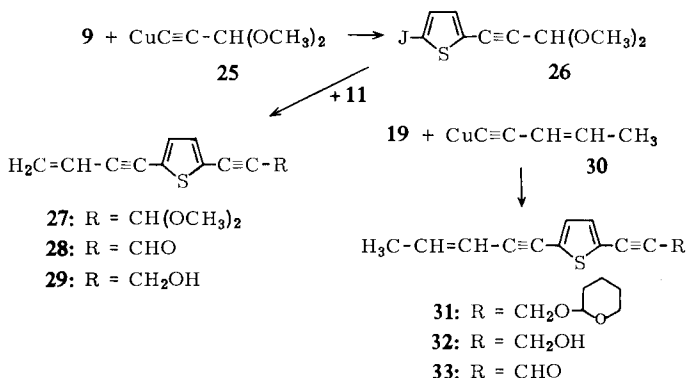
Für die Synthese des Aldehyds 28⁶⁾ setzt man am besten 9 mit dem Kupfersalz 25 um und kondensiert anschließend mit 11. Durch Hydrolyse erhält man den mit dem

⁴⁾ F. Bohlmann, M. Grenz, M. Wotschokowsky und E. Berger, Chem. Ber. 100, 2518 (1967).

⁵⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. 97, 2125 (1964).

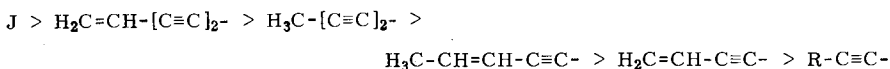
⁶⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 100, 1910 (1967).

Naturstoff übereinstimmenden Aldehyd **28**, der mit Natriumborant den natürlich vorkommenden Alkohol **29**⁶⁾ liefert. Durch Umsetzung von **19** mit dem Kupfersalz **30** erhält man nach Hydrolyse den Alkohol **32**, der mit MnO₂ den Aldehyd **33**⁶⁾ ergibt:

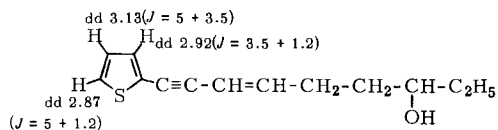


Schwierigkeiten bereitet jedoch die Reindarstellung von **32** bzw. **33**, da während der Kondensation der Jodverbindung mit dem Kupfersalz **30** *cis/trans*-Isomerisierung auftritt. Nur durch mehrfache Kristallisation lassen sich die natürlich vorkommenden *trans*-Isomeren rein darstellen.

Überblickt man die NMR-Spektren der dargestellten disubstituierten Thiophene, so erkennt man bestimmte Gesetzmäßigkeiten im Hinblick auf die Lage der Signale der β -Thiophenprotonen, die im Bereich von τ 2.67–3.18 liegen können. Entscheidend für die Lage ist naturgemäß der Effekt der Substituenten. Folgende Sequenz abnehmender Abschirmung auf das nicht nachbarständige Proton läßt sich aufstellen:



Die Zuordnung ergibt sich aus Vergleichen mit monosubstituierten Thiophenacetylenverbindungen, wie folgendes Beispiel zeigt⁷⁾:



Die Vinylprotonen geben nur dann ein Spektrum annähernd erster Ordnung, wenn nur eine Dreifachbindung zwischen Thiophenring und Doppelbindung vorhanden ist. Bei den Diin-enen sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen so klein, daß kein Spektrum erster Ordnung auftritt. Die Ursache dafür liegt in dem gegenläufigen Effekt der Diingruppierung auf die beiden *trans*-ständigen Vinylprotonen. Während eines der Protonen der CH₂-Gruppe in den „deshielding“-Bereich gelangt, wird gleichzeitig das CH-Proton stärker abgeschirmt als bei den Monoacetylenverbindungen.

⁷⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. **99**, 1642 (1966).

Die Massenspektren der Thiophenderivate geben nur wenige aufschlußreiche Fragmente. Im wesentlichen erfolgen die Spaltungen von den funktionellen Gruppen ausgehend, so daß bei unbekanntem Verbindungen nur schwer entscheidende Aussagen zu machen sind.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *ERP-Sondervermögen* danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Bereitstellung eines Massenspektrographen.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 bzw. CHCl_3 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Säulenchromatographien verwandte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographien (DC) SiO_2 HF 254. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. Zur Identitätsbestimmung der Syntheseprodukte mit den Naturstoffen diente der Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren sowie des dünn-schichtchromatographischen Verhaltens.

Darstellung der Kupfersalze: 1.98 g Cu_2Cl_2 löste man in 25 ccm konz. Ammoniak und 5 ccm Äthanol und tropfte unter Rühren 20 mMol der entsprechenden Acetylenverbindung in 10 ccm Äthanol innerhalb von 15 Min. hinzu. Nur bei der Darstellung von **8**, **20** und **30** kühlte man mit Eis. Nach 15 Min. Rühren wurde abgesaugt, das Salz mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 70–80%.

Bei der Darstellung von **25** goß man die ammoniakalische Kupferchloridlösung auf das unverdünnte Acetal und sorgte durch Reiben mit einem Glasstab für die Bildung von Impfkristallen. Das Salz **20**⁸⁾ mußte sehr vorsichtig gehandhabt werden und konnte nur ätherfeucht eingesetzt werden.

Darstellung von 5-Jod-2-alkyl-thiophenen: 1.0 g 2,5-Dijod-thiophen (**9**) wurde in 50 ccm absol. Pyridin unter N_2 mit 3 mMol des betreffenden Kupfersalzes versetzt und langsam unter Rühren auf 120° erwärmt. Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß ließ man erkalten, nahm in Äther auf und wusch neutral. Den Eindampfrückstand chromatographierte man an 100 g Al_2O_3 und eluierte mit Petroläther/Äther-Gemischen. Ausb. 20–60%.

Darstellung von 2,5-Dialkyl-thiophenen: 1.6 mMol der entsprechenden Monojodverbindung wurden in 40 ccm absol. Pyridin unter N_2 mit 3 mMol des betreffenden Kupfersalzes 4 Std. zum Sieden erhitzt. Man arbeitete wie oben auf und erhielt nach Chromatographie die entsprechenden disubstituierten Thiophene, Ausb. 25–50%. In einigen Fällen erfolgte die endgültige Reinigung durch DC.

5-[Buten-(3)-in-(1)-yl]-2-[pentadiin-(1,3)-yl]-thiophen (**1**): 1.1 g **9** wurden mit 0.42 g Kupfersalz von Pentadiin-(1,3) (**8**), und das nach chromatographischer Reinigung (Petroläther) erhaltene 5-Jod-2-[pentadiin-(1,3)-yl]-thiophen (**10**) mit 0.6 g Kupfersalz von Buten-(1)-in-(3) (**11**) umgesetzt. Nach Chromatographie (Petroläther) destillierte man das erhaltene Thiophen **1** i. Vak., Sdp._{0.001} 110°, Ausb. 23.5%.

UV: λ_{max} 357, 351.5, 340, 333.5 m μ ($\epsilon = 28500, 27000, 31400, 32000$).

⁸⁾ Darstellung von Hexen-(1)-diin-(3,5) s. F. Bohlmann und U. Hinz, Chem. Ber. **98**, 876 (1965).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2250, 2210, 2170; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 970, 930/cm.

Massenspektrum: M^+ m/e 196 (100%); $-\text{H}$ 195 (22%); $-\text{SH}$ 163 (76%); $-\text{C}_5\text{H}_3$ 133 (7%); $-\text{C}_4\text{H}_2$ 146 (7.6%); $-\text{CS}$ 152 (5%); 195 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 169 (6.1%); 152 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 126 (17%); 152 $-\text{H}$ 151 (12%); 151 $-\text{H}$ 150 (5.5%); $\text{H}_3\text{C}-[\text{C}=\text{C}]_2-\text{C}=\text{S}$ 107 (2.2%); $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{S}$ 95 (3.8%).

NMR: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{s}$ τ 7.97 (3); β -Thiophen-H d 2.93 (1) und 3.00 (1) ($J = 4$ Hz); $-\text{CH}=\text{CH}_2$ dd 4.02 (1) ($J = 18$ und 10), dd 4.34 (1) ($J = 18$ und 3), dd 4.48 (1) ($J = 10$ und 3).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}$ (196.2) Ber. C 79.54 H 4.11 Gef. C 79.19 H 4.36

5-[4-Hydroxy-butin-(1)-yl]-2-[pentadiin-(1.3)-yl]-thiophen (2): 2.0 g 9 setzte man mit 0.79 g Kupfersalz des Butin-(3)-ols-(1) (12) um und anschließend das erhaltene 13 mit 0.76 g 8. Nach Chromatographie (Petroläther/Äther 3:1) erhielt man 2 als farbloses Öl, Ausb. 15%.

Massenspektrum: M^+ m/e 212.0299 (ber. 212.0296) (66%); $-\text{CO}$ 184 (14%); $-\text{CH}_2\text{O}$ 182 (100%); 184 $-\text{H}$ 183 (50%); 183 $-\text{CS}$ 139 (10%); 182 $-\text{CS}$ 138 (35.5%); 138 $-\text{H}$ 137 (19%).

Azobenzolcarbonsäureester: Schmp. 126° (Lit.²⁾: 113°⁹⁾ (aus Äther/Petroläther).

UV: λ_{max} 339, 335, 319.5 m μ ($\epsilon = 51300, 50000, 57200$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2255, 2170; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1735/cm.

NMR: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{s}$ τ 7.96 (3); β -Thiophen-H d 3.08 (1) und d 2.96 (1) ($J = 4$ Hz); $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOR}$ t 7.10 (2), t 5.51 (2) ($J = 7$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (422.4) Ber. C 73.91 H 4.29 N 6.63 Gef. C 73.81 H 4.50 N 6.59

5-[3.4-Diacetoxy-butin-(1)-yl]-2-[pentadiin-(1.3)-yl]-thiophen (5): 3.0 g 9 setzte man mit 2.5 g Kupfersalz von 4-Acetoxy-3-tetrahydropyranyl-(2)-oxy-butin-(1) (14)¹⁰⁾ um. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1:3) erhielt man 1.3 g 15, das mit 0.65 g 8 in 16 übergeführt wurde, Ausb. 33%. Nach Hydrolyse in Aceton/2n H_2SO_4 (5:2) erhielt man 0.26 g 17, das in 5 ccm CCl_4 und 0.4 g Pyridin mit 0.2 g Acetylchlorid in 2 ccm CCl_4 6 Stdn. gerührt wurde. Nach Zersetzen und Chromatographie (Äther/Petroläther 1:3) erhielt man 0.25 g 5, farbloses Öl.

UV: λ_{max} 340.5, 335, 319.5, 306 m μ ($\epsilon = 32200, 27400, 33200, 21500$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2270, 2050; $-\text{OAc}$ 1760, 1240/cm.

NMR: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{s}$ τ 7.97 (3); β -Thiophen-H d 2.96 (1) und d 2.91 (1) ($J = 3.8$ Hz); $-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}_2\text{OAc}$ dd 4.23 (1) ($J = 7$ und 4), dd 5.84 (1) ($J = 12$ und 7), dd 5.62 (1) ($J = 12$ und 4), s 7.92 (6).

Massenspektrum: M^+ m/e 314.0611 (ber. 314.0612) (28%); $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 272 (0.5%); $-\text{COCH}_3$ 271 (0.9%); $-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 254 (100%); $-\text{CH}_2\text{OAc}$ 241 (1.5%); 254 $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 212 (100%); 241 $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 199 (40%); 272 $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 230 (0.7%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (314.1) Ber. C 65.02 H 4.49 Gef. C 64.41 H 4.57

5-[3.4-Dihydroxy-butin-(1)-yl]-2-[pentadiin-(1.3)-yl]-thiophen (4): 100 mg 16 erwärmte man 1 Stde. in 5 ccm Methanol mit 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure. Aus Äther/Petroläther erhielt man 4, Ausb. 90%. Farblose Kristalle, Schmp. 110° (Lit.¹⁰⁾: 112°).

UV: λ_{max} 341, 335.5, 319.5, 305 m μ ($\epsilon = 31100, 28800, 32700, 21900$).

NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{s}$ τ 7.97 (3); β -Thiophen-H d 2.73 (1) und d 2.87 (1) ($J = 4$ Hz); $\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ m 5.38 (1), d 6.33 (2) ($J = 5.5$) + 2 OH.

⁹⁾ Wegen der geringen Menge konnte der Naturstoff nicht rein erhalten werden, die spektralen Daten (IR-, UV- und NMR-Spektren) stimmen jedoch überein.

¹⁰⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und W. Gordon, Chem. Ber. 100, 1193 (1967).

Massenspektrum: M^+ m/e 230.0400 (ber. 230.0401) (54%); — CH_2OH 199 (100%); 199 — CO 171 (10%); 171 — H 170 (11%); 170 — H 169 (11%); 171 — CS 127 (14%); 127 — H 126 (10%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (230.2) Ber. C 67.82 H 4.35 Gef. C 68.15 H 4.47

5-[3-Chlor-4-acetoxy-butin-(1)-yl]-2-[pentadiin-(1.3)-yl]-thiophen (**7**): 43 g **17** wurden in 5 ccm Pyridin mit 0.4 ccm Thionylchlorid umgesetzt. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 50) erhielt man **7**, farbloses Öl, Ausb. 21%.

UV: λ_{max} 341.5, 321.5, 308.5 $m\mu$ ($\epsilon = 25800, 27500, 18700$).

IR: — $\text{C}\equiv\text{C}$ — 2235; — OAc 1760, 1240/cm.

NMR: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{s}$ τ 7.96 (3); β -Thiophen-H ABq 2.93 (2); — $\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OAc}$ dd 5.13 (1) ($J = 7$ und 6 Hz), m 5.67 (2), s 7.92 (3).

Massenspektrum: M^+ m/e 290.0162 (ber. 290.0166) (30%); — COCH_3 247 (2.4%); — $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 230 (100%); — ClOAc 196 (28%); — CH_2OAc 217 (25%), 230 — Cl 195 (40%).

5-[3-Chlor-4-hydroxy-butin-(1)-yl]-2-[pentadiin-(1.3)-yl]-thiophen (**6**): 35 mg **7** wurden in 5 ccm Methanol mit 15 mg *p*-Toluolsulfonsäure 2 Std. zum Sieden erhitzt. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 4) erhielt man **6**, Ausb. 57%, farbloses Öl.

UV: λ_{max} 342.5, 321.5, 308 $m\mu$ ($\epsilon = 27900, 30200, 20200$).

IR: — OH 3600; — $\text{C}\equiv\text{C}$ — 2235/cm.

NMR: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{s}$ τ 7.96 (3); β -Thiophen-H ABq 2.94 (2); — $\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$ dd 5.26 (1) ($J = 7$ und 5 Hz), m 6.16 (2), s 7.65 (1).

Massenspektrum: M^+ m/e 248.0056 (ber. 248.0063) (100%); — CH_2OH 217 (66%); — Cl 213 (17%); 213 — CHO 184 (20%); 184 — H 183 (19%); 183 — H 182 (10%).

5-[3.4-Epoxy-butin-(1)-yl]-2-[pentadiin-(1.3)-yl]-thiophen (**3**): 110 mg **6** in 5 ccm Methanol schüttelte man 30 Min. mit 45 mg *KOH* in 1 ccm Wasser. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 50) erhielt man **3**, Ausb. 32.3%, farbloses Öl.

UV: λ_{max} 342, 321.5, 308 $m\mu$ ($\epsilon = 29600, 31500, 21400$).

IR: — $\text{C}=\text{C}$ — 2238, 2170/cm.

NMR: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{s}$ τ 7.96 (3); β -Thiophen-H d 3.00 (1) und d 2.94 (1) ($J = 3.8$ Hz); — $\text{CH}-\text{CH}_2$ t 6.56 (1) ($J = 3.3$), d 7.11 (2) ($J = 3.3$).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}$ (212.2) Ber. C 73.65 H 3.80 Gef. C 73.47 H 3.95

5-[3-Hydroxy-propin-(1)-yl]-2-[hexen-(5)-diin-(1.3)-yl]-thiophen (**21**): 1.0 g **9** gaben mit 0.6 g Kupfersalz von 2-[Propin-(2)-yl-oxy]-tetrahydropyran (**18**) nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 10) 0.56 g **19**, das mit ca. 1 g Kupfersalz von Hexen-(1)-diin-(3.5) (**20**) umgesetzt wurde. Nach Hydrolyse und Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 4) erhielt man **21**, gelbliche Kristalle aus Petroläther, Schmp. 67°, Ausb. 11%.

UV: λ_{max} 361, 338.5, 324.5 $m\mu$ ($\epsilon = 23400, 32800, 27200$).

IR: — OH 3625; — $\text{C}\equiv\text{C}$ — 2230, 2140; — $\text{CH}=\text{CH}_2$ 973, 933/cm.

NMR: HOCH_2 s (br) τ 7.05 (1), s 5.58 (2); β -Thiophen-H d 3.02 (1) und d 2.91 (1) ($J = 4$ Hz); — $\text{CH}=\text{CH}_2$ m 4.08 — 4.44 (3).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}$ (212.2) Ber. C 73.65 H 3.80 Gef. C 73.24 H 4.08

5-[Propin-(1)-yl]-2-[hexen-(5)-diin-(1.3)-yl]-thiophen (**24**): 12 g **9** wurden mit 3.65 g Kupfersalz von Propin (**22**) umgesetzt. Nach Chromatographie (Petroläther) erhielt man 1.45 g **23**, das mit 10 mMol **20** nach Chromatographie (Petroläther) 350 mg **24** ergab. Farbloses Öl, $\text{Sdp}_{0.001}$ 120°.

UV: λ_{max} 360.5, 339, 324 $m\mu$ ($\epsilon = 23100, 28000, 22600$).

IR: — $\text{C}\equiv\text{C}$ — 2245, 2215, 2150, 2060; — $\text{CH}=\text{CH}_2$ 975, 935/cm.

NMR: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{s}$ τ 7.93 (3); β -Thiophen-H d 2.97 (1) und d 3.18 (1) ($J = 3.8$ Hz); $-\text{CH}=\text{CH}_2$ m 4.1–4.45 (3).

Massenspektrum: $M^+ m/e$ 196.0344 (ber. 196.0347) (100%); $-\text{H}$ 195 (27%), $-\text{C}_2\text{H}_2$ 170 (2%); $-\text{SH}$ 163 (2%); $-\text{CS}$ 152 (2.1%); 152 $-\text{H}$ 151 (4.5%); 151 $-\text{H}$ 150 (3.1%); 152 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 126 (2.5%); 195 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 169 (3.7%); 195 $-\text{CS}$ 151 (4.5%).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}$ (196.2) Ber. C 79.54 H 4.10 Gef. C 80.08 H 4.34

3-[5-(Buten-(3)-in-(1)-yl)-thienyl-(2)]-propinal (**28**): 2.5 g **9** gaben mit 1.22 g Kupfersalz von Propinal-dimethylacetal (**25**) nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 20) 1.13 g **26**, das, mit 0.63 g **11** umgesetzt, nach Hydrolyse und Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 20) 0.496 g **28** ergab. Gelbliche Kristalle aus Petroläther, Schmp. 82° (vgl. Lit. 6,9).

UV: λ_{max} 359, 345 m μ ($\epsilon = 26400, 29400$).

IR: $-\text{CHO}$ 2740, 1670; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2190; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 945/cm.

NMR: $-\text{CHO}$ s τ 0.65 (1); β -Thiophen-H d 2.67 (1) und d 2.93 (1) ($J = 3.8$ Hz); $-\text{CH}=\text{CH}_2$ dd 3.99 (1) ($J = 17$ und 10), dd 4.40 (1) ($J = 10$ und 3.5), dd 4.26 (1) ($J = 17$ und 3.5).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{OS}$ (186.2) Ber. C 71.03 H 3.25 Gef. C 70.39 H 3.40

3-[5-(Buten-(3)-in-(1)-yl)-thienyl-(2)]-propin-(2)-ol (**29**): 50 mg **28** reduzierte man in 5 ccm Methanol mit 50 mg Natriumboranat. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 3) erhielt man **29**, Ausb. 80%, farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 40° (vgl. Lit. 6,9).

UV: λ_{max} 332.5, 316 m μ ($\epsilon = 23900, 29400$).

IR: $-\text{OH}$ 3630; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230, 2210/cm.

NMR: $-\text{CH}_2\text{OH}$ s (br) τ 8.43 (1), s 5.60 (2); β -Thiophen-H s 3.02 (2); $-\text{CH}=\text{CH}_2$ dd 4.01 (1) ($J = 18$ und 10 Hz), dd 4.47 (1) ($J = 10$ und 3), dd 4.34 (1) ($J = 18$ und 3).

3-[5-(Penten-(3)-in-(1)-yl)-thienyl-(2)]-propin-(2)-ol (**32**): 0.56 g **19** gaben mit 0.384 g **30** nach Hydrolyse und Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 3) 110 mg **32** als cis/trans-Isomerenmisch. Durch DC (Äther/Petroläther 1 : 2) konnte das trans-Isomere weitgehend abgetrennt und durch mehrfache Kristallisation rein erhalten werden. Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 75° (vgl. Lit. 6,9).

UV: λ_{max} 334.5, 318.5 m μ ($\epsilon = 23000, 30400$).

IR: $-\text{OH}$ 3622; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220, 2120; trans- $\text{CH}=\text{CH}-$ 958/cm.

NMR: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ dd τ 8.14 (3) ($J = 6.5$ und 1.5 Hz), dq 3.81 (1) ($J = 16$ und 6.5), dq 4.37 (1) ($J = 16$ und 1.5); β -Thiophen-H d 3.08 (1) und 3.02 (1) ($J = 3.8$); $-\text{CH}_2\text{OH}$ s 5.6 (2), s 8.43 (1).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS}$ (202.2) Ber. C 71.35 H 4.95 Gef. C 71.84 H 5.10

3-[5-(Penten-(3)-in-(1)-yl)-thienyl-(2)]-propinal (**33**): 50 mg **32** oxydierte man in 10 ccm Äther 3 Stdn. mit 500 mg Mangandioxid. Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 10) erhielt man **33**, gelbliche Kristalle aus Petroläther, Schmp. 72° 6,9, Ausb. 60%.

UV: λ_{max} 360, 349.5 m μ ($\epsilon = 29300, 33600$).

IR: $-\text{CHO}$ 2740, 1670; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2190, 2150; trans- $\text{CH}=\text{CH}-$ 947/cm.

NMR: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ dd τ 8.12 (3) ($J = 6.8$ und 1.5 Hz), dq 3.73 (1) ($J = 16$ und 6.8), dq 4.33 (1) ($J = 16$ und 1.5); β -Thiophen-H d 2.98 (1) und 2.68 (1) ($J = 3.8$); $-\text{CHO}$ s 0.65 (1).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OS}$ (200.2) Ber. C 71.99 H 4.03 Gef. C 71.92 H 3.76

33 erhielt man auch aus **26** durch Umsetzung mit **30** und anschließende Hydrolyse. Ausb. 37%.