

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 173¹⁾

Über die Inhaltsstoffe aus *Eclipta erecta* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 22. Oktober 1969)



In *Eclipta erecta* L. werden neben bereits bekannten Verbindungen 16 neue biogenetisch eng verwandte Thiophen-Derivate nachgewiesen. Aufgrund der spektroskopischen Daten der z. T. nur in sehr geringer Menge und häufig nicht rein isolierten Chromatogrammfraktionen können die Strukturen **7**, **9** und **13–26** vorgeschlagen werden.

Polyacetylene Compounds, 173¹⁾

Substances from *Eclipta erecta* L.

Besides already known compounds in *Eclipta erecta* L. 16 new biogenetically closely related thiophene derivatives are found. Although in some cases only very small amounts of material were isolated, and often the fractions were not completely pure, the structures **7**, **9**, and **13–26** are proposed from spectral data.

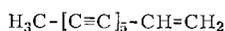
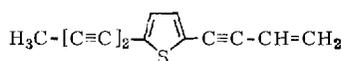
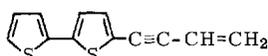
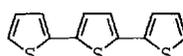
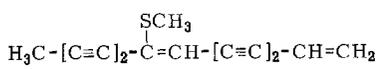
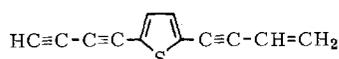


Die zum Tribus *Heliantheae* gehörende Gattung *Eclipta* ist bisher noch nicht eingehend auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Lediglich von indischen Autoren ist die Isolierung des Terthienylcarbinols **27** beschrieben worden, das sie nach Verseifung des Gesamtextrakts von *Eclipta alba* erhielten²⁾. Wir haben daher eine größere Menge von *Eclipta erecta* L. angebaut und die erhaltenen Extrakte eingehender untersucht.

Der Wurzelextrakt enthält ein schwer trennbares, komplexes Gemisch von Verbindungen. Die Petrolätherfraktionen ergeben schließlich neben dem bereits bekannten Pentain-en **1**, den drei Thiophenderivaten **2–4** und den isomeren Thioäthern **5** und **6** eine Verbindung, die als Silbersalz von **2** abtrennbar ist. NMR- und Massenspektrum sind nur vereinbar mit der Struktur **7**:

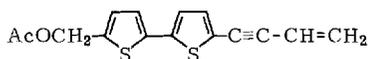
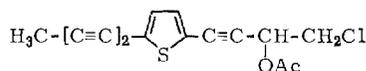
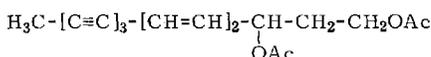
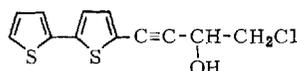
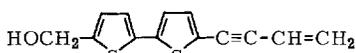
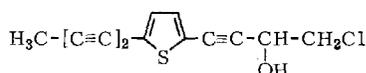
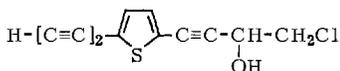
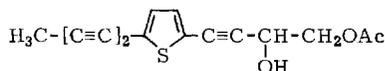
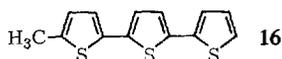
¹⁾ 172. Mittel.: F. Bohlmann und B. M. Tietze, Chem. Ber. **103**, 561 (1970).

²⁾ N. Krishnaswamy, T. R. Seshadri und B. R. Sharma, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 4227.

**1****2****3****4****5: cis****6: trans****7**

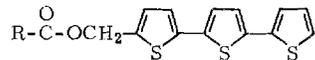
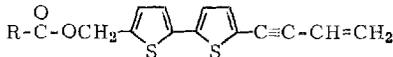
Die polarerer Anteile enthalten neben dem bekannten Acetat **8** ein Chlor-acetat, dessen Struktur wiederum aus dem NMR- und Massenspektrum zu entnehmen ist (**9**). Die Stellung des Chlors dürfte der im Chlorhydrin **13** entsprechen (s. u.).

Im Anschluß an **8** und **9** eluiert man das Diacetat **10** und mit weiterem Ätherzusatz die Alkohole **11** und **12** sowie drei weitere Verbindungen, denen nach den spektralen Daten nur die Strukturen **13**–**15** zukommen können. Die Stellung der Hydroxylfunktionen folgt aus der Oxydierbarkeit mit Mangandioxid:

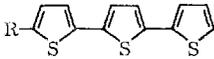
**8****9****10****11****12****13****14****15**

Der Extrakt der oberirdischen Teile enthält ebenfalls ein schwer trennbares Gemisch. Die am wenigsten polaren Fraktionen ergeben schließlich **1**, **2**, **4**, **5** und **6** sowie, nur massenspektroskopisch neben **4** nachweisbar, eine Verbindung, bei der es sich um das Methylterthienyl **16** handeln kann.

Die anschließend eluierte Esterfraktion enthält die Ester **8** und **17–25** sowie den Aldehyd **26**:

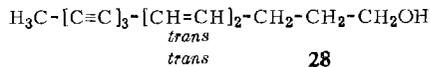


	R	
17	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	21
18	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	22
19	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$	23
20	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C}- \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	24
	H_3C	25



26: R = OHC-

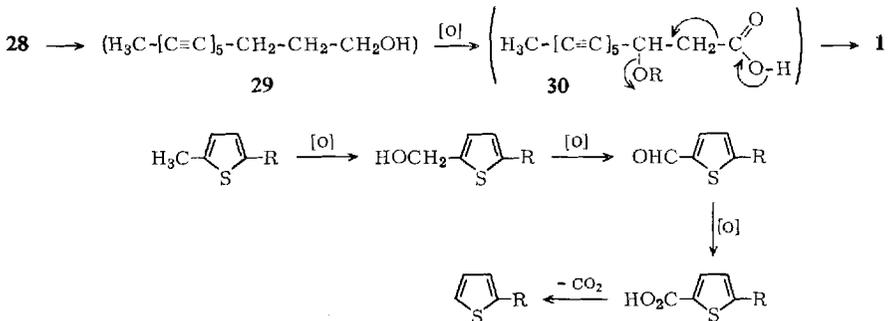
27: R = H₂OCH₂



28

Die polarsten Fraktionen liefern schließlich **13** und **15** sowie die Alkohole **12**, **27** und **28**.

Zusammenfassend zeigt sich, daß alle isolierten Verbindungen biogenetisch eng miteinander verwandt sind. Vorstufe für alle Verbindungen ist **28**, das durch Dehydrierung und Abbau der Endgruppen in **1** übergeführt wird³⁾. Dieses wird dann formal durch Schwefelwasserstoff-Addition in Mono-, Di- und Terthienyl-Derivate übergeführt, wobei die möglichen Umwandlungen in diesem Falle durch die Isolierung der zahlreichen Derivate recht klar zu erkennen sind. Durch die Isolierung von **16**, **26** und **27** bzw. der Ester **21–25** wird erneut die Biogenese von Terthienyl (**4**) gestützt. Frühere Untersuchungen⁴⁾ hatten bereits gezeigt, daß **4** aus **1** gebildet wird, während **3** keine Vorstufe ist⁵⁾.



3) F. Bohlmann, M. Wotschokowsky, J. Laser, C. Zdero und K. Bach, Chem. Ber. **101**, 2056 (1968).

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

5) K. Schulte und S. Foerster, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 773.

Bemerkenswert ist, daß erstmals auch Verbindungen wie **7** und **14** isoliert worden sind, bei denen offenbar nach dem gleichen Schema wie oben die endständige Methylgruppe eliminiert wird.

Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß die aus *Eclipta erecta* L. isolierten Verbindungen denen aus *Flaveria*-Arten sehr ähneln. Obwohl letztere zum Tribus *Helenieae* gezählt werden, scheint nach dem Gesamthabitus der Inhaltsstoffe eine engere Verwandtschaft zwischen *Eclipta* und *Flaveria* durchaus möglich.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *ERP-Sondervermögen* danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der *Stiftung Volkswagenwerk* sind wir für das uns überlassene Massenspektrometer zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren mit dem MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Chromatographie verwandte man Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Die bereits bekannten Verbindungen wurden durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren identifiziert. Einige der neuen Substanzen konnten nicht völlig rein isoliert werden, so daß z. T. keine quantitativen UV-Spektren gemessen werden konnten. Die Mengenangaben sind ungefähre, UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Die Summenformeln ermittelte man massenspektroskopisch durch Hochauflösung der Mol-Peaks.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Eclipta erecta L.: 6 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und digerierte den erhaltenen Extrakt mit Methanol. Die löslichen Anteile zerlegte man zunächst chromatographisch grob in drei Fraktionen: A: Petroläther, B: 10% Ätherzusatz und C: 50% Ätherzusatz.

A ergab nach mehrfacher DC (Petroläther als Laufmittel) 2 mg **1**⁶⁾, 80 mg **2**⁷⁾, 10 mg **3**⁷⁾, 10 mg **4**⁶⁾ und 6 mg **5**⁶⁾ und **6**⁶⁾. Mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung ließen sich aus der **2** enthaltenden Fraktion 2 mg **7** abtrennen.

Aus B isolierte man 20 mg **8**⁸⁾ und 10 mg **9**, während C nach mehrfacher DC (Äther/Petroläther 1 : 1) 5 mg **10**, 6 mg **12**⁸⁾, 10 mg **11**⁹⁾, 20 mg **13**, 5 mg **14** und 10 mg **15** ergab; wobei **14** wiederum mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung von **13** abgetrennt wurde.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den oberirdischen Teilen: 50 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man mit Äther/Petroläther (1 : 2) und digerierte den Extrakt zunächst mit Methanol. Die löslichen Anteile chromatographierte man an 300 g Al_2O_3 und trennte grob in vier Fraktionen: A: Petroläther, B: 10% Ätherzusatz, C: 50% Ätherzusatz und D: Äther.

Aus A isolierte man nach Rechromatographie und DC (Petroläther) 0.5 mg **1**⁶⁾, 10 mg **2**⁷⁾, 2 mg **4**⁶⁾, 0.5 mg **16** sowie 3 mg **5** und **6**.

B wurde zunächst durch Rechromatographie weiter aufgetrennt, wobei nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) 10 mg **8**, 15 mg **25** und 10 mg **26** aus den polarsten Anteilen gewonnen werden konnten. Aus den schwächer polaren Fraktionen erhielt man nach Lösen in Petroläther

⁶⁾ F. Bohlmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **25**, 1 (1967).

⁷⁾ F. Bohlmann, Ch. Arndt, K.-M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. **98**, 155 (1965).

⁸⁾ F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **96**, 1229 (1963).

⁹⁾ R. Atkinson, R. Curtis und G. Phillips, J. chem. Soc. [London] **1965**, 7109.

Kristalle, die ein Gemisch von **21**–**24** darstellten. Die kristallinen sowie die öligen Anteile wurden durch mehrfache DC (Äther/Petroläther 1:10) weitgehend getrennt. Man erhielt schließlich 3 mg **17**, 1 mg **18**, 5 mg **19**, 7 mg **20**, 10 mg **21**, 2 mg **22**, 15 mg **23** und 10 mg **24**.

C ergab nach Rechromatographie und DC (Äther/Petroläther 1:1) 0.5 mg **13** und 8 mg **15**.

D ergab nach Rechromatographie und DC (Äther/Petroläther 1:1) 50 mg **12**, 100 mg **27**²⁾ und 1 mg **28**⁶⁾.

Untersuchung weiterer Eclipta-Arten: Eine orientierende Untersuchung kleinerer Mengen von *Eclipta alba* und *Eclipta prostrata* zeigte, daß diese Arten weitgehend die gleichen Inhaltsstoffe enthalten wie *E. erecta* L. Aus Substanzmangel waren jedoch nicht alle Verbindungen eindeutig nachweisbar.

2-[Butadiin-(1.3)-yl]-5-[buten-(3)-in-(1)-yl]-thiophen (7): Nicht völlig rein erhaltenes, gelbliches Öl.

UV: λ_{\max} 353, 338, 332 m μ .

IR: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3310, 2200; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 975, 930/cm.

NMR: $\text{HC}\equiv\text{s}$ τ 7.48 (1); β -Thiophen-H d 2.86 (1) ($J = 3.5$ Hz), d 3.04 (1) ($J = 3.5$); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ m 3.9 (1), m 4.3 (2).

M^+ 182.019 (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S}$ 182.019).

2-[4-Chlor-3-acetoxy-butin-(1)-yl]-5-[pentadiin-(1.3)-yl]-thiophen (9): Nicht völlig rein erhaltenes, gelbliches Öl.

UV: λ_{\max} 341, 320 m μ .

IR: $-\text{C}=\text{C}-$ 2220; $-\text{OAc}$ 1750/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{s}$ τ 7.98 (3); β -Thiophen-H d 2.89 (1) ($J = 3.5$ Hz), d 3.05 (1) ($J = 3.5$); $\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_2\text{Cl}$ m 4.28 (1), s 7.98 (3), m 6.29 (2).

M^+ 290.017 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{S}$ 290.017).

2-[4-Chlor-3-hydroxy-butin-(1)-yl]-5-[pentadiin-(1.3)-yl]-thiophen (13): Nicht völlig rein erhaltenes, gelbliches Öl.

UV: λ_{\max} 341, 320 m μ .

IR: $-\text{OH}$ 3600; $-\text{C}=\text{C}-$ 2220/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{s}$ τ 7.95 (3); β -Thiophen-H d 2.89 (1) ($J = 3.5$ Hz), d 3.05 (1) ($J = 3.5$); $\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ t 5.28 (1) ($J = 5.2$), s (br) 7.28 (1), d 6.31 (2) ($J = 5.2$).

M^+ 248.007 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClOS}$ 248.006).

5 mg **13** rührte man in 5 ccm Äther 30 Min. mit 100 mg MnO_2 . Nach DC des Reaktionsproduktes mit Äther/Petroläther (1:10) erhielt man ca. 2 mg des entsprechenden *Ketons*.

UV: λ_{\max} 364, 343 m μ .

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}-$ 2192, 1675/cm.

MS: M^+ 245.991 (40%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ClOS}$ 245.991); $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 197 (100); 197 $-\text{CO}$ 169 (10).

2-[Butadiin-(1.3)-yl]-5-[4-chlor-3-hydroxy-butin-(1)-yl]-thiophen (14): Nicht völlig rein erhaltenes, gelbliches Öl.

UV: λ_{\max} 338, 318 m μ .

IR: $-\text{OH}$ 3630; $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 3320, 2230/cm.

NMR: HC = s τ 7.44 (1); β -Thiophen-H d 2.85 (1) ($J = 3.5$ Hz), d 2.98 (1) ($J = 3.5$);
 $-C \equiv C-CH(OH)CH_2Cl$ t 5.29 (1) ($J = 5.2$), s (br) 7.28 (1), d 6.33 (2) ($J = 5.2$).

MS: M^+ 233.991 (45%) (ber. für $C_{12}H_7ClOS$ 233.991); $-Cl$ 199 (5), $-CH_2Cl$ 185 (100);
 185 $-CO$ 157 (8); 185 $-CHO$ 156 (10).

3 mg **14** rührte man in 5 ccm Äther 30 Min. mit 100 mg MnO_2 . Nach DC (Äther/Petrol-
 äther 1:10) des Reaktionsproduktes erhielt man ca. 1 mg des entsprechenden *Ketons*.

UV: λ_{max} 358, 340 m μ .

IR: HC = C — 3320; $-C \equiv C-CO-$ 2190, 1675/cm.

2-[3-Hydroxy-4-acetoxy-butin-(1)-yl]-5-[pentadiin-(1.3)-yl]-thiophen (**15**): Nicht völlig rein
 erhaltenes, gelbliches Öl.

UV: λ_{max} 340, 320 m μ .

IR: $-OH$ 3600; $-C \equiv C-$ 2200; $-OAc$ 1750/cm.

NMR: $H_3C-C \equiv s$ τ 7.95 (3); β -Thiophen-H d 2.86 (1) ($J = 3.5$ Hz), d 3.01 (1) ($J = 3.5$);
 $\equiv C-CH(OH)CH_2OCOCH_3$ m 4.3 (1), s (br) 7.2 (1), m 5.65 (2), s 7.95 (3).

M^+ 272.050 (ber. für $C_{15}H_{12}O_3S$ 272.051).

5-Methyl-terthienyl-(2.2':5'.2'') (**16**): Nicht rein isolierte Verbindung.

M^+ 261.994 (ber. für $C_{13}H_{10}S_3$ 261.9945).

Ester des 5-Hydroxymethyl-5'-[buten-(3)-in-(1)-yl]-bithienyls-(2.2')

Angelicaester (**17**): Nicht völlig rein erhaltenes, gelbliches Öl.

UV: λ_{max} 349 m μ .

IR: $-C \equiv C-$ 2200; $-CO_2R$ 1725, 1650; $-C \equiv C-CH=CH_2$ 970, 920/cm.

NMR: $\begin{matrix} & & CH_3 \\ & & | \\ H & & C \\ & & | \\ H_3C & & C=CO_2CH_2- \end{matrix}$ qq τ 3.96 (1) ($J = 7 + 1$ Hz), dq 8.01 (3) ($J = 7 + 1$),

dq 8.11 (3) ($J = 1 + 1$), s 4.86 (2); Bithienyl-H m 3.04 (4); $-C \equiv C-CH=CH_2$ dd 4.02 (1)
 ($J = 17 + 10.5$), dd 4.52 (1) ($J = 10.5 + 2.5$), dd 4.37 (1) ($J = 17 + 2.5$).

M^+ 328.059 (ber. für $C_{18}H_{16}O_2S_2$ 328.059).

Isobuttersäureester (**18**): Nicht völlig rein erhaltenes, gelbliches Öl.

UV: λ_{max} 349 m μ .

IR: $-C \equiv C-$ 2200; $-CO_2R$ 1745; $-C \equiv C-CH=CH_2$ 970, 920/cm.

NMR: $(CH_3)_2CHCO_2CH_2-$ d τ 8.85 (6) ($J = 7$ Hz), qq 7.49 (1) ($J = 7$), s 4.87 (2);
 Bithienyl-H m 3.05 (4); $-C \equiv C-CH=CH_2$ dd 4.01 (1) ($J = 17 + 10.5$), dd 4.51 (1) ($J =$
 10.5 + 2.5), dd 4.36 (1) ($J = 17 + 2.5$).

M^+ 316.059 (ber. für $C_{17}H_{16}O_2S_2$ 316.059).

Senecioester (**19**): Nicht völlig rein erhaltenes, gelbliches Öl.

UV: λ_{max} 349 m μ .

IR: $-C \equiv C-$ 2200; $-CO_2R$ 1725, 1654; $-C \equiv C-CH=CH_2$ 970, 920/cm.

NMR: $(CH_3)_2C=CH-CO_2CH_2-$ d τ 7.82 (3) ($J = 1$ Hz), d 8.11 (3) ($J = 1$), qq 4.38 (1)
 ($J = 1$), s 4.86 (2); Bithienyl-H m 3.05 (4); $-C \equiv C-CH=CH_2$ dd 4.02 (1) ($J = 17 + 10.5$),
 dd 4.52 (1) ($J = 10.5 + 2.5$), dd 4.37 (1) ($J = 17 + 2.5$).

M^+ 328.058 (ber. für $C_{18}H_{16}O_2S_2$ 328.059).

Tiglinsäureester (20): Nicht völlig rein erhaltenes, gelbliches Öl.

UV: λ_{\max} 349 m μ .

IR: $-\text{C}=\text{C}-$ 2200; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1720, 1655; $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ 970, 920/cm.

NMR: $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2- \\ \diagdown \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ qq τ 3.16 (1) ($J = 7 + 1$ Hz), dm 8.21 (3) ($J = 7$),

m 8.17 (3), s 4.81 (2); Bithienyl-H 3.05 (4); $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ dd 4.01 (1) ($J = 17 + 10.5$), dd 4.51 (1) ($J = 10.5 + 2.5$), dd 4.36 (1) ($J = 17 + 2.5$).

M^+ 328.059 (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ 328.059).

Ester des 5-Hydroxymethyl-terthienyls-(2.2':5'.2'')

Angelicaester (21): Aus Petroläther/Äther gelbe Nadeln, Schmp. 83–84°.

UV: λ_{\max} 354 m μ ($\epsilon = 26100$).

IR: $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$ 1725, 1655/cm.

NMR: $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad | \\ \text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2- \\ \diagdown \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ qq τ 3.96 (1) ($J = 7 + 1$ Hz), dq 8.01 (3) ($J = 7 + 1$),

dq 8.11 (3) ($J = 1 + 1$), s 4.78 (2); Terthienyl m 3.04 (4), s 3.01 (2), dd 2.89 (1) ($J = 4 + 1$).

MS: M^+ 360.031 (61%) (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_3$ 360.031); $-\text{RCO}_2$ 261 (100%).

Isobuttersäureester (22): Gelbliche Kristalle, Schmp. 61–62°.

UV: λ_{\max} 354 m μ ($\epsilon = 25800$).

IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1745; Thiophen 3080, 845/cm.

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCO}_2\text{CH}_2-$ d τ 8.83 (6) ($J = 7$ Hz), qq 7.48 (1) ($J = 7$), s 4.85 (2); Terthienyl m 3.04 (4), s 3.01 (2), dd 2.89 (1) ($J = 4 + 1$).

M^+ 348.031 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_3$ 348.031).

Senecioester (23): Gelbe Kristalle, Schmp. 71–72°.

UV: λ_{\max} 354 m μ ($\epsilon = 25900$).

IR: $\text{C}=\text{CHCO}_2\text{R}$ 1725, 1645; Thiophen 3080, 845/cm.

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_2-$ d τ 7.81 (3) ($J = 1$ Hz), d 8.11 (3) ($J = 1$), qq 4.37 (1) ($J = 1$), s 4.81 (2); Terthienyl m 3.04 (4), s 3.01 (2), dd 2.89 (1) ($J = 4 + 1$).

MS: M^+ 360.030 (70%) (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_3$ 360.031); $-\text{RCO}_2$ 261 (100%).

Tiglinsäureester (24): Nicht völlig rein erhaltene Kristalle, Schmp. 61–62°.

UV: λ_{\max} 354 m μ ($\epsilon = 26000$).

IR: $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$ 1720, 1660; Thiophen 3080, 845/cm.

NMR: $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2- \\ \diagdown \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ qm τ 3.16 (1) ($J = 7$ Hz), dm 8.21 (3) ($J = 7$), m 8.17

(3), s 4.81 (2); Terthienyl m 3.04 (4), s 3.01 (2), dd 2.89 (1) ($J = 4 + 1$).

M^+ 360.031 (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_3$ 360.031).

Essigsäureester (25): Gelbe Kristalle, Schmp. 114–115°.

UV: λ_{\max} 354 m μ ($\epsilon = 26200$).

IR: $-\text{CH}_2\text{OAc}$ 1740, 1260; Thiophen 3080, 845/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2-$ s τ 7.97 (3), s 4.88 (2); Terthienyl m 3.04 (4), s 3.01 (2), dd 2.89 (1) ($J = 4 + 1$ Hz).

MS: M^+ 320.001 (90%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_3$ 320.000); — OAc 261 (100).

Terthienyl-(2.2':5':2'')-aldehyd-(5) (**26**): Gelbe Kristalle aus Äther, Schmp. 135—136°.

UV: λ_{max} 389 m μ ($\epsilon = 25\,300$).

IR: —CHO 2740, 1677; Thiophen 3080, 1465, 1440, 846/cm.

NMR: —CHO s τ 0.17 (1); Terthienyl d 2.35 (1) ($J = 3.5$ Hz), m 2.7—3.0 (6).

MS: M^+ 275.994 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}_3$ 275.994); — CO 248 (5); — OHCCS 203 (17).

[408/69]