

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 205¹⁾

Über die Inhaltsstoffe der Tribus *Arctotideae*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 15. Dezember 1971)

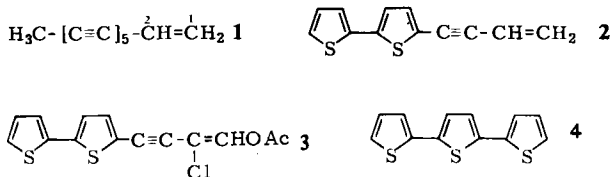
Bei der Untersuchung zahlreicher Arten der südafrikanischen Tribus *Arctotideae* wurden aus verschiedenen Arten der Gattung *Berkheya* mehrere neue Thiophenacetylenverbindungen isoliert und für diese die Strukturen 6, 8–13, 15–17, 19–22 vorgeschlagen. Mögliche neue biogenetische Gesichtspunkte werden diskutiert. Weiterhin werden gewisse chemotaxonomische Aspekte aufgezeigt.

Polyacetylenic Compounds, 205¹⁾

On the Constituents of the Tribe *Arctotideae*

By investigation of numerous species of the Southafrican tribe *Arctotideae* from different species of the genus *Berkheya* several new thiophene-acetylenic compounds have been isolated for which the structures 6, 8–13, 15–17, 19–22 are proposed. Possible new biogenetic viewpoints are discussed. Furtheron some chemotaxonomical aspects are pointed out.

Die Arten der botanisch in drei Subtribus eingeteilten Tribus *Arctotideae*²⁾ sind chemisch noch wenig untersucht, so daß die verwandtschaftlichen Beziehungen dieser typisch südafrikanischen Compositen-Gruppe vom chemotaxonomischen Standpunkt ungeklärt sind. Lediglich über das Vorkommen von Thiophenacetylenverbindungen in einer *Berkheya*-Art ist bisher berichtet worden³⁾:



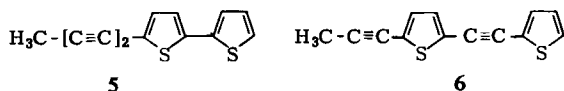
Die Subtribus *Arctotideae-Gorteriae*, zu der als artenreichste Gattung *Berkheya* gehört, enthält noch fünf weitere südafrikanische Gattungen, über deren Inhaltsstoffe nichts bekannt war. Wir haben daher mehrere Vertreter in Südafrika gesammelt und näher untersucht. Alle zehn untersuchten *Berkheya*-Arten enthalten Thiophenverbindungen, die zum Teil bisher unbekannt waren.

¹⁾ 204. Mittel.: F. Bohlmann und C. Zdero, *Phytochemistry*, im Druck.

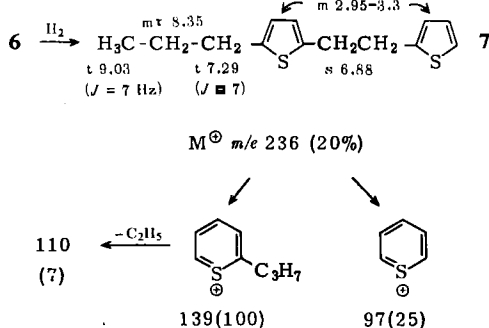
²⁾ A. Engler und K. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, Bd. IV, 5, 307, Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1894.

³⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und W. Gordon, *Chem. Ber.* **100**, 1193 (1967).

Die Wurzeln von *Berkheya herbacea* (L. f.) Druce enthalten ein komplexes Gemisch verschiedener Acetylenverbindungen, die in sehr unterschiedlicher Menge vorliegen. Der Hauptinhaltsstoff ist eine erst nach Verseifung großer Mengen begleitender gesättigter Ester rein zu erhaltende unpolare Thiophenverbindung mit der Summenformel $C_{13}H_8S_2$. Demnach dürfte ein Bithienyl-Derivat vorliegen, das formal durch eine doppelte H_2S -Anlagerung aus dem Pentain-en 1 entstanden sein kann, wobei jedoch eine Dehydrierung angenommen werden muß. Das wenig aufschlußreiche NMR-Spektrum läßt lediglich erkennen, daß eine Acetylenmethylgruppe [τ 7.95 (3)] vorhanden ist, während die fünf Thiophenprotonen ein nicht erster Ordnung interpretierbares Multipllett bei ca. τ 3 (5) ergeben. Somit kommen für die Verbindung die Strukturen **5** und **6** in Betracht:



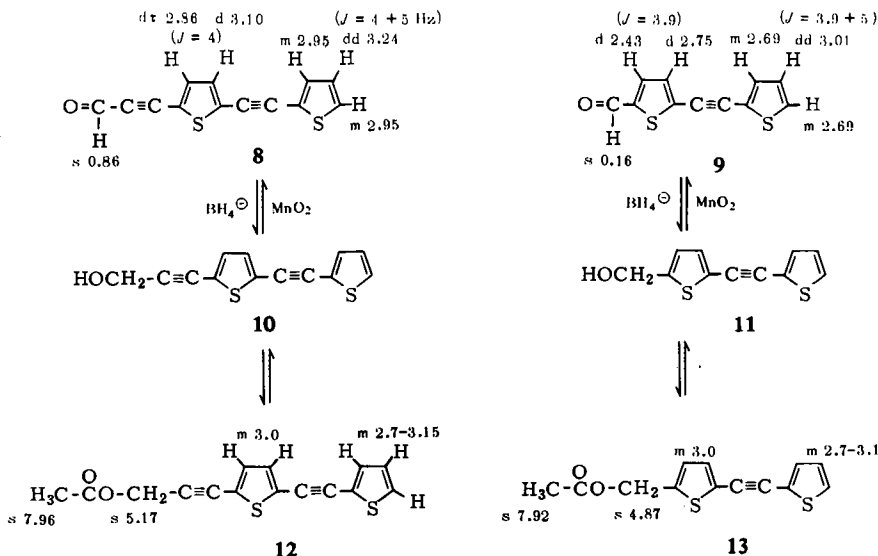
Durch milde katalytische Hydrierung erhält man jedoch eine Octahydro-Verbindung, deren Massenspektrum nur mit der Struktur **7** vereinbar ist. Der Naturstoff ist somit das Dithiophen-Derivat **6**, ein Typ, der bisher noch nicht in der Natur aufgefunden wurde.



Die etwas polareren Anteile enthalten kleine Mengen eines Gemisches von vier Verbindungen, das nicht direkt auftrennbar ist. Erst nach Boranat-Reduktion erhält man zwei Alkohole, die mit Mangandioxid die ursprünglichen Naturstoffe zurückgeben. Bei zwei weiteren Verbindungen handelt es sich nach dem IR-Spektrum um Acetate (1750, 1240/cm). Durch vorsichtige Verseifung erhält man die gleichen Alkohole, **10** und **11**, die bei der Reduktion der Aldehyde entstehen. Da MS-, IR- und NMR-Spektren der Carbonylverbindungen eindeutig das Vorliegen der Aldehyde **8** und **9** erkennen lassen, handelt es sich bei den Acetaten demnach um **12** und **13**.

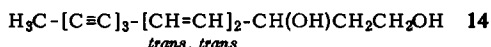
Ein charakteristischer Unterschied in den Massenspektren von **12** und **13** ist, daß bei **13** die Abspaltung von OAc zum Basispeak bei m/e 203 führt, bedingt durch die Bildung des besonders stabilen Thiapyrrylium-Kations, während bei **12** das entsprechende Fragment weniger stark in Erscheinung tritt [m/e 227 (50%)]. **9** ist identisch mit dem bereits früher synthetisch erhaltenen Aldehyd⁴⁾.

⁴⁾ F. Bohlmann und P. Herbst, Chem. Ber. **95**, 2945 (1962).



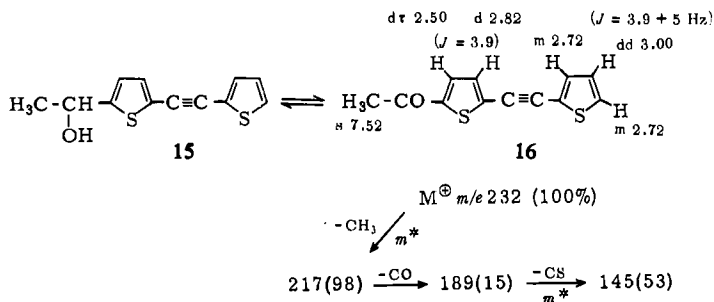
Im Anschluß an **8**, **9**, **12** und **13** eluiert man bei der Auftrennung des Wurzelextrakts auch die beiden Alkohole **10** und **11**, die jedoch auch erst nach Reinigung über die durch Mangandioxid-Oxydation erhaltenen Aldehyde und Boranat-Reduktion rein erhalten werden.

Schließlich enthalten die stark polaren Fraktionen noch das bekannte Diol **14**⁵⁾:



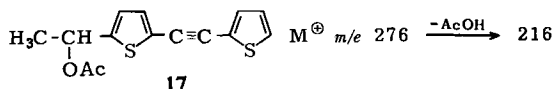
14 ist die Vorstufe für die Bildung von **1**, das selbst in dieser Pflanze nicht nachgewiesen werden konnte, jedoch zweifellos die Vorstufe von **6** und **8**–**13** darstellt (s. u.).

Auch der Wurzelextrakt von *Berkheya armata* (Vahl.) Druce enthält **6** und **9**–**12**. Daneben isoliert man jedoch ein Keton, das mit Boranat einen Alkohol liefert, der auch aus den polaren Anteilen des Extraktes isoliert wird und mit Mangandioxid das erwähnte Keton gibt. Die UV-Spektren sind praktisch identisch mit denen von **9** bzw. **11**. NMR- und Massenspektren des Ketons sind nur vereinbar mit der Struktur **16**, so daß dem Carbinol die Struktur **15** zukommen muß:



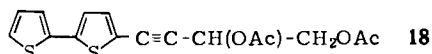
⁵⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. **98**, 155 (1965).

In sehr kleiner Menge liegt offenbar auch das Acetat **17** von **15** vor. Das Massenspektrum der nicht rein erhaltenen Verbindung spricht jedenfalls dafür:



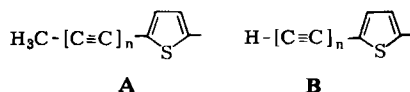
6 kommt auch in den Wurzeln von *Berkheya purpurea* (DC) Masters, *B. decurrens* (Thb.) Willd. und *B. heterophylla* (Thb.) O. Hoffm. var. *radiata* (DC) Roessler sowie in *Cullumia bisulca* (Thb.) Less. und *Didelta carnosa* Ait. zusammen mit anderen Thiophenderivaten vor (s. exper. Teil).

Die Wurzeln von *Berkheya barbata* (L. f.) Hutch. enthalten dagegen **4** und **18**⁵⁾:



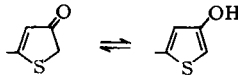
Außerdem isoliert man jedoch noch zwei Substanzen mit Absorptionsmaxima über 400 m μ sowie zwei weitere Verbindungen, die mit Mangandioxid in die beiden ersten Substanzen überföhrbar sind. Es handelt sich demnach um Paare von konjugierten Carbonylverbindungen bzw. Allylalkoholen. Diese Allylalkohole haben wir auch aus dem Wurzelextrakt von *Cuspidia cernua* Burt. neben **2**, **4** und **18** isoliert.

Die IR-, NMR- und Massenspektren zeigen, daß sich die beiden Carbonylverbindungen nur dadurch unterscheiden, daß es sich bei der einen Verbindung um eine Methylacetylen- und bei der anderen um die analoge Acetylen-H-Verbindung handelt. Der Acetylen-H-alkohol läßt sich mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung abtrennen. Nach MnO₂-Oxydation erhält man so die beiden Ketone in reiner Form. Die kristallisierten Verbindungen mit Absorptions-Maxima bei 417, 392, 307 und 294 m μ bzw. 411, 386, 304 und 292 m μ ergeben nach Boranat-Reduktion die beiden natürlichen Alkohole mit UV-Maxima bei 364 und 338 m μ bzw. 360 und 337 m μ zurück. Demnach müßten die Carbonylgruppen eine ungewöhnlich große Verschiebung zu längeren Wellen bewirken, was nur verständlich ist, wenn ein besonderes System vorliegt. Massenspektroskopisch ermittelt man für die beiden Ketone die Summenformeln C₁₃H₈S₂O bzw. C₁₂H₆S₂O, während in ihren NMR-Spektren alle Signale bis auf das Acetylen-methylgruppen-Signal bei τ 7.93 und das Acetylen-H-Signal bei τ 6.72 übereinstimmen. Die Lage dieser beiden Signale zusammen mit den beiden Dubletts bei τ 3.06 und 2.90 ($J = 3.8$ Hz) ist nur vereinbar mit den Gruppierungen **A** bzw. **B** ($n = 1$):



Beim Vorliegen der analogen Diene ($n = 2$) würden beide Signale höher liegen, ganz besonders das des Acetylen-H in **B** (τ 7.4).

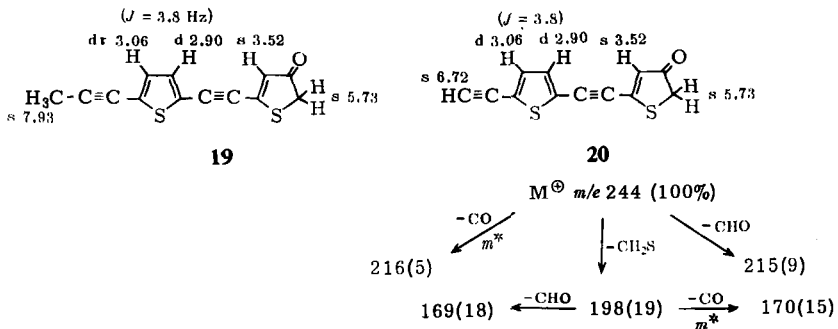
Schwierigkeiten bereitete zunächst die Interpretation des CH₂-Singulets bei τ 5.73 zusammen mit der Tatsache, daß beide Ketone im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1760/cm aufweisen. Zusammen mit der extrem langwelligen UV-Absorption bleibt jedoch keine andere Möglichkeit, als das Vorliegen eines 3-Hydroxy-thiophens in der Ketoform anzunehmen:



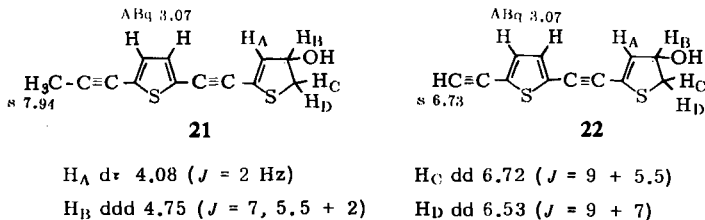
Das unsubstituierte 3-Hydroxy-thiophen ist bereits vor längerer Zeit beschrieben worden⁶⁾. Die Autoren geben jedoch für die Ketoform eine IR-Bande bei ca. 1700/cm an. In einer späteren Arbeit wird die Lage des α -Protons im NMR-Spektrum der 2.5-Dimethyl-Verbindung mit τ 6.32 angegeben⁷⁾.

Die beträchtliche Verschiebung sowohl der IR-Bande wie auch des CH_2 -Signals im NMR-Spektrum kann nur mit einer besonderen Resonanz in den Naturstoffen gedeutet werden und ist vorerst nicht erklärbar.

Für die beiden Ketone können jedoch nur die Strukturen **19** und **20** und für die Alkohole **21** und **22** angenommen werden. Damit im Einklang stehen die Massenspektren:



Für **19** beobachtet man ein analoges Fragmentierungsschema. Bestätigt werden die Strukturen **19** und **20** durch die Tatsache, daß **21** durch Wasserabspaltung in schlechter Ausbeute in **6** übergeführt wird, sowie durch die NMR-Spektren der Alkohole, die klar erkennen lassen, daß 3-Hydroxy-2.3-dihydro-thiophen-Derivate vorliegen müssen:



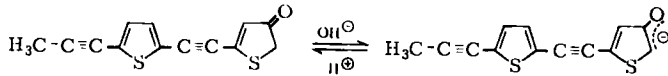
Die kleine Kopplung $J_{AB} = 2 \text{ Hz}$ sowie die unterschiedlichen Kopplungen $J_{BC} = 5.5$ und $J_{BD} = 7 \text{ Hz}$ zeigen an, daß eine starre Konformation mit einer „quasi-axialen“ Stellung des Protons H_D vorliegt.

Die 3-Hydroxy-thiophene **19** und **20** liegen also völlig in der Ketoform vor, offenbar bedingt durch die Konjugation mit der Dreifachbindung und dem übrigen konjugierten System. Erst in Gegenwart von Alkali verschiebt sich das Gleichgewicht, wie am

⁶⁾ M. C. Ford und D. Mackay, J. chem. Soc. [London] 1956, 4985.

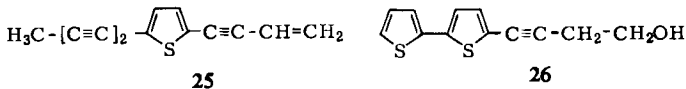
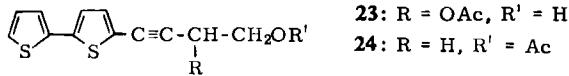
⁷⁾ A. Hörnfeldt, Acta chem. scand. **19**, 1249 (1965).

UV-Spektrum von **19** in 0.1*n* methanolischer KOH zu erkennen ist. Während die Maxima bei 417 und 392 $m\mu$ niedriger werden, erscheinen neue Maxima bei 370 und 346 $m\mu$, die nach Ansäuern der Lösung verschwinden, wobei das ursprüngliche Spektrum von **19** zurückgebildet wird. Man darf daher mit folgendem Gleichgewicht rechnen:



Zur endgültigen Sicherung der Struktur von **19**–**22** sind Syntheseversuche im Gange.

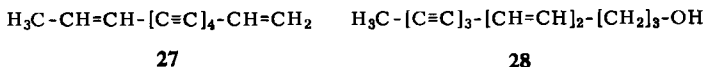
Berkheya macrocephala Wood. und *B. onopordifolia* (DC) O. Hoffm. enthalten nur **2**, **3**, **4** und **14**, während man aus *B. fruticosa* (L.) Ehrb. neben **4** und **18** die Bithienyle **23**⁵⁾ und **24**⁸⁾ isoliert.



Die Wurzeln von *Cullumia bisulca* (Thb.) Less. enthalten, wie bereits erwähnt, **6**. Außerdem isoliert man **2** und **25**⁵⁾ sowie aus Substanzmangel nicht identifizierte Derivate von **2** und **25**.

Die beiden untersuchten Arten der nahe verwandten Gattung *Didelta*, *D. spinosa* Ait. und *D. carnosa* Ait., enthalten ebenfalls Thiophenacetylenverbindungen. Aus den Wurzeln von *D. spinosa* isoliert man **4**, **18** und **24**, während die von *D. carnosa* daneben auch noch **2**, **6** und das Carbinol **26**⁵⁾ enthalten.

Die ebenfalls in der Subtribus *Arctotideae-Gorteriae* eingeordneten Gattungen *Gorteria*, *Gazania*, *Hirpicium* und *Dymondia* enthalten dagegen offenbar keine Thiophenverbindungen. Die bisher untersuchten Arten enthalten nur in kleiner Menge das Pentain-en I sowie z. T. das En-tetrain-en **27**⁹⁾ und das Triin-dienol **28**⁹⁾ und zum Teil gar keine Acetylenverbindungen (s. exper. Teil).



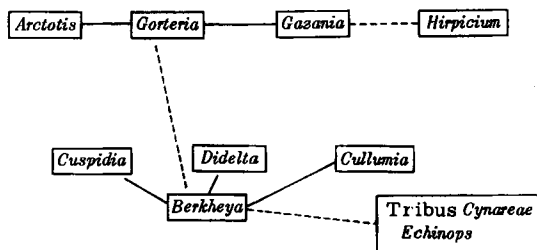
Diese Substanzen haben wir auch aus den bisher untersuchten Arten der Subtribus *Arctotideae-Arctotidinae* isoliert. Allerdings trifft das nur für die Vertreter der Gattung *Arctotis* zu. Die Arten der Gattung *Ursinia*, die nach Engler und Prantl²⁾ auch hier eingruppiert werden, enthalten keine Acetylenverbindungen, dafür jedoch Sesquiterpen-

⁸⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. **97**, 2125 (1964).

⁹⁾ F. Bohlmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **1967**, 1.

Furane, die auch aus *Lasiospermum*-Arten isoliert wurden¹⁰⁾. Neuerdings wird die Gattung *Ursinia* in die Tribus *Anthemideae* eingeordnet¹¹⁾, zu der auch *Lasiospermum* gerechnet wird.

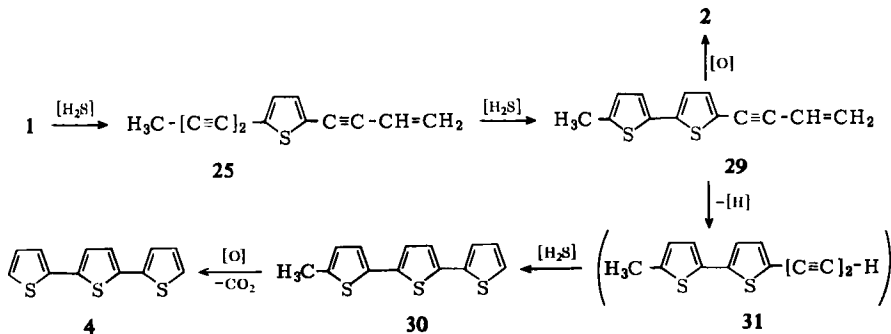
Wie weit diese Ergebnisse für die Pflanzensystematik von Bedeutung sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Die verwandtschaftlichen Beziehungen vom chemotaxonomischen Standpunkt aus lassen sich durch folgendes Schema wiedergeben, wenn man entsprechend den botanischen Argumenten¹²⁾ die Gattung *Berkheya* als die ursprüngliche ansieht:



Dieses Schema stimmt gut mit den botanischen Ergebnissen¹²⁾ überein, jedoch sind die Beziehungen zwischen *Berkheya* und den als stark abgeleitet bezeichneten Gattungen *Gorteria*, *Gazania* und *Hirpicium* nicht deutlich. Die Inhaltsstoffe dieser drei Gattungen sprechen eher für eine enge Verwandtschaft mit *Arcototis*, die in der ersten Subtribus eingeordnet wird²⁾. Die auch von botanischer Seite vermutete Verwandtschaft^{2, 12)} der Tribus *Arctotideae* mit der Tribus *Cynareae* zeigt sich besonders deutlich durch die Thiophenverbindungen, die in der Gattung *Echinops*⁵⁾ vorkommen.

Diskussion der biogenetischen Beziehungen

Die Isolierung der Thiophene **6**, **8**–**13**, **15**–**17** und **19**–**22** ergibt neue Gesichtspunkte für die Biogenese derartiger Verbindungen. Sichergestellt ist bisher lediglich, daß **1** die Vorstufe für z. B. **25**, **2** und auch **4**¹³⁾ ist, wobei das folgende Schema angenommen werden kann:



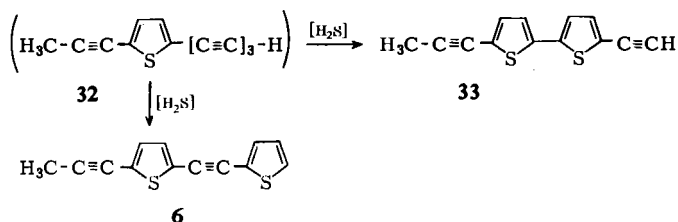
¹⁰⁾ H. Bornowski, Techn. Univ. Berlin, unveröffentlicht.

¹¹⁾ H. Merxmüller, Mitt. Bot. München **1**, 412 (1954).

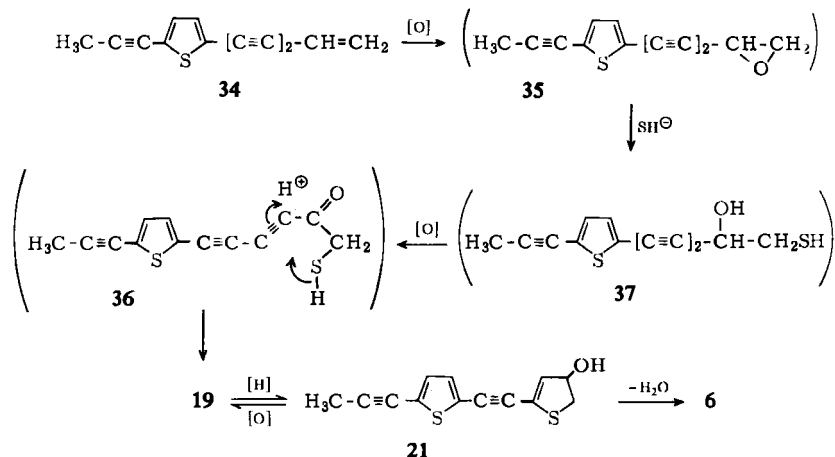
¹²⁾ H. Roessler, Mitt. Bot. München **1959**, III, S. 71.

¹³⁾ F. Bohlmann, M. Wotschokowsky, U. Hinz und W. Lucas, Chem. Ber. **99**, 984 (1966).

Für die Dehydrierung von **29** zu dem bisher nicht isolierten Bithienyl-Derivat **31** spricht die Isolierung der isomeren Thiophenverbindung **33**¹⁴⁾ sowie das Ergebnis der Verfütterung von [1.2-³H₂]-**1**, bei dem gezeigt werden konnte, daß ³H in β -Stellung verloren geht¹³⁾. **33** könnte entsprechend aus **32** als Vorstufe entstehen, aus der auch **6** gebildet werden könnte:

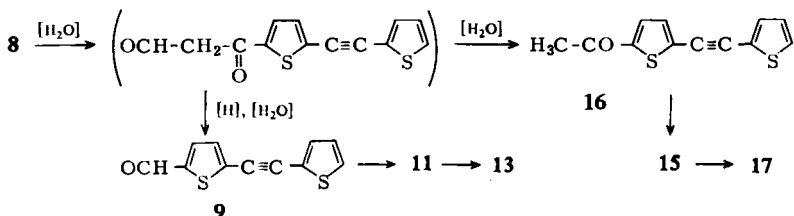


Die Isolierung von **19** und **21** gibt jedoch Anlaß zu erneuter Diskussion dieser Frage. Folgendes Schema wäre ebenfalls gut möglich:



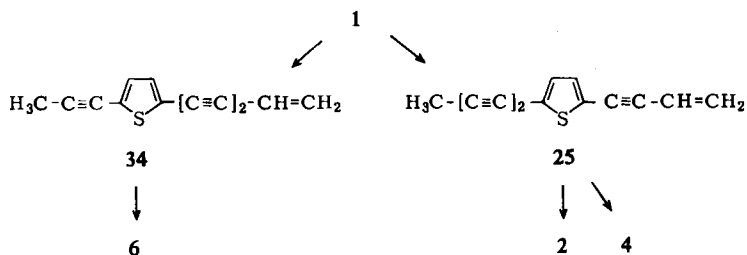
Analog könnte auch das Methyl-terthienyl **30** und daraus nach Oxydation und Decarboxylierung das Terthienyl **4** selbst gebildet werden, wenn man **29**, das häufig mit Terthienyl und seinen Derivaten vorkommt, als Vorstufe annimmt.

Interessant ist weiterhin die Frage, wie **9**, **11**, **13** sowie **15**–**17** gebildet werden. Da sie neben **8** vorkommen, ist vielleicht folgendes Schema denkbar:



¹⁴⁾ F. Bohlmann, M. Grenz, M. Wotschokowsky und E. Berger, Chem. Ber. **100**, 2518 (1967).

Jedenfalls gibt es in der Tribus *Arctotideae*, ausgehend von **1**, zwei differenzierende Biogenesewege, bedingt durch die unterschiedliche primäre formale H₂S-Anlagerung:



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der VW-Stiftung für das uns überlassene Massenspektrometer. Herrn Prof. Dr. C. F. Garbers, Univ. of Stellenbosch, Dept. of Chem., und Frau E. du Plessis danken wir für die Organisation der Reise und allen Botanikern, insbesondere Prof. Dr. Rycroft, Dr. Barker, Dr. E. Esterhuysen, Dr. Oliver und Dr. J. Rourke, für die Hilfe bei der Sammlung und Bestimmung des Pflanzenmaterials.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ im Varian XL 100 mit TMS als innerem Standard und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI (Direkteinlaß) gemessen. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mettler FPI Heitzschmikroskop bestimmt. Für die Säulenchromatographien verwandte man Al₂O₃ (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographien (DC) SiO₂ PF 254 der Firma E. Merck AG, als Laufmittel dienten Petroläther (Sdp. 40–60°) und Mischungen mit Äther.

Das Pflanzenmaterial wurde im September 1971 in Südafrika gesammelt und von den Mitarbeitern des Botanischen Gartens Kirstenbosch bzw. des Botanischen Instituts der Universität Stellenbosch identifiziert. Das Herbar-Material wurde im Herbarium Kirstenbosch deponiert. Das Pflanzenmaterial wurde frisch zerkleinert und mit Äther extrahiert. Bereits bekannte Verbindungen wurden durch die UV- und IR-Spektren sowie durch DC-Vergleich identifiziert.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Berkheya herbacea (L. f.) Druce: Den Extrakt aus 1.9 kg Wurzeln chromatographierte man zunächst grob und trennte in vier Fraktionen. Mit Petroläther eluierte man ca. 4 g eines Gemisches aus gesättigten Estern und 1 g **6**, dessen Abtrennung auch nicht durch DC gelang. Erst nach Verseifung mit 1*n* methanolischer KOH (10 Min., 60°) ließ sich der erhaltene Neutralteil durch DC reinigen (Petroläther als Laufmittel).

Die mit Äther/Petroläther (1:10) eluierte Fraktion wurde durch Digerieren mit Methanol von Fetten befreit und durch mehrfache DC (Äther/Petroläther 1:3) weiter gereinigt. Da keine Trennung erreichbar war, wurde mit Natriumboranat in Methanol reduziert. Nach DC (Äther/Petroläther 1:1) erhielt man 1 mg **10** und 3 mg **11**, während die unpolaren Anteile nicht getrennt werden konnten. **10** bzw. **11** oxydierte man in Äther 10 Min. mit MnO₂ und erhielt nach DC (Äther/Petroläther 1:3) 0.8 mg **8** und 2.5 mg **9**. Den unpolaren Anteil

(IR: 1750, 1250/cm) löste man in 5 ccm Methanol und erwärmte 5 Min. mit 2 ccm *n* KOH auf 50°. Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 1) erhielt man 8 mg **10** und 8 mg **11**, die mit *Acetanhydrid* durch 1 stdg. Erwärmen auf 80° in **12** bzw. **13** übergeführt wurden. Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) erhielt man 10 mg **12** und 12 mg **13**.

Die mit Äther/Petroläther (1 : 1) erhaltenen Chromatographie-Fractionen wurden nach Rechromatographie mit *MnO₂* in Äther 10 Min. oxydiert. Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) erhielt man 4 mg **8** und 4 mg **9**, die mit Boranat in Methanol die Alkohole **10** und **11** zurückergaben.

Die Äther/Methanol(10:1)-Fraktion ergab nach DC (Äther) 5 mg **14**, identisch nach UV- und IR-Spektren sowie DC mit authentischem Material⁵⁾.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Berkheya armata (Vahl.) Druce: Der Extrakt aus 1 kg Wurzeln ergab nach analoger Auftrennung (s. oben) die in der Zusammenstellung (s. unten) angegebenen Substanzmengen.

Zur Trennung des Gemisches von **9**, **16** und **17** wurde wiederum mit Boranat in Methanol reduziert und anschließend durch DC (Äther/Petroläther 1 : 3) getrennt, wobei jedoch nur **11** und **15** rein erhalten wurden, die mit *MnO₂* in Äther die ursprünglichen Verbindungen zurücklieferten (**9** und **16**). Für eine weitere Reinigung von **17** war die Menge zu gering.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Berkheya barbata (L. f.) Hutch.: Der Extrakt aus 200 g Wurzeln ergab nach Chromatographie und DC (s. o.) 10 mg **4**, 2 mg **19**, 0.5 mg **20**, 2 mg **18**, 2 mg **21** und 0.5 mg **22**. **19** und **20** reduzierte man mit *NaBH₄* in Methanol vereinigte mit **21** und **22** und oxydierte mit *MnO₂* in Äther (10 Min.). Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 10) erhielt man 4 mg **19** und **20** als Gemisch, das mit dem aus *Cuspidia cernua* Burtt. erhaltenen vereinigt wurde (s. u.).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Cuspidia cernua Burtt.: Der Extrakt aus 200 g Wurzeln ergab nach Chromatographie und DC (s. o.) 25 mg **2**, 50 mg **4**, 3 mg **18**, 2 mg **24** und 1 mg **26** sowie aus den polaren Anteilen nach *MnO₂*-Oxydation 15 mg eines Gemisches von **19** und **20** (nach NMR 5 : 1). Dieses Gemisch vereinigte man mit dem oben erhaltenen, reduzierte mit *NaBH₄* in Methanol und trennte **22** als Ag-Salz mit ammoniakalischer *Silbernitrat*-Lösung ab. Das erhaltene Salz zerlegte man mit *NaCN*-Lösung. Man erhielt nach DC (Äther/Petroläther 1 : 1) 12 mg **21** und 2.5 mg **22**. **21** bzw. **22** oxydierte man durch 10 min. Rühren mit je 100 mg *MnO₂* zu den Ketonen **19** und **20**.

Zusammenstellung der Inhaltsstoffe der untersuchten Vertreter der Tribus *Arctotideae*

	g Wurzeln	Inhaltsstoffe
I.		
<i>Berkheya armata</i> (Vahl.) Druce	1000	500 mg 6 , 5 mg 12 , 3 mg 9 , 5 mg 16 , 1 mg 17 , 5 mg 10 , 5 mg 11 , 3 mg 15 , 3 mg 14
<i>Berkheya barbata</i> (L. f.) Hutch.	200	10 mg 4 , 2 mg 19 , 0.5 mg 20 , 2 mg 18 , 2 mg 21 , 0.5 mg 22
<i>B. decurrens</i> (Thb.) Willd.	150	50 mg 6 , 1 mg 12 , 1 mg 8 , 1 mg 14 ¹⁰⁾
<i>B. fruticosa</i> (L.) Ehrb.	300	50 mg 4 , 15 mg 18 , 2 mg 23 , 2 mg 24
<i>B. herbacea</i> (L. f.) Druce	1900	1000 mg 6 , 1 mg 8 , 3 mg 9 , 10 mg 12 , 10 mg 13 , 4 mg 10 , 4 mg 11 , 5 mg 14
<i>B. heterophylla</i> (Thb.) O. Hoffm. var. <i>radiata</i> (DC) Roessler	300	60 mg 6 , 15 mg 2 , 4 mg 24 , 4 mg 18 , 2 mg 10 , 3 mg 26

Tab. (Forts.)

	g Wurzeln	Inhaltsstoffe
<i>B. macrocephala</i> Wood.	200	6 mg 4, 50 mg 2, 4 mg 3, 1 mg 14
<i>B. onopordifolia</i> (DC) O. Hoffm.	420	7 mg 4, 25 mg 2, 12 mg 3
<i>B. purpurea</i> (DC) Masters	300	400 mg 6, 1 mg 12, 1 mg 9
<i>B. radula</i> (Harv.) de Willd.	1300 ³⁾	40 mg 2, 10 mg 4, 15 mg 3
<i>Cullumia bisulca</i> (Thb.) Less.	200	1 mg 2, 1 mg 25, 1 mg 6 sowie 3 mg Derivate von 2 und 25
<i>C. setosa</i> (L.) R. Br.	400	2 mg 2, 5 mg 4, 1 mg 24, 2 mg 18, 3 mg 26
<i>Cuspidia cernua</i> Burtt.	200	25 mg 2, 50 mg 4, 3 mg 18, 2 mg 24, 1 mg 26, 12 mg 21, 2.5 mg 22
<i>Didelta carnosa</i> Ait.	120	20 mg 2, 10 mg 6, 20 mg 4, 2 mg 24, 2 mg 18, 2 mg 26
<i>D. spinosa</i> Ait.	150	2 mg 4, 1 mg 18, 1 mg 24
II.		
<i>Gazania hybridus</i>	80	Spur 27, Spur 28
<i>G. krebsiana</i> Less.	100	—
<i>G. lichtensteinii</i> Less.	50	—
<i>G. linearis</i> (Thb.) Druce	100	—
<i>G. rigens</i> R. Br.	15	Spur 1
<i>G. splendens</i>	230	0.1 mg 1
Hort. Angl. ex Henders		
<i>G. tenuifolia</i>	1	—
<i>Dymondia margaretae</i> Compton	100	0.5 mg 27
<i>Gorteria diffusa</i> Thb. var. <i>calendulacea</i> (DC) Roessler	55	0.5 mg 1, 0.1 mg 27, 0.3 mg 28
<i>Hirpicium alienatum</i> (Thb.) Druce	50	—
<i>H. integrifolium</i> Less.	100	—
<i>Chrysanthemoides monolifera</i> L.	750	5 mg 1
<i>Chr. incana</i> Norl.	150	0.5 mg 1
III.		
<i>Arctotis acaulis</i> L.	390	5 mg 1, 2 mg 28
<i>A. angustifolia</i> L.	200	0.5 mg 1, 0.3 mg 27
<i>A. calendula</i> (L.) Levyns	300	10 mg 1, 2 mg 28
<i>A. decurrens</i> (Less.)	1000	6 mg 1, 1 mg 28
<i>A. fastuosa</i> Jacq.	270	0.1 mg 1, 1 mg 27
<i>A. grandis</i> Thunb.	250	1 mg 1, 7 mg 27
<i>A. laevis</i> Thunb.	150	0.5 mg 1, 1 mg 27
<i>A. lanata</i>	300	0.2 mg 1, 0.3 mg 27
<i>A. populifolia</i> (Berg.) T. Norl.	150	0.2 mg 1
<i>A. semipapposum</i>	70	0.1 mg 1, 0.1 mg 27
<i>A. stoechidifolia</i> Berg.	200	1 mg 1, 5 mg 27
<i>A. venusta</i> Norl.	300	0.2 mg 1, 2 mg 27

2-[Propin-(1)-yl]-5-[thienyl-(2)-äthinyl]-thiophen (6): Gelbliches Öl, Sdp._{0.03} 140°.

UV: λ_{\max} 359, 353, 341.5, 334.5, 329, 320.5, 255 m μ ($\epsilon = 21\,300, 21\,800, 26\,300, 29\,800, 28\,500, 26\,500, 6\,900$).

IR: Thiophen-H 3120, 3090; $-C\equiv C-$ 2220, 2205, 2045/cm.

NMR: $H_3C-C\equiv s \tau$ 7.95 (3); Thiophen-H m 2.85 (2); m 3.13 (3).

MS: $M^+ m/e$ 228.008 (Ber. für $C_{13}H_8S_2$ 228.007) (100%); $-SH$ 195 (10); $-CHS$ 183 (5); CHS 45 (11).

$C_{13}H_8S_2$ (228.2) Ber. C 68.42 H 3.54 Gef. C 68.21 H 3.84

30 mg **6** in 10 ccm Äther hydrierte man unter Zusatz von *Palladium/Bariumsulfat* (5proz.) bis zur Aufnahme von 4 Mol-Äquiv. H_2 . Das Hydrierungsprodukt (**7**) zeigte die bei der Formel angegebenen NMR-Signale und MS-Daten.

2-[3-Acetoxy-propin-(1)-yl]-5-[thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (**12**): Gelbliches, nicht destillierbares Öl.

UV: λ_{max} 359, 353, 342, 335, 329, 320, 255 m μ ($\epsilon = 21000, 21300, 26000, 29400, 28200, 26200, 7000$).

IR: $-C\equiv C-$ 2260; $-OAc$ 1750, 1240; Thiophen-H 3120, 3090/cm.

MS: $M^+ m/e$ 286.011 (100%) (Ber. für $C_{15}H_{10}O_2S_2$ 286.012); $-H_2C=C=O$ 244 (19); $-Ac$ 243 (24); $-OAc$ 227 (50).

2-[3-Hydroxy-propin-(1)-yl]-5-[thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (**10**): Gelbliches Öl.

UV: λ_{max} 359, 353, 342, 335, 329, 320, 255 m μ .

IR: OH 3600; $-C\equiv C-$ 2250/cm.

MS: $M^+ m/e$ 244.003 (100%) (Ber. für $C_{13}H_8OS_2$ 244.002); $-OH$ 227 (12).

2-[3-Oxo-propin-(1)-yl]-5-[thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (**8**): Gelbliche Kristalle aus Petroläther, Schmp. 69.5°.

UV: λ_{max} 384.5, 359 m μ ($\epsilon = 21600, 27500$).

IR: $-CHO$ 2740, 1685; $-C\equiv C-$ 2195/cm.

MS: $M^+ m/e$ 241.987 (Ber. für $C_{13}H_6OS_2$ 241.986).

2-Acetoxyethyl-5-[thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (**13**): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 340, 335, 328, 318, 313, 307 m μ .

IR: $-C\equiv C-$ 2260; OAc 1750, 1240/cm.

MS: $M^+ m/e$ 262.012 (29%) (Ber. für $C_{13}H_{10}O_2S_2$ 262.012); $-OAc$ 203 (100).

2-Hydroxyethyl-5-[thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (**11**): Nicht völlig rein erhaltenes farbloses Öl.

UV: λ_{max} 340, 335, 328, 318, 313, 307 m μ .

IR: OH 3600; $-C\equiv C-$ 2250/cm.

MS: $M^+ m/e$ 220.002 (100%) (Ber. für $C_{11}H_8OS_2$ 220.002); $-OH$ 203 (57).

5-[Thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen-carbaldehyd-(2) (**9**): Gelbliche Kristalle aus Petroläther, Schmp. 79°, identisch mit synthetischem Material⁴).

UV: λ_{max} (368), 347 m μ ($\epsilon = 23200, 26000$).

IR: $-CHO$ 2750, 1685; $-C\equiv C-$ 2210/cm.

MS: $M^+ m/e$ 217.987 (100%) (Ber. für $C_{11}H_6OS_2$ 217.986); $-H$ 217 (61); $-CO$ 190 (13); $-CHO$ 189 (15).

2-[1-Hydroxy-äthyl]-5-[thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (**15**): Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl.

UV: λ_{max} 340, 335, 328, 318, 313, 307 m μ .

IR: OH 3600; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200/cm.

MS: $\text{M}^+ m/e$ 234.017 (Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS}_2$ 234.017).

3 mg **15** in 5 ccm Äther rührte man 15 Min. mit 100 mg MnO_2 . Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) erhielt man 2.5 mg **16**, identisch nach UV-, IR- und MS-Spektren mit dem Naturstoff.

2-Acetyl-5-[thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (16): Gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 103°.

UV: λ_{max} (370), 348 m μ ($\epsilon = 23000, 25700$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210; $-\text{CO}-$ 1680/cm.

MS: $\text{M}^+ m/e$ 232.002 (Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OS}_2$ 232.002).

2-[1-Acetoxy-äthyl]-5-[thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (17): Nicht rein erhaltenes, farbloses Öl.


UV: λ_{max} 340, 318 m μ .

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210; $-\text{OAc}$ 1750/cm.

MS: $\text{M}^+ m/e$ 276.027 (Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ 276.028).

2-[Propin-(1)-yl]-5-[4-oxo-4.5-dihydro-thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (19): Gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 101°.


UV: λ_{max} 417, 392, 307, 294 m μ ($\epsilon = 34600, 27300, 14050, 13600$).

IR: Thiophen-H 3040; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2180;  1760, 1593/cm.

MS: $\text{M}^+ m/e$ 243.997 (Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}_2$ 243.999).

2-Äthynyl-5-[4-oxo-4.5-dihydro-thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (20): Gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 95° (Zers.).

UV: λ_{max} 411, 386, 304, 292 m μ ($\epsilon = 34100, 27200, 15700, 13800$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3313, 2210; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2180;  1760, 1593/cm.

MS: $\text{M}^+ m/e$ 229.983 (100%) (Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{OS}_2$ 229.983); $-\text{CO}$ 202 (11); $-\text{CHO}$ 201 (24); $-\text{CH}_2\text{S}$ 184 (26); 184 $-\text{CO}$ 156 (39).

2-[Propin-(1)-yl]-5-[4-hydroxy-4.5-dihydro-thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (21): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 364, 338 m μ .

IR: OH 3600; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2190; $-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{S}-$ 1635/cm.

MS: $\text{M}^+ m/e$ 246.012 (Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OS}_2$ 246.012).

3 mg **21** in 3 ccm Benzol erwärmte man 5 Min. mit 5 mg *Toluolsulfonsäure* auf 70°. Nach DC (Petroläther) erhielt man 0.1 mg **6**, identisch nach UV-Spektrum und nach DC-Vergleich mit dem Naturstoff.

2-Äthynyl-5-[4-hydroxy-4.5-dihydro-thienyl-(2)-äthynyl]-thiophen (22): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 360, 337 m μ .

IR: OH 3600; $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3310, 2110; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2190; $-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{S}-$ 1635/cm.

MS: $\text{M}^+ m/e$ 232.001 (Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OS}_2$ 231.002).