

4. Franich, R. A., Wells, L. G. and Holland, P. T. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1617.
5. Mladenova, K., Stoianova-Ivanova, B. and Camaggi, C. M. (1977) *Phytochemistry* **16**, 269.
6. Kolattukudy, P. E. and Walton, T. J. (1972) in *Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids* (Holman, R. T., ed.) Vol. 13, p. 121. Pergamon Press, Oxford.
7. Purdy, S. J. and Truter, E. V. (1963) *Proc. Roy. Soc. B* **158**, 553.
8. Baker, E. A., Procopiou, J. and Hunt, G. M. (1975) *J. Sci. Food Agric.* **26**, 1093.

## NEUE THIOPHENACETYLENVERBINDUNGEN AUS *CULLUMIA SETOSA*\*<sup>†</sup>

FERDINAND BOHLMANN und KARL-HEINZ KNOLL

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen am 16 October 1978)

**Key Word Index**—*Cullumia setosa*; Arctoteae; Compositae; acetylenes; new thiophene derivatives

Aus der südafrikanischen Gattung *Cullumia* haben wir bisher zwei Vertreter auf ihre Inhaltsstoffe untersucht [1]. Die isolierten Thiophenacetylen-Verbindungen entsprechen weitgehend denen aus *Berkheya*-Arten [2]. Auch die Wurzeln von *C. setosa* R.Br. enthalten Thiophen-Derivate. Neben den bekannten Verbindungen 1-3[2] isoliert man vier weitere, die bisher noch nicht beobachtet wurden. Die spektroskopischen Daten führen zu den Strukturen 4-7. Bei 4 und 5 handelt es sich um zwei Methylether, die sich nur durch die Endgruppe unterscheiden. Die Hauptverbindung hat eine Acetylen-H-Gruppe, während die zweite eine Methylacetylen-Gruppe besitzt. Entsprechend läßt sich 4 als Silbersalz von 5 trennen. Die Massenspektren zeigen, daß die Methoxygruppe endständig angeordnet ist, da nur so die Abspaltung von  $\text{CH}_2\text{OMe}$  zu deuten ist. Die vorhandene OH-Gruppe muß daher am Nachbar-C-Atom stehen, da die UV-Maxima ein durchkonjugiertes System erkennen lassen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. Tabelle 1) zeigen, daß 2,5-disubstituierte Thiophene vorliegen, während die relative Anordnung der Dreifachbindungen bzw. des Thiophenringes durch Vergleich der chemischen

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 4-7 ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, TMS als innerer Standard)

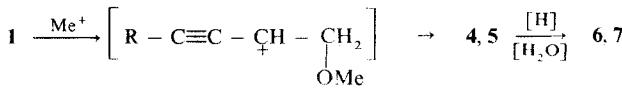
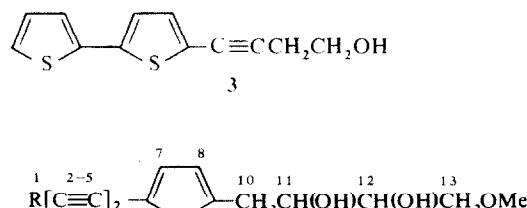
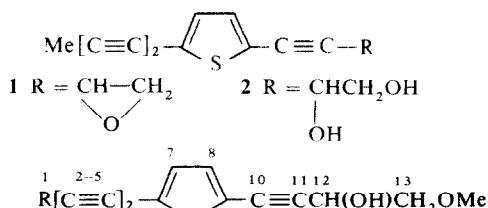
	4	5	6	7
1-H	—	s 2.08	—	s 2.08
2-H	s 3.30	—	s 3.34	—
7-H		d 7.11		d 7.11
8-H		d 7.16		d 7.00
10-H	—	—	—	d 2.79
11-H	—	—	—	m 3.79
12-H		dd 4.67		m 3.86
13-H		dd 3.62		—
13'-H		dd 3.56		—
OMe		s 3.47		{ d 3.68 s 3.43 }

$J(\text{Hz})$ : 7,8 = 3.8; 12,13 = 4; 12,13' = 7; 13,13' = 17; bei 6/7: 10,11 = 5; 12,13 = 6.

Verschiebungen mit denen zahlreicher analoger Verbindungen folgt.

Auch bei 6 und 7 handelt es sich um ein Paar, daß sich analog nur durch die Endgruppe unterscheidet. Wiederum folgt die Stellung der Methoxygruppen aus den Massenspektren. Nach Abspaltung von Wasser beobachtet man die zum Basis-Peak führende Abspaltung von  $\text{CH}_2\text{OMe}$ . Wie durch Doppelresonanz-Experi-

\*251. Mitt. in der Serie "Polyacetylenverbindungen"; 250. Mitt. Bohlmann, F. und Abraham, W. R. (1979) *Phytochemistry* **18**, 839.



mente gezeigt werden kann; muß weiterhin die Gruppierung  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OMe}$  vorliegen. Damit sind jedoch die Strukturen festgelegt, da die Signale der Thiophenprotonen wiederum das Vorliegen 2,5-disubstituierter Thiophene erkennen lassen.

**4** und **5** entstehen in der Pflanze wahrscheinlich aus **1** (s. Schema), wobei für die Bildung von **4**, wie in ähnlichen Fällen [2], zunächst das endständige Methyl-CAtom nach Oxydation durch Decarboxylierung entfernt wird. Anschliessend erfolgt dann die Öffnung des Epoxid-Ringes wahrscheinlich durch die Methylgruppe des Adenosylmethionins.

Der Biogeneseweg zu **6** und **7** ist dagegen ungewöhnlich. Formal müssten bei **4** und **5** eine Dreifachbindung hydratisiert und die gebildete Carbonylgruppe reduziert reduziert werden. Derartige Reaktionsfolgen sind jedoch in der Polypinreihe bisher ohne Parallelie [2]. Bemerkenswert ist das Überwiegen der jeweiligen Acetylen-H-Verbindungen, was bei anderen Compositen bisher nicht beobachtet wurde. Die jetzt vorliegenden Ergebnisse geben eine gewisse Abgrenzung zu der botanisch sehr nahe stehenden Gattung *Berkheya* [3].

#### EXPERIMENTELLES

UV: Beckman DK1, Ether; IR: Beckman IR9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrocken zerkleinerten Wurzeln, die im März 1977 auf dem Tafelberg bei Kapstadt gesammelt wurden (Herbar Nr. 77/330), extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrol-Gemische. 160 g Wurzeln ergaben 6 mg **1**, 25 mg **2**, 22 mg **3**, 27 mg **4** und **5** (*ca* 4:1) (Ether/Petrol 1:2) und 30 mg **6** und **7** (Ether/Petrol 2:1). **4** bzw. **6** wurde über das Ag-Salz abgetrennt, wobei das Gemisch jeweils in 1 ml MeOH gelöst, mit 0.5 ml 10 proz.  $\text{AgNO}_3$ -

Lösung (in MeOH/H<sub>2</sub>O 4:1) versetzt wurde. Das ausgefallene Ag-Salz wurde abzentrifugiert, mit MeOH gewaschen und sofort mit NaCN-Lösung und Ether versetzt. Die freigesetzten Verbindungen **4** bzw. **6** reinigte man durch erneute DC. Aus den methanolischen Lösungen isolierte man nach Zugabe von Wasser **5** bzw. **7** durch Ausethern.

**2-[Buta-1',3'-diin-1'-yl]-5-[4'-methoxy-3'-hydroxy-but-1'-in-1'-yl]-thiophen** (**4**). Gelbliches Öl, UV:  $\lambda_{\max} = 340, 320 \text{ nm}$ , IR: OH 3585; C≡CH 3310, 2100  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+ m/e 230.040$  (55%) (ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$  230.040);  $-\text{CH}_2\text{OMe}$  185(100); 185  $- \text{CHO}$  156(26).

**2-[Penta-1',3'-diin-1'-yl]-5-[4'-methoxy-3'-hydroxy-but-1'-in-1'-yl]-thiophen** (**5**). Nicht rein erhaltenes gelbliches Öl, UV: 340, 320 nm, IR: 3585; C≡C 2240  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+ m/e 244.056$  (ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  244.056).

**2-[Buta-1',3'-diin-1'-yl]-5-[2',3'-dihydroxy-4'-methoxy-but-1'-in-1'-yl]-thiophen** (**6**). Farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\max} = 312, 308, 300 \text{ nm}$ . IR: OH 3600; C≡CH 3310, 2100  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+ m/e 250.066$  (52%) (ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$  250.066);  $-\text{H}_2\text{O}$  232 (24); 232  $- \text{CH}_2\text{OMe}$  187 (100); 187  $- \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  145(90).

**2-[Penta-1',3'-diin-1'-yl]-5-[2',3'-dihydroxy-4'-methoxybut-1'-in-1'-yl]-thiophen** (**7**). Nicht rein erhaltenes Öl, IR: OH 3600; C≡C 2240  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+ m/e 264.082$  (ber für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$  264.086).

*Anerkennung*—Herrn Dr. J. Rourke, Botanic Gardens, Kirstenbosch, danken wir für die Identifizierung des Pflanzenmaterials.

#### LITERATUR

- Bohlmann, F. und Suwita, A. (1975) *Chem. Ber.* **108**, 515.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- Norlindh, T. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L., eds) p. 943. Academic Press, London.