

IST BITHIENYLBUTINEN DIE BIOGENETISCHE VORSTUFE DES  
 $\alpha$ -TERTHIENYLS ?

K.E.Schulte und S.Foerster

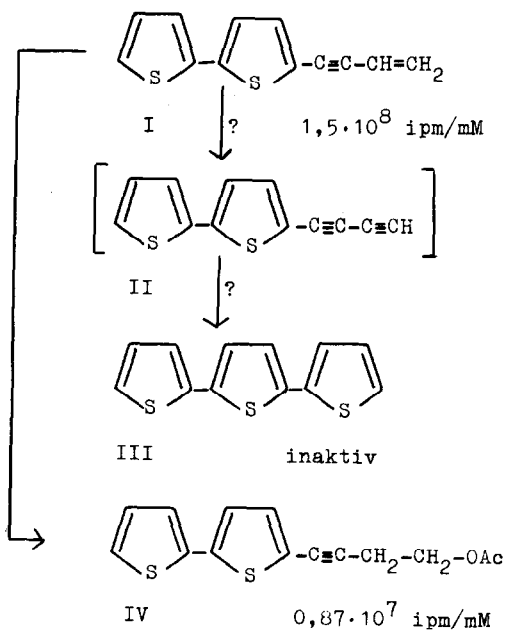
Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen  
Wilhelms-Universität, Münster/Westfalen

(Received 13 December 1965)

Das gemeinsame Vorkommen von Bithienylbutinen (I) und  $\alpha$ -Terthienyl (III) in verschiedenen Tagetesarten und Echinops sphaerocephalus L. gab zu der Vermutung Anlaß, daß I die biogenetische Vorstufe von III ist. Als mögliche Zwischenstufe könnte Bithienylbutadiin (II) auftreten, aus dem -formal durch  $H_2S$ -Anlagerung- III entstehen könnte. Für die Bildung des Thiophenringes in der Pflanze aus einer Verbindung, die eine Diacetylen-Gruppierung besitzt, spricht u.a. der Befund, daß nach Verfütterung von 2-C-14-Dehydromatricariaester an Chrysanthemum vulgare der Propinylthienylacrylsäureester gefunden wird, der das Kohlenstoffisotop ebenfalls in  $\alpha$ -Stellung zur Estergruppe enthält (1). F. Bohlmann und Mitarbeiter (2) verfütterten 1.2-T-Tridecen-pentain an Echinops sphaerocephalus L. und konnten verschiedene aktive Thiophenverbindungen isolieren. Aus der Aktivitätsverteilung schließen sie u.a., daß das Polyacetylen eine Vorstufe für I und auch III ist. Den Übergang von I nach III halten die Autoren nicht für gesichert, da sie vermuten, daß die Aktivität von III durch Verunreinigung mit 1.2-T-Tridecen-pentain bedingt sein konnte.

Um eine mögliche biogenetische Beziehung zwischen I und III

zu klären, haben wir mit S-35 markiertes I mit Hilfe von Tween 85 in wäßriger Lösung gebracht und an blühende Pflanzen *Tagetes patula nana* verfüttert. Nach unserer Beobachtung erreicht die Terthienylbildung während der Blütezeit ein Maximum. Von den aus den Wurzeln isolierten Thiophenen war das  $\alpha$ -Terthienyl, auch bei zweimaliger Wiederholung des Versuches, inaktiv. Dagegen betrug die spezifische Aktivität des Bithienylbutinolacetats (IV) 5,8% der des gefütterten I. Der Übergang von I nach IV scheint hierdurch gesichert zu sein, da auch F. Bohlmann und Mitarbeiter (2) bei der Verfütterung von mit Tritium markiertem I an *Tagetes tenuifolia* Cav. zu dem gleichen Ergebnis gekommen sind.



LITERATUR

- (1) K.E.Schulte, G.Rücker und W.Meinders, Tetrahedron Letters  
659 (1965)
- (2) F.Bohlmann und U.Hinz, Chem.Ber. 98, 877 (1965)