

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTIAN ARNDT,  
KÄTHE-MARIE KLEINE und HANS BORNOWSKI

Polyacetylenverbindungen, LXIX<sup>1)</sup>

Die Acetylenverbindungen der Gattung *Echinops* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 15. Juli 1964)

Die Untersuchung mehrerer Vertreter der Gattung *Echinops* L. ergibt 14 neue Thiophenacetylenverbindungen. Neben dem Bithienyl-vinyl-acetylen I als Hauptinhaltsstoff findet man das Monothiophenderivat IV. Von beiden Grundtypen sind mehrere verwandte sauerstoff- bzw. chlorhaltige Abkömmlinge isolierbar. Die Strukturen werden durch Reaktionen und ihre physikalischen Daten gesichert.

Die im ersten Subtribus des Tribus *Cynareae* eingegliederte Gattung *Echinops* L. ist bisher noch kaum untersucht. Lediglich von N. A. SÖRENSEN<sup>2)</sup> wird erwähnt, daß hier wahrscheinlich das Bithienylderivat I vorkommt. Nachdem wir durch orientierende Voruntersuchungen festgestellt hatten, daß sehr komplexe Gemische verschiedener Verbindungen vorliegen, haben wir *Echinops sphaerocephalus* L. eingehend untersucht. Die oberirdischen Teile enthalten praktisch keine Acetylenverbindungen, während die Wurzeln ungewöhnlich viele derartige Komponenten aufweisen, die äußerst schwer trennbar sind. Nach zahlreichen säulen- und dünnsschichtchromatographischen Trennungen erhält man schließlich weitgehend reine Fraktionen. Die unpolaren Anteile enthalten die Hauptinhaltsstoffe, die Bithienylverbindung I und das Terthienyl (II), die beide schon aus *Tagetes*-Arten isoliert worden sind<sup>3)</sup>. Die unpolarste Substanz ist offensichtlich noch unbekannt. Das UV-Spektrum deutet jedoch auf eine nahe Verwandtschaft zu kürzlich in ihrer Struktur aufgeklärten Thiophenpolyinen hin<sup>4)</sup>. Das IR-Spektrum läßt das Vorliegen einer endständigen Vinylgruppe erkennen und zeigt große Ähnlichkeit mit dem des Thiophenpolyins III. Die Elementaranalyse liefert auf C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>S stimmende Werte. Das NMR-Spektrum<sup>5)</sup> gibt eindeutige Rückschlüsse auf die Struktur dieses Polyins. Das ABC-System der Vinylgruppe wird bei 100 MHz praktisch zu einem Spektrum 1. Ordnung mit einem in Dublette aufgespaltenen Dublett bei 3.86 τ (J = 19 und 11) für das neben einer C≡C-Bindung befindliche olefinische Proton und dd 4.20 τ (J = 19 und 3.4) sowie dd 4.36 τ (J = 11 und 3.4) für die dazu *trans*- bzw. *cis*-ständigen Vinylprotonen. Das für die H<sub>3</sub>C—C≡C-

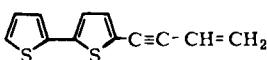
<sup>1)</sup> LXVIII. Mitteil.: F. BOHLMANN, K.-M. KLEINE und C. ARNDT, Chem. Ber. 97, 3469 [1964].  
<sup>2)</sup> Proc. chem. Soc. [London] 1961, 98.

<sup>3)</sup> L. ZECHMEISTER und J. SEASE, J. Amer. chem. Soc. 69, 273 [1947]; J. UHLENBROOK und J. BILJOO, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 382 [1959].

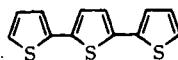
<sup>4)</sup> F. BOHLMANN, K.-M. KLEINE und C. ARNDT, Chem. Ber. 97, 2125 [1964].

<sup>5)</sup> Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian HR 100 in CCl<sub>4</sub> mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Protonenzahlen wurden durch elektronische Integration ermittelt (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quadruplett, m = Multiplett). Die Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben.

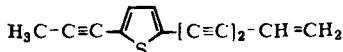
Gruppe charakteristische Singulett liegt bei  $7.98 \tau$ , während die beiden Dubletts bei  $2.84 \tau$  und  $2.73 \tau$  ( $J = 3.7$ ) offensichtlich  $\beta$ -ständigen Thiophenprotonen zuzuordnen sind. Der geringe Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden Protonen erfordert eine sehr ähnliche  $\alpha$ -Substitution, so daß nur die Struktur IV möglich ist. In III sind die beiden entsprechenden Dubletts in ihrer Lage sehr viel verschiedener. IV haben wir in sehr kleiner Menge neben III in *Ambrosia*-Arten gefunden. Jedoch reichte die verfügbare Menge nicht für eine Aufklärung.



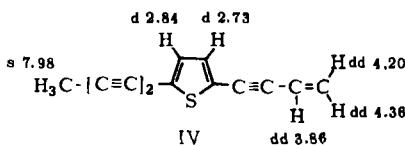
I



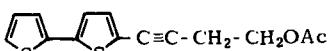
II



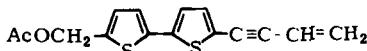
III



IV

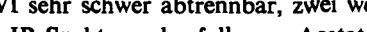
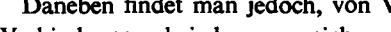


V



VI

Die etwas polareren Fraktionen ergeben zunächst geringe Mengen an *trans*-Dehydromatricariaester und eine Spur einer Verbindung, deren Struktur (IX) durch Vergleich mit einem gesicherten Präparat weiter unten geklärt wird. Das nachfolgende Gemisch ergibt nach präparativer Dünnschichtchromatographie die bereits bekannten Acetate V<sup>4)</sup> und VI<sup>6)</sup>, wie durch Vergleich mit authentischen Präparaten sichergestellt wird.

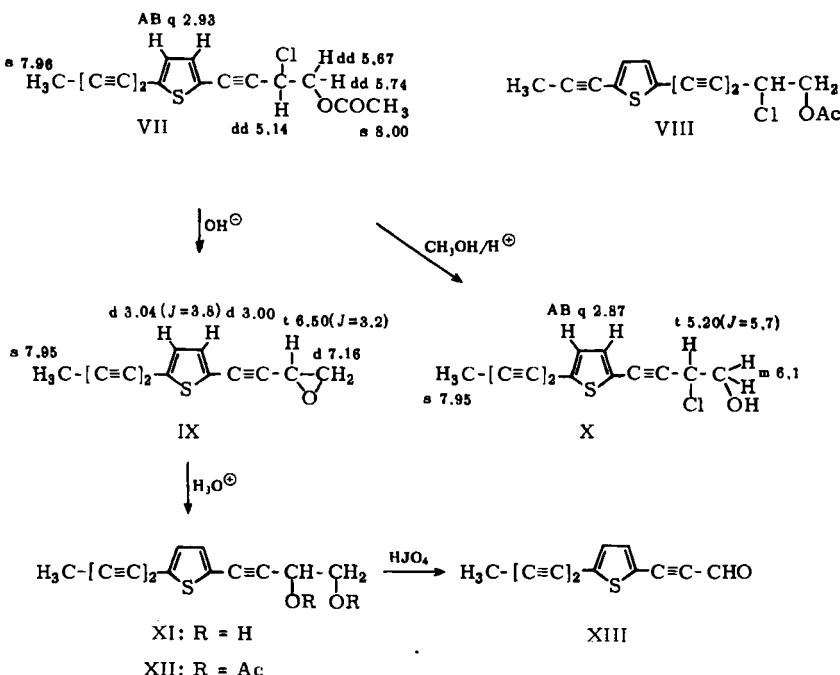


Daneben findet man jedoch, von V und VI sehr schwer abtrennbar, zwei weitere Verbindungen, bei denen es sich nach den IR-Spektren ebenfalls um Acetate mit Dreifachbindungen handelt. Der polarere Ester mit UV-Maxima bei 341 und  $320 \text{ m}\mu$  zeigt im NMR-Spektrum ein AB-Quadruplett bei  $2.93 \tau$ , typisch für zwei  $\beta$ -ständige Thiophenprotonen mit zwei etwa gleich elektroaffinen  $\alpha$ -Substituenten. Weiterhin ist die  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppierung (Singulett bei  $7.96 \tau$ ) und die Acetoxygruppe (Singulett bei  $8.00 \tau$ ) klar zuzuordnen. Daneben beobachtet man ein Doppeldublett bei  $5.14 \tau$  ( $J = 7.5$  und  $6.0$ ) (1) und zwei etwas sich überlagernde Doppeldoublets bei  $5.67 \tau$  ( $J = 12$  und  $6.0$ ) und  $5.74 \tau$  ( $J = 12$  und  $7.5$ ). Die Lage und die Kopplungskonstanten sind am besten mit der Gruppierung  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{X})-\text{CH}_2\text{Y}$  vereinbar.

Zur Klärung der Natur von X und Y haben wir den Ester mit wäßrig-methanolischer Kalilauge behandelt. Man erhält hierbei jedoch keinen Alkohol sondern, wie unten gezeigt wird, ein Epoxid, so daß das Vorliegen eines Chlorhydrinacetats wahrscheinlich ist. In der Tat enthält die optisch aktive Verbindung ein Chloratom. Die Stellung von Acetoxy und Chlor ergibt sich aus der säurekatalysierten Umesterung mit Methanol. Man erhält ein Chlorhydrin (X), dessen NMR-Spektrum aus der Lage der Methylenprotonen ( $6.10 \tau$ ) klar erkennen läßt, daß eine  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe entstanden ist. Mit

<sup>6)</sup> F. BOHLMANN und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 96, 1229 [1963].

Azobenzolcarbonsäurechlorid erhält man einen kristallisierten Ester. Somit liegt die Gruppierung  $-C\equiv C-CH(Cl)-CH_2OAc$  im Naturstoff vor. Die Struktur IX für das Epoxid ergibt sich aus der Elementaranalyse ( $C_{13}H_8OS$ ), der im Sinne einer  $S_N1$ -Reaktion verlaufenden Hydrolyse zum racemischen Diol XI und der anschließenden Perjodsäure-Spaltung zum Aldehyd XIII mit UV-Maxima bei 364 und 342 m $\mu$ . Die Lage ist charakteristisch für einen Diin-thiophen-in-aldehyd. Das NMR-Spektrum des Epoxids zeigt ganz ähnliche Signale wie das Chloracetat mit entsprechend verschobenen Lagen. IX ist identisch mit der oben erwähnten Verbindung, die in sehr kleiner Menge im Anschluß an I und II eluiert wird. Somit muß dem Naturstoff die Konstitution VII zukommen, da bei Vorliegen der Struktur VIII, die evtl. noch möglich wäre, die Thiophenprotonen im NMR-Spektrum deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen müßten. In VII ist die elektronenanziehende Wirkung der beiden  $\alpha$ -Substituenten praktisch gleich, während im Epoxid IX das Fehlen des elektroaffineren Chloratoms zu einer deutlichen Differenzierung der  $\beta$ -Thiophenprotonen führt.

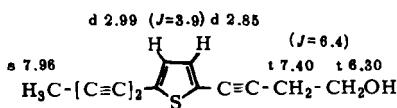
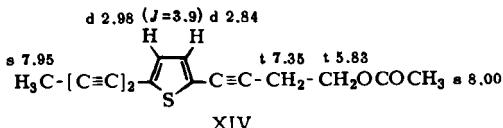


Die unterschiedliche Lage der Methylenprotonen im NMR-Spektrum von VII wird durch die Asymmetrie des Nachbaratoms bedingt.

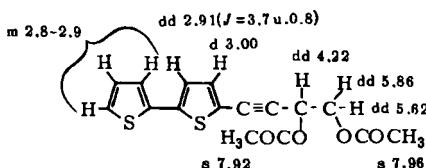
Zur Verknüpfung von IV mit XI haben wir IV mit Trifluorperessigsäure oxydiert. Der erhaltene Hydroxyester gibt nach Verseifung das Diol XI, wodurch sichergestellt ist, daß beide Typen das gleiche Grundgerüst enthalten.

Das neben V, VI und VII vorhandene weitere Acetat ist auch dünnenschichtchromatographisch nicht völlig von V zu trennen. Nach Verseifung erhält man einen Alkohol,

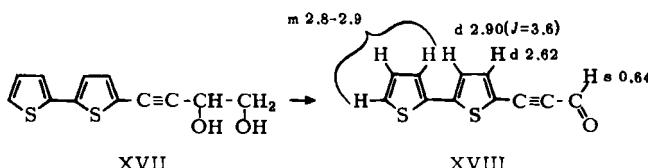
der einen kristallisierten Azobenzolcarbonsäureester liefert. Das UV- und IR-Spektrum sowie vor allem das NMR-Spektrum des Naturstoffes erfordern die Struktur XIV. Die beiden Methylengruppen sind als Triplets bei  $5.83 \tau$  ( $J = 6.5$ ) und  $7.35 \tau$  ( $J = 6.5$ ) zu erkennen, während die  $\beta$ -Thiophenprotonen Doublets bei  $2.98 \tau$  und  $2.84 \tau$  zeigen.



Im Anschluß an VII erhält man ein weiteres Thiophenderivat, bei dem es sich um ein Diacetat handelt. Das UV-Spektrum ähnelt dem von V, während das NMR-Spektrum die Gruppierung  $-\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_2\text{OAc}$  erkennen läßt mit zwei Singulets bei  $7.92 \tau$  und  $7.96 \tau$  sowie Doppeldoublets bei  $4.22 \tau$  ( $J = 7.5$  und  $3.8$ )(1),  $5.62 \tau$  ( $J = 12$  und  $3.8$ ) und  $5.86 \tau$  ( $J = 12$  und  $7.5$ ). Auch hier tritt wieder ein deutlicher Unterschied in der chemischen Verschiebung der Methylenprotonen zu Tage, der wie bei VII zu deuten ist. Fünf Thiophenprotonen mit einem ABC-Multiplett neben einem Doppeldoublett für  $\beta$ -Protonen am disubstituierten Thiophen erfordern ein Bithienyl-Derivat, so daß für das Diacetat nur die Konstitution XVI in Betracht kommt. Nach Verseifung des optisch aktiven Diesters erhält man das kristallisierte Diol XVII, das mit Perjodsäure den bereits synthetisch dargestellten Aldehyd XVIII<sup>7)</sup> ergibt, so daß die Struktur XVI eindeutig gesichert ist.



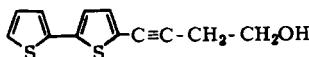
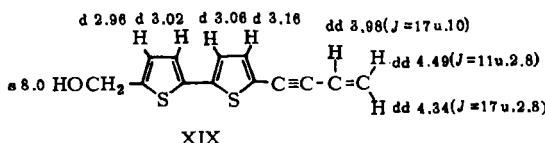
XVI



Aus der Mutterlauge von XVII isoliert man XI, somit kommt auch das Diacetat XII in der Natur vor.

<sup>7)</sup> F. BOHLMANN und P. HERBST, Chem. Ber. 95, 2945 [1962].

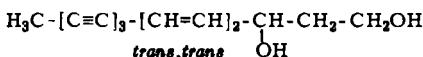
Die polareren Fraktionen ergeben nach sehr schwieriger Auftrennung des Gemisches die den Acetaten V, VI, VII und XIV zugrunde liegenden Alkohole XX, XIX, X und XV.



XX

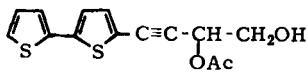
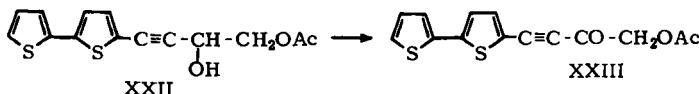
XIX<sup>6)</sup> und XX<sup>7)</sup> sind bereits durch Verseifung der natürlichen Acetate bzw. durch Synthese dargestellt worden, während X und XV mit den aus den Acetaten VII und XIV erhaltenen Alkoholen identisch sind.

Die stark polaren Fraktionen (Äther bis Äther/10% Methanol) enthalten wiederum mehrere Substanzen. Nach wiederholter Chromatographie erhält man die Diole XI und XVII, die mit den aus den Acetaten XII und XVI erhaltenen identisch sind. Zusammen mit XVII eluiert man eine Verbindung mit dem UV-Spektrum eines Triindiens. Diese polare Verbindung ist identisch mit dem Verseifungsprodukt des aus *Matricaria oreades* Boiss. isolierten Diacetats<sup>8)</sup>, so daß diesem Polyin die Struktur XXI zukommt.



XXI

Zwei weitere Substanzen, die in ihrer Polarität zwischen XII und XX liegen, sind nicht völlig rein erhalten worden. Beide Verbindungen sind nach dem IR- und NMR-Spektrum Dihydroxy-monoacetate. Nach vorsichtiger Verseifung erhält man jeweils das Diol XVII. Zur Klärung der Stellung der freien OH-Gruppe wird mit Mangan-dioxyd umgesetzt. Man erhält aus einer Verbindung ein Ketoacetat (XXIII), so daß nur die Struktur XXII möglich ist. Die zweite Substanz ist dagegen nicht oxydierbar; es muß somit das isomere Acetat XXIV vorliegen.



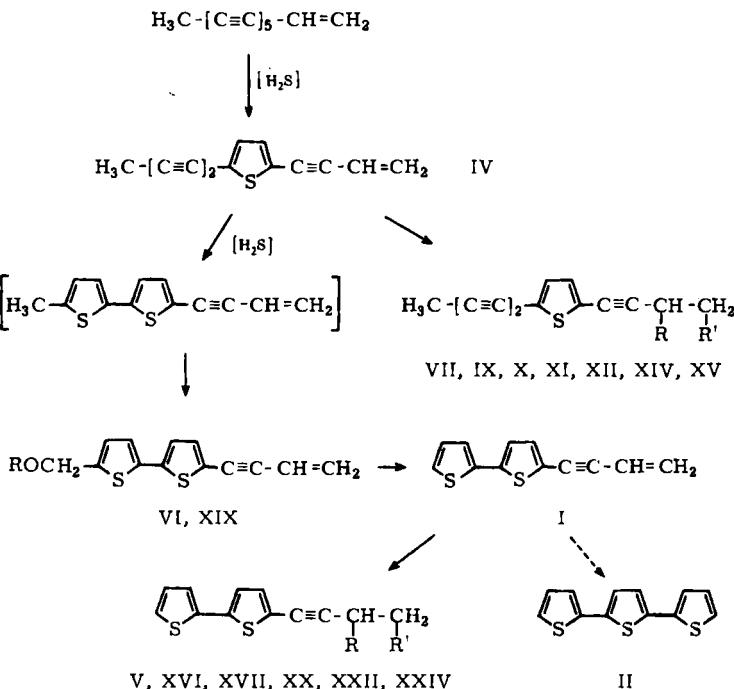
XXIV

<sup>8)</sup> F. BOHLMANN und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 97, 1193 [1964].

Die Untersuchung 9 weiterer *Echinops*-Arten ergibt, daß hier offenbar zwei Gruppen vorliegen. Bei 6 Arten findet man die gleichen Verbindungen wie bei *E. sphaerocephalus* L., während die 3 anderen Arten keine Monothiophenderivate vom Typ IV, VII, X usw. enthalten. Die enge biogenetische Verwandtschaft der Inhaltsstoffe der Gattung *Echinops* L. ist offensichtlich.

Die vom weitverbreiteten Pentainen abgeleitete Verbindung IV muß als Grundsubstanz angesehen werden. Nach Übergang in die Bithienylverbindung erfolgt offenbar über XIX die oxydative Eliminierung der endständigen H<sub>3</sub>C-Gruppe zu I, das evtl. in II übergeht.

Die bereits in anderen Fällen bewiesene Umwandlung in die sauerstoff- bzw. chlorhaltigen Derivate über ein Epoxyd<sup>9)</sup> dürfte auch hier anzunehmen sein. Offen ist lediglich, ob I bzw. IV aus XX bzw. XV durch Wasserabspaltung hervorgehen, oder ob der umgekehrte Weg in der Pflanze beschritten wird. Folgendes Schema für die biogenetischen Beziehungen dürfte anzunehmen sein:



Lediglich der Dehydromatricariaester und das Triin-dien-diol XXI lassen sich nicht in dieses Schema einordnen. Chlorhaltige Polyine (wie VII und X) sind bisher nur aus den *Centaurea*-Arten der Sektion *Centaurium* isoliert worden<sup>10)</sup>. Die dort vorkommenden Verbindungen sind jedoch schwefelfrei und leiten sich nicht von Pentainen sondern

<sup>9)</sup> F. BOHLMANN und U. HINZ, Chem. Ber. 97, 520 [1964]; F. BOHLMANN, U. HINZ, A. SEY-BERLICH und J. REPLINGER, ebenda 97, 809 [1964].

<sup>10)</sup> F. BOHLMANN, S. POSTULKA und J. RUHNKE, Chem. Ber. 91, 1642 [1958]; F. BOHLMANN, W. SUCROW, H. JASTROW und H. KOCH, ebenda 94, 3179 [1961].

vom En-triin-dien- bzw. Tetrain-dien-C<sub>13</sub>-Kohlenwasserstoff ab. Die Gattung *Echinops* L. nimmt somit auf Grund ihrer Inhaltsstoffe eine gewisse Sonderstellung im Tribus *Cynareae* ein. Bemerkenswert ist vor allem, daß hier praktisch nur Thiophenderivate zu finden sind.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman DK 1 und die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> bzw. CHCl<sub>3</sub> mit dem Beckman IR 4 oder 9 gemessen. Die Drehungen bestimmte man in Äther mit dem Leitz LEP 1. Für die Chromatographien verwandte man Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (schwach sauer, Akt.-St. II) und eluierte mit Petroläther, dem wachsende Mengen Äther zugesetzt wurden. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS. Herrn Dr. S. KOHN danken wir für die Anzucht und Bestimmung der Pflanzen.

*Isolierung der Acetylenverbindungen aus Echinops sphaerocephalus L.:* 12 kg zerkleinerte Wurzeln von ca. 1 Jahr alten Pflanzen extrahierte man 2 mal mit Petroläther/Äther (2:1) und führte zunächst eine Grobchromatographie durch, wobei folgende Eluate zusammengefaßt wurden: A: Petroläther-Fraktion, B: Petroläther/bis 10% Äther, C: Petroläther/bis 50% Äther, D: Äther/bis 10% Methanol.

Die Grobfraktionen wurden durch mehrfache Rechromatographie weiter aufgetrennt und die einzelnen Substanzen in den meisten Fällen durch präparative Dünnsschichtchromatographie an Kieselgel (HF 254, E. Merck) nach der Methode von H. HALPAAP<sup>11)</sup> endgültig gereinigt. Aus Frakt. A erhielt man 50 mg IV<sup>12)</sup> und anschließend 3 g I und 1.5 g II. Frakt. B ergab 1 mg IX, 1 mg trans-Dehydromatricariaester, 30 mg V, 30 mg XIV, 50 mg VI und 200 mg VII. Die Auf trennung von Frakt. C lieferte 20 mg XII, 60 mg XVI, 250 mg X, 20 mg XIX, 50 mg XV und 50 mg XX. Aus Frakt. D wurden 20 mg XXIV, 30 mg XXII, 50 mg XI, 75 mg XVII und 100 mg XXI erhalten.

2-[Pentadiin-(1,3)-yl]-5-[buten-(3)-in-(1)-yl]-thiophen (IV): Farbloses Öl, Sdp.0.001 110° Luftbadtemp. (Kugelrohr),  $\lambda_{\max}$  357, 332, 253 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 26200, 30300, 9600), IR-Spektrum:  $-C\equiv C-$  2240, 2200, 2150, 2040;  $-CH=CH_2$  1845, 1610, 924;  $\beta$ -Thiophen-H 3100/cm.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>S (196.3) Ber. C 79.54 H 4.11 Gef. C 79.19 H 4.36

2-[Pentadiin-(1,3)-yl]-5-[4-acetoxy-buten-(1)-yl]-thiophen (XIV): Nicht kristallisierendes Öl,  $\lambda_{\max}$  339, 319, 245, 232 m $\mu$ , IR-Spektrum:  $-C\equiv C-$  2240;  $-OAc$  1760, 1240/cm. 20 mg XIV versetzte man mit 100 mg KOH in 10 ccm Dioxan/Wasser (3:2). Der erhaltene chromatographisch gereinigte Alkohol war identisch mit XV aus Frakt. C.

2-[Pentadiin-(1,3)-yl]-5-[3-chlor-4-acetoxy-buten-(1)-yl]-thiophen (VII): Farbloses Öl,  $\lambda_{\max}$  340.5, 320, 245, 233, 207.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 29000, 30900, 11000, 7700, 25900), IR-Spektrum:  $-C\equiv C-$  2240;  $-OAc$  1760, 1240/cm.

2-[Pentadiin-(1,3)-yl]-5-[3,4-epoxy-buten-(1)-yl]-thiophen (IX): Das nicht völlig rein erhaltene Epoxid wurde in Dioxan/2-proz. Schwefelsäure (3:2) 5 Min. auf 50° erwärmt und anschließend 10 Min. mit 50 mg Perjodsäure umgesetzt. Nach Chromatographie erhielt man XIII (s. u.).

30 mg VII in 30 ccm Dioxan versetzte man mit 200 mg KOH in 20 ccm Wasser. Nach 20 Min. wurde Wasser zugegeben und ausgeäthert. Die Wasserphase enthielt Chlorionen und die

<sup>11)</sup> Chemie-Ing.-Techn. 35, 488 [1963].

<sup>12)</sup> Alle Mengenangaben sind UV-spektroskopisch ermittelte ungefähre Werte.

Ätherphase ergab nach Chromatographie des Eindampfrückstandes (Petroläther/1% Äther) farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 54° (*IX*),  $\lambda_{\max}$  341, 319.5, 246, 234, 208.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 29600, 31400, 11200, 7800, 26100$ ), IR-Spektrum:  $-C \equiv C - 2240, 2150; -CH=CH-$  915/cm.

$$[\alpha]_{25}^{\lambda}: \begin{array}{cccc} 578 & 546 & 436 \text{ m}\mu \\ +32^\circ & +36^\circ & +94^\circ \end{array} (c = 0.885)$$

$C_{13}H_8OS$  (212.3) Ber. C 73.56 H 3.80 Gef. C 73.47 H 3.95

2-[*Pentadiin-(1.3)-yl*]-5-*propinalyl-thiophen* (*XIII*): 10 mg *IX* wurden wie oben gespalten. Das erhaltene *Diol XI* war optisch inaktiv und ergab nach *Perjodsäure*-Spaltung 5 mg *XIII*, gelbe Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 97°,  $\lambda_{\max}$  364, 342 m $\mu$  ( $\epsilon = 36100, 32000$ ), IR-Spektrum:  $-CHO 2850, 2760, 1675; -C \equiv C - (2240), 2190/\text{cm}$ .

$C_{12}H_6OS$  (196.2) Ber. C 73.46 H 3.09 Gef. C 73.19 H 3.27

2-[*Pentadiin-(1.3)-yl*]-5-[3.4-diacetoxy-butin-(1-yl)-thiophen] (*XII*) war nicht rein erhältlich, ergab jedoch nach alkalischer Verseifung ein Diol, das nach IR- und UV-Spektrum sowie nach Misch-Schmp. identisch ist mit *XI*.

5-[3.4-Diacetoxy-butin-(1-yl)-bithienyl-(2.2')] (*XVI*): Farbloses Öl, das über das Diol gereinigt wurde (s. u.),  $\lambda_{\max}$  332, 325, 239 m $\mu$  ( $\epsilon = 22800, 22700, 6500$ ), IR-Spektrum:  $-C \equiv C - 2240; -OAc 1760, 1240/\text{cm}$ .

$$[\alpha]_{25}^{\lambda}: \begin{array}{cccc} 578 & 546 & 436 & 405 \text{ m}\mu \\ +119^\circ & +183^\circ & +290^\circ & +374^\circ \end{array} (c = 0.89)$$

2-[*Pentadiin-(1.3)-yl*]-5-[3-chlor-4-hydroxy-butin-(1-yl)-thiophen] (*X*): Farbloses Öl, identisch mit dem Chlorhydrin aus *VII*.  $\lambda_{\max}$  341, 320, 246, 234, 208 m $\mu$ , IR-Spektrum:  $-C \equiv C - 2240; -OH 3620/\text{cm}$ .

*Azobenzolcarbonsäureester*: Orangefarbene Kristalle aus Petroläther, Schmp. 115°,  $\lambda_{\max}$  340, 320, 245, 233 m $\mu$  ( $\epsilon = 47100, 53600, 17500, 19700$ ).

$C_{26}H_{17}ClN_2O_2S$  (456.9) Ber. C 68.19 H 3.75 Cl 7.76 Gef. C 68.45 H 3.92 Cl 7.63

20 mg *VII* wurden in 10 ccm Methanol mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie erhielt man 10 mg Chlorhydrin, identisch mit *X* aus Frakt. C.

5-Hydroxymethyl-5-[buten-(3)-in-(1-yl)-bithienyl-(2.2')] (*XIX*): Blaßgelbe Kristalle aus  $CCl_4$ , nach Schmp. (95°), IR- und UV-Spektrum identisch mit authent. Material<sup>6</sup>.

2-[*Pentadiin-(1.3)-yl*]-5-[4-hydroxy-butin-(1-yl)-thiophen] (*XV*): Farbloses Öl,  $\lambda_{\max}$  339, 319 m $\mu$ ; IR-Spektrum:  $-OH 3610; -C \equiv C - 2240/\text{cm}$ .

*Azobenzolcarbonsäureester*: Schmp. 113° (aus Äther/Petroläther),  $\lambda_{\max}$  339.5, (334), 319, 245, 232 m $\mu$  ( $\epsilon = 46100, (48700), 54500, 17000, 20000$ ).

$C_{26}H_{18}N_2O_2S$  (422.5) Ber. C 73.91 H 4.30 Gef. C 73.72 H 4.41

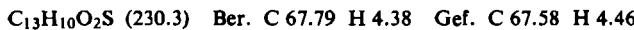
5-[4-Hydroxy-butin-(1-yl)-bithienyl-(2.2')] (*XX*): Farblose Kristalle aus  $CCl_4$ , nach Schmp. (68°), IR- und UV-Spektrum identisch mit authent. Material<sup>4,7</sup>.

5-[4-Hydroxy-3-acetoxy-butin-(1-yl)-bithienyl-(2.2')] (*XXIV*): Das nicht völlig rein erhaltene Öl mit IR-Maxima bei 3600 (OH) und 1760/cm (OAc) war nicht mit Mangandioxyd oxydierbar. Die alkalische Verseifung lieferte das *Diol XVII*.

5-[3-Hydroxy-4-acetoxy-butin-(1-yl)-bithienyl-(2.2')] (*XXII*): Farbloses Öl,  $\lambda_{\max}$  332, 325 m $\mu$ ; IR-Spektrum:  $-OH 3600 (OH); 1760/\text{cm} (OAc)$ . Die alkalische Verseifung lieferte

das *Diol XVII*. Mit *Mangandioxyd* erhielt man das *Ketoacetat XXIII*, Schmp. 68° (aus CCl<sub>4</sub>),  $\lambda_{\max}$  362, 258 m $\mu$  ( $\epsilon = 23800$ , 6200); IR-Spektrum: —C≡C— 2190; —OAc 1766; >C=O 1700/cm.

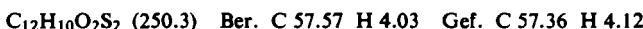
*2-(Pentadiin-(1,3)-yl)-5-[3,4-dihydroxy-butin-(1-yl)-thiophen (XI):* Farblose Kristalle aus CCl<sub>4</sub>. Schmp. 112°,  $\lambda_{\max}$  340, 318.5, 246, 233, 208 m $\mu$  ( $\epsilon = 30700$ , 31800, 11700, 8400, 28200); IR-Spektrum: —OH 3600; —C≡C— 2230/cm.



Die Umsetzung von 20 mg *IV* in 3 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 1 mMol *Trifluorperessigsäure* in Gegenwart von sek. Natriumphosphat lieferte einen Hydroxyester, der nach Verseifung ein *Diol* ergab, das im IR-Spektrum nicht von dem von *XI* zu unterscheiden ist. Die *Perjodsäure*-spaltung führte zum *Aldehyd XIII*.

*5-[3,4-Dihydroxy-butin-(1-yl)-bithienyl-(2,2') (XVII):* Farblose Kristalle aus CCl<sub>4</sub>/Äther, Schmp. 102°,  $\lambda_{\max}$  332, 325, 238 m $\mu$  ( $\epsilon = 22000$ , 22000, 6400), IR-Spektrum: —OH 3600; —C≡C— 2230/cm.

$$[\alpha]_D^{\lambda}: \begin{array}{cccc} 578 & 546 & 436 & 405 \text{ m}\mu \\ +11^\circ & +12^\circ & +19^\circ & +31^\circ \end{array} (c = 2.55)$$



10 mg *XVII* wurden 2 Stdn. in 2 ccm *Acetanhydrid* auf 80° erwärmt. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man *XVI*.

10 mg *XVII* wurden in 2 ccm Dioxan mit 50 mg *Natriumperjodat* in 1 ccm 10-proz. Schwefelsäure umgesetzt. Nach 15 Min. wurde aufgearbeitet. Nach Chromatographie erhielt man gelbe Kristalle aus Petroläther (*XVIII*), Schmp. 66°, identisch nach UV- und IR-Spektrum mit authentischem Material 7).

*Untersuchung weiterer Echinops-Arten:* Je 100—150 g Wurzeln wurden mit Petroläther/Äther (1:1) 2 mal extrahiert und die Extrakte chromatographisch aufgetrennt. Die Hauptinhaltsstoffe charakterisierte man durch ihre Spektren, durch Dünnschichtchromatographie sowie durch ihre Reaktionen. Untersucht wurden: *Echinops commutatus* Jur., *E. ritro* L., *E. strigosus* L., *E. dahuricus* Fisch., *E. persicus*, *E. horridus* Desf., *E. niveus* Wall., *E. cornigerus* DC. und *E. banaticus* Roch. Die meisten Arten enthalten offenbar die gleichen Verbindungen wie *E. sphaerocephalus* L. Nur bei drei Arten fehlen die Monothiophenverbindungen.