

## FERDINAND BOHLMANN und KÄTHE-MARIE KLEINE

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

## Über rote natürliche Schwefelacetylenverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 11. März 1965)

Mehrere Arten aus dem Tribus *Heliantheae* und *Helenieae* enthalten relativ unpolare Polyine, deren Struktur aufgeklärt wird. Bemerkenswert ist die leichte Überführung in bereits bekannte Thiophenverbindungen. Biogenetische Beziehungen werden diskutiert.

Vor einiger Zeit haben wir aus den verschiedensten Vertretern der Tribus *Heliantheae*, *Helenieae* und *Cynareae* mehrere Thiophenverbindungen isoliert<sup>2)</sup>. In vielen Fällen war die Reindarstellung erheblich erschwert, da diese Thiophenacetylene häufig nur sehr schwer von intensiv roten Verbindungen zu trennen sind. Da weitgehend gereinigte Fraktionen dieser roten Substanzen im IR-Spektrum stets eine starke  $C \equiv C$ -Bande zeigen, haben wir diese ungewöhnlich langwellig absorbierenden Verbindungen genauer untersucht. Der dunkelrote Extrakt aus *Rudbeckia bicolor* Nutt. ergibt nach chromatographischer Auftrennung Spuren des Tetraindiens **1** und das Thiophenderivat **2**, das jedoch erst nach sorgfältiger Rechromatographie von einem kaum polaren roten Öl zu trennen ist. Zur weiteren Reinigung dieses Öls muß sehr rasch chromatographiert werden, da sich der Farbstoff am Adsorbens schnell zersetzt. Das weitgehend gereinigte rote Öl zeigt ein IR-Spektrum, das dem von **2** sehr ähnelt. Im Spektrum des roten Öles ist jedoch eine sehr viel intensivere  $C \equiv C$ -Bande bei 2220/cm zu erkennen. Außer der Gruppierung  $-C \equiv C-CH=CH-CH=CH_2$  (1000 und 918/cm) sind keine charakteristischen Banden für irgendwelche funktionellen Gruppen zuzuordnen. Das Absorptionsspektrum zeigt im sichtbaren Bereich ein breites Maximum bei 488 m $\mu$  relativ geringer Intensität, so daß kein einfaches, linear konjugiertes chromophores System vorliegen kann. Die Schwefelbestimmung liefert einen Gehalt von zwei S-Atomen. Wichtige Anhaltspunkte über die mögliche Struktur liefert die Umwandlung des roten Öles in **2**. Erwärmt man den Farbstoff auf 80° im Hochvakuum, so erhält man neben Zersetzungsprodukten in guter Ausbeute nur **2** und elementaren Schwefel. Die Dünnschichtchromatographie des Farbstoffs liefert ebenfalls nur **2**. Ebenso wandelt sich das rote Pigment im UV-Licht rasch in **2** um. Rührt man eine Ätherlösung mit metallischem Quecksilber, so erhält man wiederum **2** und Quecksilbersulfid. Selbst in Ätherlösung bildet sich langsam **2**.

<sup>1)</sup> LXXXV. Mittell.: F. Bohlmann und A. Seyberlich, Chem. Ber. **98**, 3015 (1965).

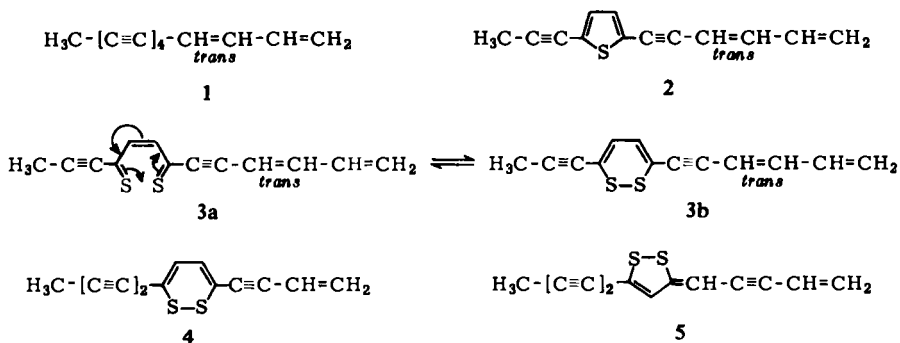
<sup>2)</sup> F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. **97**, 2125 (1964); F. Bohlmann, C. Arndt, K.-M. Kleine und H. Bornowski, ebenda **98**, 155 (1965).

Im Massenspektrum<sup>3)</sup> des roten Öls ist der Molpeak bei 230 mit Isotopenpeaks bei 231 und 232 Masseneinheiten (ME) der intensivste. Weitere starke Peaks liegen bei 198, 199 und 200 ME (MG-S). Auffällig ist die relativ große Zahl doppelt geladener Spaltprodukte. Im übrigen sind jedoch keine charakteristischen Massenpeaks zuzuordnen, da fast alle Masseneinheiten auftreten. Im wesentlichen findet man die gleichen Spaltstücke wie beim Massenspektrum von **2**, das naturgemäß bei der Aufnahme des Spektrums gebildet wird.

Das NMR-Spektrum des Farbstoffs zeigt neben einem Methylsingulett bei 7.96  $\tau$ , das einer  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe zuzuordnen ist, ein Multiplett, das fünf olefinischen Protonen entspricht, sowie ein AB-Quartett bei 3.57  $\tau$  (**2**), das offenbar *cis*-ständigen Wasserstoffen an einer Doppelbindung zuzuordnen ist, da im IR-Spektrum keine entsprechende *trans*-Bande im Bereich von 950–960/cm vorhanden ist.

Demnach unterscheidet sich das NMR-Spektrum des roten Pigments von dem von **2** nur durch das AB-Quartett bei 3.57  $\tau$ , das an die Stelle der fehlenden  $\beta$ -Thiophenprotonen-Signale getreten ist. Im Einklang mit der ungewöhnlich langwelligen Lichtabsorption und unter Berücksichtigung aller anderen Daten ist daher die Annahme eines Dithioketons am wahrscheinlichsten. Aliphatische Thioketone zeigen im Gebiet von 480–500 m $\mu$  einen charakteristischen  $n\rightarrow\pi^*$ -Übergang<sup>4)</sup>, was gut mit unserem Spektrum in Einklang stünde. Ebenso ist die gleiche Abhängigkeit der Lage des  $n\rightarrow\pi^*$ -Übergangs von der Polarität des Lösungsmittels zu beobachten.

Außer der Dithioketon-Struktur **3a** wäre nur noch die cyclische Disulfid-Struktur **3b** möglich. Eine derartige Formulierung (**4**) haben *Sørensen* und Mitarbb.<sup>5)</sup> in einer kürzlich erschienenen Notiz neben einer nicht mit dem NMR-Spektrum in Einklang zu bringenden Fünfringformel **5** für eine offenbar analoge Verbindung (s. u.) vorgeschlagen.



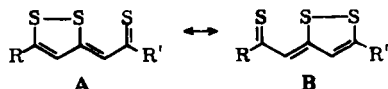
Eine eindeutige Entscheidung zwischen den Valenztautomeren **3a** und **3b** ist schwierig und evtl. nicht möglich, wenn ein sich sehr rasch einstellendes Gleichgewicht vorliegen sollte oder beide Formeln mesomere Grenzstrukturen einer Verbindung sind. So ist es z. B. nicht möglich, zwischen den Valenztautomeren **A** und **B** zu unter-

<sup>3)</sup> Herrn Dr. G. Schulz Schering AG, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren (Atlas CH 4).

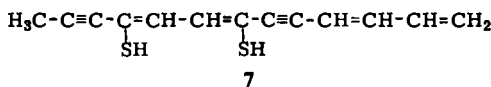
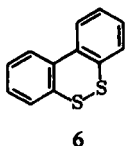
<sup>4)</sup> J. Fabian und R. Mayer, Spectrochim. Acta **20**, 299 (1964).

<sup>5)</sup> J. T. Mortensen, J. Sørensen und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. **18**, 2392 (1964).

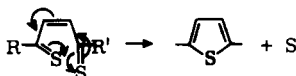
scheiden. Wie durch Röntgen-Strukturanalyse gezeigt werden konnte, liegt ein völlig symmetrisches System vor<sup>6)</sup>.



Über die Lage der  $\text{>C=S}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum herrscht keine Klarheit<sup>7)</sup>. Es hat den Anschein, als ob es sich bei allen dafür vermuteten Banden um  $\text{-C-S}$ -Schwingungen handelt, so daß nicht unbedingt ein großer Unterschied in den Spektren von **3a** und **3b** vorhanden sein muß. Die große Intensität der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Banden ist besser verständlich mit der Annahme von Struktur **3a**, ebenso wie die langwellige Lichtabsorption. Der Disulfid-Ring in **3b** stellt ein sicher nicht ebenes  $8\pi$ -Elektronen-System dar, das wie andere Disulfide keinen langwellig absorbierenden Chromophor darstellen sollte. Das einzige bekannte Derivat dieses Ringsystems ist **6**<sup>8)</sup>, das jedoch nur schwach gelb ist. Die sehr leichte Reduzierbarkeit des roten Farbstoffs mit Boranat spricht ebenfalls mehr für **3a**, da Disulfide relativ schwer von Boranat angegriffen werden. Man erhält so ein sehr instabiles, bei  $357\text{ m}\mu$  absorbierendes Produkt, dem die Struktur **7** zukommen dürfte.



Alle Versuche, das rote Pigment durch Hydrolyse in ein Diketon zu überführen, scheiterten. Sowohl bei der sauren als auch bei der alkalischen Verseifung erhält man in kurzer Zeit unlösliche Polymerisate. Der Übergang von **3** in das Thiophenderivat **2** wäre nach folgendem Schema verständlich:



**3a** bzw. **b** kommt in mehreren *Rudbeckia*- und *Melampodium*-Arten vor.

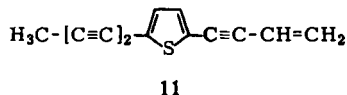
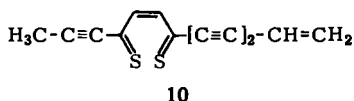
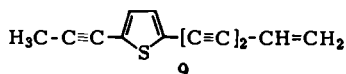
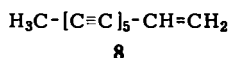
Eine offensichtlich ähnliche rote Verbindung isoliert man aus *Ambrosia*- und *Schkhubria*-Arten. Diese Arten enthalten daneben **8**, **9** und z. T. **11**. Das aus *Ambrosia eliator* L. weitgehend rein erhaltene rote Öl absorbiert bei  $496\text{ m}\mu$  und zeigt ein IR-Spektrum, das dem von **9** sehr ähnelt, jedoch auch dem von **11**. Das Massenspektrum zeigt einen Molpeak bei 228 ME sowie einen intensiven Peak bei 196 ME. Die Schwefelabspaltung liefert eindeutig **9** und nicht **11**, wie durch Vergleich der IR-, UV- und NMR-Spektren mit denen von **9** bzw. **11** sichergestellt werden kann. Zur Unterscheidung von **9** und **11** eignet sich besonders das NMR-Spektrum. Erwartungsgemäß ist der Unterschied in der chemischen Verschiebung der Thiophenprotonen bei **9** größer als bei **11**. Außerdem ist die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in **11** etwas stärker abgeschirmt.

<sup>6)</sup> S. Bezzi, M. Mammi und C. Garbuglio, Nature [London] **182**, 247 (1958).

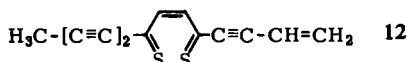
<sup>7)</sup> L. J. Belamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, S. 293, Methuen, London 1954; R. Mayer, J. Morgenstern und J. Fabian, Angew. Chem. **76**, 157 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 277 (1964).

<sup>8)</sup> H. J. Barber und S. Smiles, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1141.

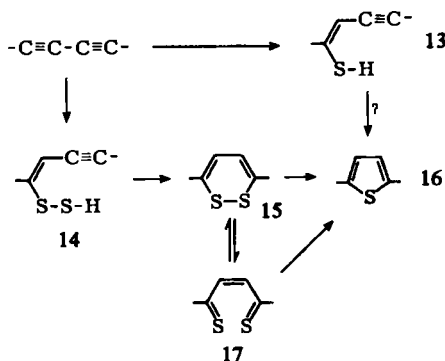
Es spricht somit alles dafür, daß der roten Substanz aus *Ambrosia*-Arten die Struktur 10 zukommt<sup>9)</sup>:



Aus einer *Eriophyllum*-Art haben wir schließlich neben 8 und 11 eine weitere Dithioverbindung isoliert, die fast die gleichen spektralen Daten zeigt wie 10, jedoch durch Schwefelabspaltung in 11 übergeht, so daß die Dithioverbindung 12 vorliegen dürfte, die auch von *Sørensen* und Mitarbb.<sup>5)</sup> isoliert worden ist.



Der außerordentlich leichte Übergang von 3, 10 und 12 in 2, 9 und 11 gibt naturgemäß zu Vermutungen Anlaß, ob evtl. auch bei der Biogenese der Thiophenverbindungen aus den Kohlenwasserstoffen 1 bzw. 8 die Dithioketon-Stufe durchlaufen wird. Wie wir mit <sup>3</sup>H-markiertem 8 zeigen konnten<sup>10)</sup>, muß 11 biogenetisch aus 8 gebildet werden, wobei jedoch die Art der Schwefelanlagerung offen bleibt. Formal ist lediglich die Addition von Schwefelwasserstoff notwendig, was jedoch aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich sein dürfte:



Leichter vorstellbar wäre die Addition über ein Disulfid vom Typ 14, das dann über 15 bzw. 17 in 16 übergehen könnte. Als Donator für die Disulfid-Addition käme z. B. Glutathion in Betracht. Wir wollen versuchen, durch weitere Untersuchungen mit markierten Verbindungen diese Frage zu klären.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung der Arbeit.

<sup>9)</sup> Das Valenztautomere Disulfid ist hier und bei 12 nicht mit formuliert.

<sup>10)</sup> F. Bohlmann und U. Hinz, Chem. Ber. 98, 876 (1965).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 1 und die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Beckman IR 9 gemessen. Die NMR-Spektren wurden in  $\text{CCl}_4$  mit dem Varian HR 100 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man jeweils zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) und dampfte die Extrakte sehr schonend i. Vak. ein. Für die Chromatographien verwandte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwach sauer, Akt.-St. II) und eluierte mit Petroläther.

*Isolierung der Polyine aus Rudbeckia bicolor Nutt.:* Nach mehrfacher Rechromatographie lieferte der Extrakt aus 13.8 kg Wurzeln eine Spur 1, 10 mg 2 und ca. 400 mg 3, rotes Öl, das nicht kristallin erhalten wurde<sup>11)</sup>. UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 488$ , (in Methanol 480 m $\mu$ ), 351, (263) m $\mu$  ( $\epsilon = 2930, 14300, 14050$ ) (in Petroläther). IR-Spektrum:  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  2220, 2180;  $\text{—CH=CH—CH=CH}_2$  1840, 1000, 918;  $\text{>C—S}$  1207, 828, 540/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}_2$  (230.3) Ber. S 27.84 Gef. S 25.21

*Umwandlung von 3 in 2*

a) 10 mg 3 erhitze man 15 Min. auf 80° i. Hochvak. Nach Chromatographie des Destillats erhielt man reines 2, identisch mit authent. Material. Der Destillationsrückstand enthielt elementaren Schwefel (Reaktion mit Benzoin<sup>12)</sup>).

b) 5 mg 3 in 10 ccm Äther rührte man 1 Stde. mit Quecksilber. Man erhielt 2 und Quecksilbersulfid.

c) 5 mg 3 gaben nach 24stdg. Stehenlassen in Äther bei 20° neben Zersetzungsprodukten 2.

d) 5 mg 3 wurden auf einer Dünnschichtplatte (Kieselgel, HF 254) aufgetragen. Nach dreimaligem Entwickeln mit Petroläther/Äther (1 %) war nur noch 2 nachweisbar.

e) 5 mg 3 wurden in Petroläther 10 Min. mit einer UV-Lampe bestrahlt. Man erhielt nach Chromatographie nur 2.

*Borant-Reduktion von 3:* 10 mg 3 in 1 ccm Methanol und 0.1 ccm Wasser versetzte man bei 20° mit 20 mg Natriumborant. Die Farbe schlug sofort nach Gelb um. Nach Zersetzen mit verd. Schwefelsäure nahm man in Äther auf. Die Lösung zeigte ein UV-Maximum bei 357 m $\mu$  (7). Die Substanz verwandelt sich beim Eindampfen sofort in ein unlösliches Polymerisat und konnte auch chromatographisch nicht gereinigt werden.

*Isolierung der Polyine aus Ambrosia eliator L.:* Der Extrakt aus 1 kg Wurzeln ergab nach mehrfacher Chromatographie eine Spur 8, ca. 10 mg 9 und 50 mg 10, rotes Öl, UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 496$  (in Methanol 489), 340, 231 m $\mu$  ( $\epsilon = 3000, 12700, 24100$ ) (in Petroläther). IR-Spektrum:  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  2220;  $\text{=C—CH=CH}_2$  970, 930/cm. NMR-Spektrum:  $\text{H}_3\text{C—C}\equiv\text{s}$  7.95  $\tau$  (3);  $\text{—CH=CH—AB-q}$  3.40  $\tau$  (2);  $\text{—CH=CH}_2$  m 3.9–4.6  $\tau$  (3).

10 mg 10 wurden wie oben durch Dünnschichtchromatographie in das Thiophenderivat übergeführt, das nach UV-, IR- und NMR-Spektrum identisch war mit 9.

*Isolierung der Polyine aus Eriophyllum caespitosum Dougl.:* Der Extrakt aus 2 kg Wurzeln ergab nach mehrfacher Chromatographie eine Spur 8, ca. 15 mg 11 und 80 mg 12, rotes Öl, UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 499$  (in Methanol 490), 353, 230 m $\mu$  ( $\epsilon = 3070, 12500, 23200$ ) (in Petroläther). IR-Spektrum:  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  2230, 2190;  $\text{=C—CH=CH}_2$  1860, 968, 927;  $\text{>C—S}$  1220, 819, 528/cm. NMR-Spektrum:  $\text{=C—CH}_3$  8.05  $\tau$  (3);  $\text{—CH=CH}_2$  dd 4.08  $\tau$  ( $J = 17.2$

<sup>11)</sup> Die Dithioketone dürften nicht völlig rein sein, da die Instabilität eine sorgfältige Chromatographie verbietet.

<sup>12)</sup> Feigl, Tüpfelanalyse, Anorganischer Teil, S. 375, Akadem. Verlagsges. Frankfurt a. M. 1960.

u. 10.0 Hz), dd 4.38  $\tau$  ( $J = 17.2$  u. 3.1), dd 4.52  $\tau$  ( $J = 10.0$  und 3.1) (3);  $-\text{CH}=\text{CH}-$  AB-q 3.52  $\tau$  ( $J = 10.0$  bzw. 6.5) (2).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}_2$  (228.3) Ber. S 28.09 Gef. S 25.74

10 mg 12 wurden wie oben durch Dünnschichtchromatographie in das Thiophenderivat übergeführt, das nach UV-, IR- und NMR-Spektrum identisch war mit 11.

#### Untersuchung weiterer Arten

	Inhaltsstoffe	
<i>Iva xanthiifolia</i> Nutt.	8, 9, 10	
<i>Ambrosia trifida</i> L.	8, 9, 10, 11	
<i>Ambrosia trifoliata</i> L.	8, 9, 10, 11	
<i>Ambrosia artemisiifolia</i> L.	8, 9, 10	
<i>Melampodium divaricatum</i> DC.	8, 2, 3	
<i>Melampodium longifolium</i> Cav.	8, 2, 3	
<i>Rudbeckia speciosa</i> Lk.	2, 3	
<i>Rudbeckia hirta</i> L.	1, 2, 3	
<i>Schkhuria advena</i> Thell.	9, 10	
<i>Schkhuria pinnata</i> O. Ktze.	9, 10	
<i>Schkhuria senecioides</i> Ness.	9, 10	[118/65]