

FERDINAND BOHLMANN,  
HORST-DIETER KRAMER und GERHARD ERTINGSHAUSEN

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

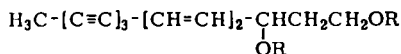
**Synthesen natürlicher Acetylenverbindungen aus dem  
Tribus *Anthemideae***

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 20. Februar 1965)

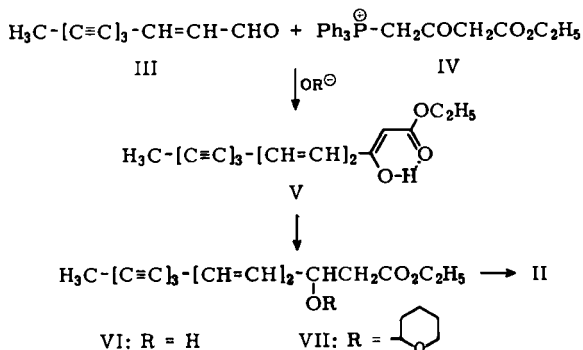
Das aus *Matricaria oreades* Boiss. isolierte Diacetat wird in seiner Struktur durch Synthese gesichert. Weiterhin werden die *cis.trans*-isomeren Methylmercapto-enoläther, die aus *Chrysanthemum coronarium* L. isoliert wurden, synthetisch dargestellt.

Vor einiger Zeit haben wir aus *Matricaria oreades* Boiss. neben anderen Polyinen das Diacetat I isoliert<sup>2)</sup>. Das entsprechende Diol II kommt dagegen in verschiedenen Arten der Gattung *Echinops* L. vor<sup>3)</sup>.



I: R = COCH<sub>3</sub>      II: R = H

Da I und II biogenetisch interessant sind, haben wir eine Synthese ausgearbeitet. Ausgehend von Dehydromatricarinal (III) erhält man durch Wittig-Reaktion mit dem Phosphoniumsalz aus  $\gamma$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester (IV)<sup>4)</sup> den als Enol vorliegenden Ketoester V, wie aus dem IR- und NMR-Spektrum zu ersehen ist. Zur Überführung der Ketoester- in die Diolgruppierung ist es zweckmäßig, zunächst mit



<sup>1)</sup> LXXXI. Mittel.: F. BOHLMANN, L. FANGHÄNEL, K.-M. KLEINE, H.-D. KRAMER, H. MÖNCH und J. SCHUBER, Chem. Ber. **98**, 2596 [1965], vorstehend.

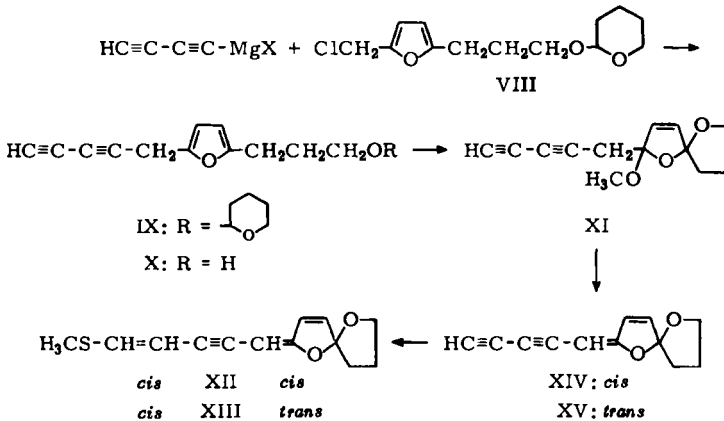
<sup>2)</sup> F. BOHLMANN und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. **97**, 1193 [1964].

<sup>3)</sup> F. BOHLMANN, C. ARNDT, K.-M. KLEINE und H. BORNOWSKI, Chem. Ber. **98**, 155 [1965].

<sup>4)</sup> H. MUXFELDT und Mitarbb., Chem. Ber. **96**, 2943 [1963].

Boranat zu reduzieren, den erhaltenen Alkohol VI mit Dihydropyran zu schützen und erst dann mit Alanat zu reduzieren. Nach saurer Hydrolyse erhält man so das gewünschte Diol II. Die direkte Alanat-Reduktion macht, offenbar bedingt durch die Chelatisierung, Schwierigkeiten. Die Acetylierung von II mit Acetanhydrid liefert schließlich das racemische Diacetat I, das im IR-Spektrum und dünnschichtchromatographisch nicht vom Naturstoff zu unterscheiden ist.

Aus den oberirdischen Teilen von *Chrysanthemum coronarium* L.<sup>5)</sup> haben wir die isomeren Thioenoläther XII und XIII isoliert, die biogenetisch offenbar eng verwandt sind mit den einfachen Spiroketalen ohne die SCH<sub>3</sub>-Gruppe. In Analogie zum Aufbau dieser Verbindungen<sup>6)</sup> haben wir die Chlorverbindung VIII mit der Mono-Grignard-Verbindung des Diacetylens umgesetzt. Nach Hydrolyse des Tetrahydropyranyläthers und Bromierung in Methanol erhält man das Isomeregemisch XI, das durch Protonenkatalyse in XIV und XV übergeführt wird. Die anschließende *trans*-Methylmercaptan-Anlagerung liefert die chromatographisch trennbaren *cis*/*trans*-isomeren Enoläther XII und XIII, die im UV- und IR-Spektrum nicht von den Naturstoffen zu unterscheiden sind. Nur in sehr geringer Menge entstehen auch die Isomeren durch *cis*-Addition des Methylmercaptans.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die Förderung der Arbeit.

5) F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI, K.-M. KLEINE und P. HERBST, Chem. Ber. **97**, 1179 [1964].

6) F. BOHLMANN, H. JASTROW, G. ERTINGSHAUSEN und H.-D. KRAMER, Chem. Ber. **97**, 801 [1964].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1 in Äther und die IR-Spektren im Beckman IR 4 oder 9 in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen. Das NMR-Spektrum wurde im Varian DP 60 mit TMS als innerem Standard in  $\text{CDCl}_3$  gemessen. Für die Chromatographien verwandte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwach sauer, Akt.-St. II). Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

*Tetradecadien-(4.6)-triin-(8.10.12)-on-(3)-säure-äthylester (V)*: 1.42 g III wurden in 50 ccm Methanol mit 3.9 g des *Ylens aus IV*<sup>4)</sup> 10 Min. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (10:1) eluierte man V, gelbliche Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 118°, Ausb. 55%.  $\lambda_{\text{max}}$  378, 356 m $\mu$  ( $\epsilon = 60000, 55000$ ); IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2225;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1750; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2$  - 990/cm; NMR-Spektrum:  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv$  s 7.99  $\tau$  (3); olefin. H m 2.9–4.2  $\tau$  (4);  $-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}-$  s 4.8  $\tau$  (1);  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  q 5.75  $\tau$  (2), t 8.7  $\tau$  (3) ( $J = 7.4$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (254.3) Ber. C 75.50 H 5.54 Gef. C 75.21 H 5.58

*Tetradecadien-(4.6)-triin-(8.10.12)-diol-(1.3)-diacetat (I)*: 397 mg V wurden in 20 ccm Methanol mit 600 mg Natriumborantat reduziert. Der nach Aufarbeitung erhaltene *Hydroxyester VI* wurde in frisch dest. Dihydropyran mit einer Spur  $\text{POCl}_3$  10 Stdn. gerührt. Das erhaltene *Acetal VII* reduzierte man in absol. Äther mit Lithiumalanat und hydrolysierte in 30 ccm Methanol unter Zusatz von 7 ccm 10-proz. Schwefelsäure 12 Stdn. bei 20°. Das erhaltene ölige *Diol II* (Ausb. 70%) zeigte UV-Maxima bei 346, 324, 304, 287 m $\mu$  ( $\epsilon = 32500, 40000, 26200, 13700$ ). IR-Spektrum:  $-\text{OH}$  3650;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2225; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2$  - 990/cm.

290 mg II wurden mit 20 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach Abdampfen des Anhydrids i. Vak. chromatographierte man das erhaltene *Diacetat I* an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. III). Mit Petroläther/15% Äther eluierte man 170 mg I als nicht kristallisierendes Öl.  $\lambda_{\text{max}}$  346.5, 324, 304, 286, 267, 256 m $\mu$  ( $\epsilon = 37700, 45600, 30400, 14000, 123000, 62000$ ); IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2225;  $-\text{OCOCH}_3$  1750, 1250; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2$  - 990/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (298.3) Ber. C 72.46 H 6.08 Gef. C 71.74 H 6.10

*Synthese der cis.trans-isomeren Methylmercapto-enoläther XII und XIII*: 6.5 g VIII<sup>6)</sup> in 30 ccm THF gab man zur Mono-Grignard-Verbindung aus 7.0 g *Diacetylen*, erhitze 30 Min. zum Sieden und zersetzte mit Ammoniumchlorid-Lösung. Der Ätherextrakt wurde chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man 2.4 g IX, das in 10 ccm Dioxan/Methanol (2:3) mit 4 ccm 10-proz. Schwefelsäure 25 Min. zum Sieden erhitzt wurde. Nach Aufarbeitung und Chromatographie erhielt man 650 mg X. 300 mg X wurden in 5 ccm Methanol in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumacetat bei -20° bromiert. Nach Aufarbeitung erhielt man 180 mg XI, das man in 5 ccm Dioxan mit 20 mg *p-Toluolsulfonsäure* 12 Stdn. bei 20° stehen ließ. Das Reaktionsprodukt wurde chromatographiert. Mit Petroläther erhielt man das Gemisch von XIV und XV, Ausb. 40%, das durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF 254) trennbar war. XIV:  $\lambda_{\text{max}}$  316, 263, 247.5, 234.5 m $\mu$ . XV:  $\lambda_{\text{max}}$  318, 309, 267.5, 252.5 m $\mu$ .

95 mg XIV und XV wurden in 5 ccm Dimethylsulfoxyd bei 20° mit 50 mg Natriummethylmercaptid in 5 ccm Dimethylsulfoxyd versetzt. Nach 5 Min. verdünnte man mit Äther, wusch mit Wasser und dampfte die getrocknete Lösung i. Vak. ein. Nach präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF 254) erhielt man im Verhältnis 2:3 XII und XIII (Ausb. 45%) sowie geringe Mengen der *trans*-Thioenoläther. Die UV- und IR-Spektren der öligen Racemate XII und XIII waren nicht von denen der Naturstoffe zu unterscheiden. Ebenso waren die  $R_f$ -Werte im Dünnschichtchromatogramm die gleichen. [73/65]