

Ferdinand Bohlmann und Christian Arndt

Polyacetylenverbindungen, LXXXIX¹⁾

Über ein neues Thiophen-furan-Derivat

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

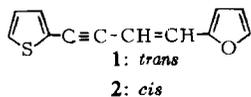
(Eingegangen am 30. Juni 1965)

■

Aus den Wurzeln einer *Santolina*-Art wurde ein Acetat isoliert und dessen Struktur (3) aufgeklärt; die biogenetischen Beziehungen werden diskutiert.

■

Vor einiger Zeit haben wir aus verschiedenen Vertretern des Tribus *Anthemideae* — vor allem aus *Santolina*-Arten — die *cis.trans*-isomeren Thiophen-furan-Derivate **1** und **2** mit der relativ ungewöhnlichen Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen isoliert²⁾.

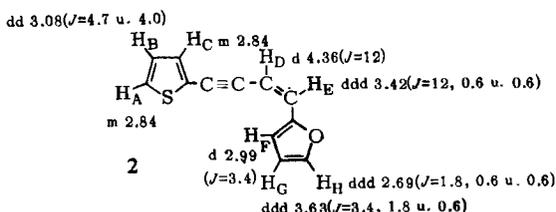


Die Wurzeln einer auf Mallorca heimischen *Santolina*-Art enthalten neben **2** eine weitere, polare Verbindung, die auch nach mehrfacher Chromatographie nicht kristallisierte. Das IR-Spektrum deutet auf das Vorliegen eines *O*-Acetats hin (1750, 1240/cm).

Neben einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande (2210/cm) sind Banden bei 1495, 1145, 1020 und 887/cm am besten einem mono-substituierten Furan-Ring zuzuordnen. Das UV-Spektrum mit einem Maximum bei 344 m μ und einer Schulter bei 363 m μ ist gegenüber dem von **2** deutlich ins Langwellige verschoben. Durch vorsichtige Verseifung des Naturstoffs erhält man einen Alkohol, der als Azobenzolcarbonsäureester kristallisiert. Die Elementaranalyse gibt auf $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ stimmende Werte, so daß ein Ester eines Alkohols der Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ vorliegen muß. Die Verseifung und anschließende Acetylierung ergibt ein Acetat, das mit dem Naturstoff identisch ist und nach sorgfältiger Chromatographie kristallin erhalten wird. Das NMR-Spektrum zeigt Singulets bei 8.00 (3) und 4.91 (2) sowie Dubletts bei 4.41 (1) ($J = 11$) und 3.36 τ (1) ($J = 11$). Weiterhin erscheinen komplizierte Multipletts bei 3.63 (1) und 2.70 (1) sowie drei Dubletts bei 3.0–3.2 τ (3). Nach diesen Ergebnissen könnte das neue Acetat ein Derivat von **2** sein. Die Zuordnung der NMR-Signale bereitet jedoch Schwierigkeiten, so daß zum Vergleich das NMR-Spektrum von **2** herangezogen wurde. Dieses ebenfalls sehr komplizierte Spektrum ist jedoch bei Hochauflösung gut interpretierbar, da bei 100 MHz bis auf zwei Thiophenprotonen alle Signale als Systeme 1. Ordnung zu analysieren sind.

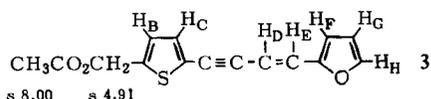
¹⁾ LXXXVIII. Mitteil.: F. Bohlmann, B. Diedrich, W. Gordon, L. Fanghänel und J. Schneider, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1385.

²⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und H. Schönowsky, Chem. Ber. **95**, 1733 (1962).



Das Dublett des Protons H_F liegt im „deshielding“-Bereich der Acetylenbindung und ist entsprechend um ca. 0.6 τ -Einheiten zu niederen Feldstärken verschoben. Das Signal des zweiten β -Furanprotons zeigt eine klare Aufspaltung in vier Dubletts, es koppelt also mit dem olefinischen Proton H_E ($J_{EG} = 0.6$). Auch das Proton H_H gibt ein gut aufgespaltenes Signal, das nur zu deuten ist, wenn eine „long range“-Kopplung zwischen H_H und H_E vorhanden ist ($J_{EH} = 0.6$). Das Signal von H_E erscheint daher als ein Dublett, das nochmals in Triplets aufgespalten ist ($J_{DE} = 12$ und $J_{EG} = J_{EH} = 0.6$).

Unter Berücksichtigung dieser Zuordnungen kommt für das neue Acetat nur die Struktur 3 in Betracht, und die NMR-Signale müssen wie folgt zugeordnet werden:



H_B, H_C d 3.0 u. d 3.07 ($J=3,5$) H_F d 3.13 ($J=4$)

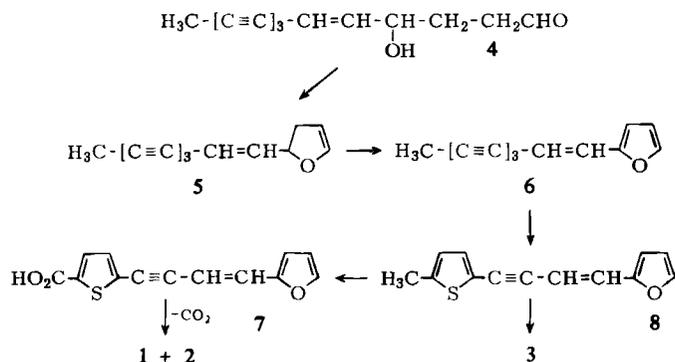
H_D d 4.41 ($J=11$)

H_G ddd 3.63 ($J=4, 1.8$ u. $\sim 0,5$)

H_E d 3.36 ($J=11$)

H_H ddd 2.70 ($J=1.8, 0,5$ u. 0.5)

Die Isolierung von 3 läßt vermuten, daß 1 bzw. 2 wie in ähnlichen Fällen durch Endgruppenoxydation und anschließende Decarboxylierung aus der bisher noch nicht isolierten C_{13} -Verbindung 8 gebildet wird, die ihrerseits wiederum aus dem Furanderivat 6³⁾, das im gleichen Tribus vorkommt, entstehen könnte. 6 geht wahrscheinlich über 5 aus der wichtigen Schlüsselverbindung 4 hervor.



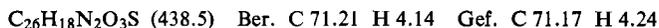
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung der Arbeit.

3) F. Bohlmann, W. v. Kap-herr, L. Fanghänel und C. Arndt, Chem. Ber. 98, 1411 (1965).

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard gemessen.

Isolierung von cis-1-[Furyl-(2)]-4-[5-acetoxymethyl-thienyl-(2)]-buten-(1)-in-(3) (3): 250 g zerkleinerte frische Wurzeln einer auf Mallorca heimischen *Santolina*-Art extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:1) und chromatographierte den i. Vak. erhaltenen Eindampfrückstand an 100 g Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II). Mit 200 ccm Petroläther/1% Äther eluierte man ca. 150 mg 2, nach UV- und IR-Spektrum identisch mit authent. Material²⁾. Mit 100 ccm Petroläther/Äther (10:1) eluierte man ca. 40 mg 3, das auch nach mehrfacher Rechromatographie nicht kristallisierte. Das ölige Acetat 3 wurde daher in 3 ccm Methanol mit 2 ccm 1 n KOH 5 Min. auf 60° erwärmt und der erhaltene Alkohol in Benzol unter Zusatz von 0.05 ccm Pyridin mit 100 mg Azobenzolcarbonsäurechlorid 1 Stde. auf 80° erwärmt. Der erhaltene Ester kristallisierte nach chromatographischer Reinigung an Al_2O_3 mit Äther/Petroläther (1:10) als Elutionsmittel, Schmp. 112.5–113° (Ausb. 28 mg). UV: $\lambda_{\text{max}} = 337.5, 328 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 48\,300, 48\,000$).



25 mg des Azobenzolcarbonsäureesters verseifte man in 3 ccm Methanol mit 2 ccm 1 n KOH 15 Min. bei 60°. Der erhaltene Alkohol wurde mit 2 ccm Acetanhydrid 1 Stde. auf 80° erwärmt. Nach Aufarbeiten und Chromatographie des Reaktionsproduktes erhielt man farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 52.5–53°, Ausb. 60%.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 344, (363) \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 22\,500, 18\,500$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210; $-\text{OAc}$ 1750, 1240;  1495, 1145, 1020, 887/cm.

Alle spektralen Daten stimmen mit denen des Naturstoffes überein.

[301/65]