

Ferdinand Bohlmann und Rolf Reinecke

Polyacetylenverbindungen, CXV¹⁾

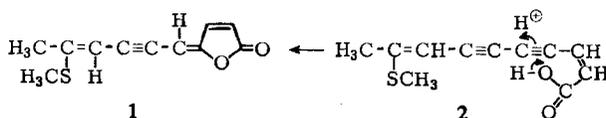
Synthese des Thioenolätherbutenolids aus *Anthemis rigescens* Willd.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

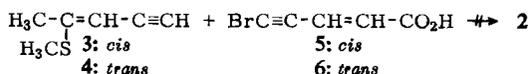
(Eingegangen am 16. Mai 1966)

Durch Photoisomerisierung der isomeren Säuren **7** und **8** in Gegenwart von Alkali gelingt es, die isomeren Thioenolätherbutenolide (als Sulfone **9–12**) darzustellen. Eines der Isomeren ist identisch mit dem aus *Anthemis rigescens* Willd. isolierten Butenolid **1**, dessen Struktur und Konfiguration damit gesichert ist.

Aus *Anthemis*-Arten haben wir einige Butenolide isoliert²⁾, deren Diin-Gruppierung durch formale Methylmercaptan-Anlagerung in eine Thioenoläthergruppierung umgewandelt ist. Aus *Anthemis rigescens* Willd. haben wir ein Isomeres isoliert, dem wir die Struktur und Konfiguration **1** zugeordnet haben. Da wir nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung hatten, war eine eindeutige Sicherung durch Synthese unerlässlich.



Zur Darstellung von **1** war es wünschenswert, die Säure **2** mit *cis*-konfigurierter 2,3-Doppelbindung darzustellen. Zu diesem Zwecke wäre es notwendig gewesen, die *cis*-Penten-(2)-in-(4)-säure-(1) bzw. die 5-Bromverbindung **5** darzustellen, um in Analogie zur Synthese der entsprechenden Thioätherester³⁾ durch Kupplung mit 2-Methylmercapto-penten-(2)-in-(4) (**3/4**) die *cis*-Säure **2** zu erhalten:



Alle Versuche, **5** in reiner Form aus der UV-Isomerisierung der *trans*-Verbindung zu isolieren, sind jedoch gescheitert. Wir haben daher die beiden isomeren Säuren **7** und **8** durch Kupplung von **3** bzw. **4** mit **6** dargestellt.

¹⁾ CXIV. Mittel.: F. Bohlmann, S. Köhn und C. Arndt, Chem. Ber. **99**, 3433 (1966), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine, C. Arndt und S. Köhn, Chem. Ber. **98**, 1616 (1965).

³⁾ F. Bohlmann, W. v. Kap-herr, C. Rybak und J. Reppinger, Chem. Ber. **98**, 1736 (1965).

der Dreifachbindung und der SO₂-Gruppe, tiefer als in **11**, was in ähnlichen Fällen stets beobachtet wird. Somit liegt im Naturstoff die exocyclische Doppelbindung in der *trans*-Form vor. Die *cis*-Konfiguration der zweiten Doppelbindung folgt aus der Lage des Signals für das Proton D, das in **11** ebenso wie in **10** gegenüber dem in **9** um 0,5 τ zu tieferen Feldern verschoben ist, bedingt durch die *cis*-ständige Sulfonylgruppierung³). In der gleichen Richtung liegen die Verschiebungen der Methylgruppensignale. Wie ebenfalls schon früher beobachtet³), wird das Signal der *cis*-ständigen SO₂CH₃-Gruppe zu höheren Feldern verschoben. Das Entsprechende gilt für die *C*-Methylgruppe, die weiterhin auch stets zum *cis*-ständigen olefinischen Wasserstoff die größere Kopplung erkennen läßt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard in CDCl₃, z. T. unter Benutzung des Varian-Computers 1024, gemessen. Für die Chromatographien verwandte man Al₂O₃ (schwach sauer, Akt.-St. II) oder SiO₂ (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographien Kieselgel HF 254.

cis.trans- und *trans.trans*-9-Methylmercapto-decadien-(2,8)-diin-(4,6)-säure-(1) (**7** und **8**): 200 mg *cis*- bzw. *trans*-2-Methylmercapto-penten-(2)-in-(4) (**3** bzw. **4**³) in 10 ccm Methanol und 1 ccm 50-proz. Äthylamin-Lösung versetzte man mit 25 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 3 mg Kupfer(I)-chlorid und anschließend bei 45° Badtemp. unter Rühren und Stickstoff mit 312 mg *trans*-5-Brom-penten-(2)-in-(4)-säure-(1) (**6**)³) in 5 ccm Methanol und 0,5 ccm 50-proz. Äthylamin-Lösung. Nach 15 Min. versetzte man mit Wasser und verd. Schwefelsäure und nahm in Äther auf. Das Reaktionsprodukt chromatographierte man an SiO₂. Mit Petroläther/Äther/Eisessig (83,8 : 15 : 1,2) eluierte man die Säure, Ausb. 48 bzw. 30%.

trans.trans-Säure **8**: Schmp. 165° (Zers.) (aus Äther/Petroläther).

UV (Äther): λ_{\max} = 355, 330, 309, 291, 267 m μ (ϵ = 14200, 13900, 14300, 14800, 12900).

IR (KBr): —CO₂H 3500–2700, 1695; —C \equiv C— 2200; H₃CS— $\overset{|}{\underset{|}{C}}=C$ —1565; *trans*-CH=CH— 1610, 965/cm.

C₁₁H₁₀O₂S (206,3) Ber. C 64,05 H 4,89 S 15,55 Gef. C 64,01 H 4,93 S 15,60

cis.trans-Säure **7**: Schmp. 179–181° (Zers.) (aus Äther/Petroläther).

UV (Äther): λ_{\max} = 352, 328, 306, 287,5, 259 m μ (ϵ = 18700, 17500, 18100, 19100, 14800).

IR (KBr): —CO₂H 3500–2700, 1690; —C \equiv C— 2200; H₃CS— $\overset{|}{\underset{|}{C}}=C$ — 1570; *trans*-CH=CH— 1605, 970/cm.

C₁₁H₁₀O₂S (206,3) Ber. C 64,05 H 4,89 S 15,55 Gef. C 64,08 H 5,03 S 15,79

Darstellung der isomeren Butenolide: Je 30 mg **7** bzw. **8** löste man in 50 ccm Äther und schüttelte dreimal mit je 10 ccm gesätt. Calciumhydroxid-Lösung und 15 ccm Wasser aus. Die wäßr. Lösung überschichtete man mit 30 ccm Äther und belichtete im Quarzkolben unter Rühren 3 Stdn. mit einer Heraeus-Quarz-Lampe. Die Ätherlösung enthält die isomeren Butenolide, Ausb. 30%.

UV (Äther): λ_{\max} = 390 m μ .

IR (CCl₄): $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2180; $\text{H}_3\text{CS}-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$ 1575;  1800, 1765, 1730, 1110, 1065, 942, 889/cm.

Das Gemisch ließ sich nicht trennen. Eine Vergrößerung des Ansatzes führte zu schlechteren Ausbeuten.

Darstellung der Sulfone 9–12: 0.8 mMol des oben erhaltenen Gemisches der Thioäther wurden mit 3.2 mMol *Monoperphthalsäure* in 20 ccm Äther 30 Min. zum Sieden erhitzt. Der nach Neutralwaschen verbleibende Eindampfrückstand wurde durch Dünnschichtchromatographie (Äther als mobile Phase) aufgetrennt. Die reinen *Sulfone* kristallisierte man aus Äther. Gesamtausb. 80%.

Sulfon 9: Schmp. 102.5°, Ausb. 4.0 mg.

UV (CH₃OH): $\lambda_{\text{max}} = 343, 241 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 26300, 11300$).

IR (CHCl₃): $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2195; $-\text{SO}_2-$ 1325;  1795, 1765, 1125, 1075/cm.

Sulfon 10: Schmp. 127°, Ausb. 6.5 mg.

UV (CH₃OH): $\lambda_{\text{max}} = 337.5, 240 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 25900, 9350$).

IR (CHCl₃): $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2195; $-\text{SO}_2-$ 1320;  1795, 1770, 1120, 1070/cm.

Sulfon 11: Schmp. 119°, Ausb. 8.5 mg.

UV (CH₃OH): $\lambda_{\text{max}} = 337, 235 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 29000, 14300$).

IR (CHCl₃): $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{SO}_2-$ 1320;  1795, 1770, 1105, 1065/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (238.3) Ber. C 55.44 H 4.24 Gef. C 55.04 H 4.39

Sulfon 12: Nicht rein erhalten, Ausb. 0.5 mg.

UV (CH₃OH): $\lambda_{\text{max}} = 338, 230 \text{ m}\mu$.

[207/66]