

Ferdinand Bohlmann und Rolf Reinecke

Polyacetylenverbindungen, CXV¹⁾

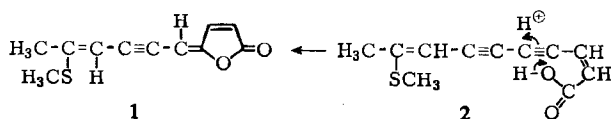
Synthese des Thioenolätherbutenolids aus *Anthemis rigescens* Willd.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

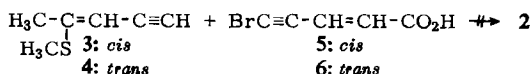
(Eingegangen am 16. Mai 1966)

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:

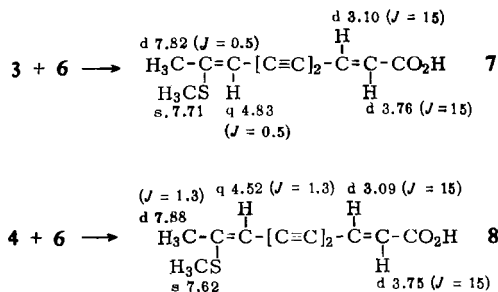


Alle Versuche, **5** in reiner Form aus der UV-Isomerisierung der *trans*-Verbindung zu isolieren, sind jedoch gescheitert. Wir haben daher die beiden isomeren Säuren **7** und **8** durch Kupplung von **3** bzw. **4** mit **6** dargestellt.

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).

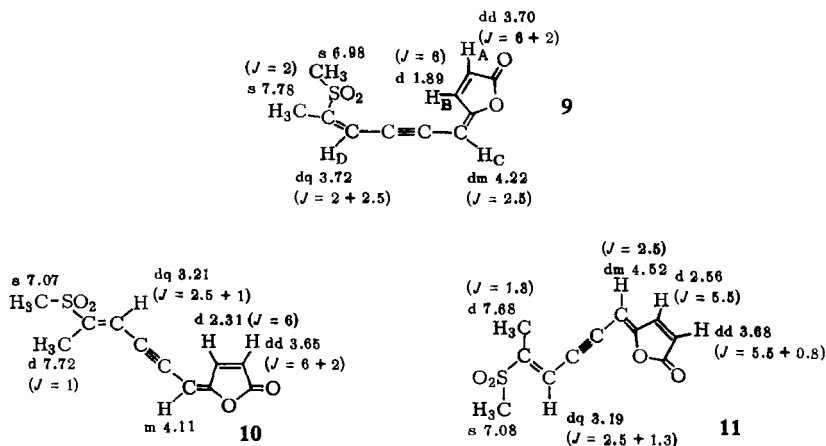
³⁾ F. Bohlmann, W. v. Kap-herr, C. Rybak und J. Reppinger, Chem. Ber. **98**, 1736 (1965).



Die NMR-Daten von **7** und **8** bestätigen eindeutig die Zuordnung (vgl. l.c.³⁾) (J in Hz).

Zur Überführung in die isomeren Butenolide haben wir die Säuren **7** bzw. **8** in Calciumhydroxid-Lösung nach Überschichtung mit Äther mit UV-Licht bestrahlt.

Bei kleinen Ansätzen erhält man so in 30-proz. Ausbeute das Gemisch der isomeren Butenolide, die sich jedoch nicht trennen lassen. Wir haben daher die Sulfone dargestellt und diese durch Dünnschichtchromatographie aufgetrennt. Von den vier möglichen Isomeren lassen sich drei in reiner Form gewinnen; das vierte Isomere entsteht nur in sehr kleiner Menge. Die NMR-Spektren der isomeren Sulfone **9**–**12** erlauben eine eindeutige Zuordnung der Konfigurationen. Das Sulfon **11** ist identisch mit dem aus **1** erhaltenen, dessen Struktur und Konfiguration damit endgültig sichergestellt ist (τ in ppm, J in Hz):



12: trans. trans

Wie bereits früher beobachtet, ist die Kopplung J_{AC} im Falle einer *trans*-Konfiguration von Proton C und dem Ringsauerstoffatom an der exocyclischen Doppelbindung stets kleiner als bei *cis*-Konfiguration (0.8 bzw. 2 Hz). Weiterhin liegt das Signal für das zur Carbonylgruppe β -ständige Proton in **9**, bedingt durch Anisotropie

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— $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}$ —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— $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}$ — 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]