

Ferdinand Bohlmann und Ulrich Niedballa

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

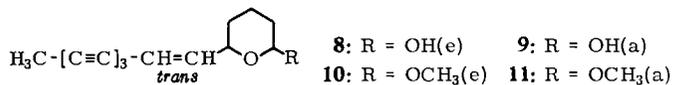
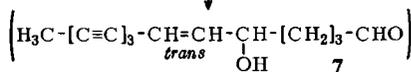
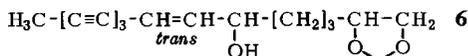
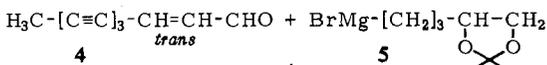
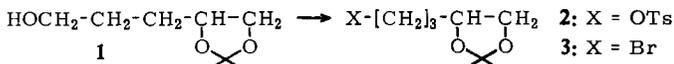
## Synthese der Cyclohalbacetale aus *Centaurea muricata* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 5. Juni 1967)

Ausgehend von Dehydromatricarinal gelingt der Aufbau der kürzlich aus *Centaurea*-Arten isolierten Cyclohalbacetale **8** und **9**, deren Strukturen damit endgültig gesichert sind.

Aus den oberirdischen Teilen von *Centaurea muricata* L. haben wir kürzlich das biogenetisch interessante Epimerenpaar **8** und **9** isoliert<sup>2)</sup>. Da diese Substanzen einige bemerkenswerte Eigenschaften zeigten, haben wir die racemischen Cyclohalbacetale synthetisch dargestellt. Ausgehend von Pentantriol-(1.2.5)-acetonid (**1**) erhält man über das Tosylat **2** das Bromid **3**. Die Grignard-Verbindung von **3** ergibt bei der Umsetzung mit Dehydromatricarinal (**4**) das Carbinol **6**, das nach saurer Hydrolyse mit Perjodsäure über den nicht isolierten Hydroxyaldehyd **7** direkt die beiden epimeren Cyclohalbacetale **8** und **9** liefert:



Das IR-Spektrum des Epimerengemisches **8/9** ist identisch mit denen der Naturstoffe. Wie schon bei den optisch aktiven Epimeren sind die beiden Racemate nicht

<sup>1)</sup> CXXXIX. Mittel.: F. Bohlmann, Chem. Ber. 100, 3454 (1967).

<sup>2)</sup> F. Bohlmann, C. Zdero und H. Bethke, Chem. Ber. 100, 2523 (1967).

trennbar; wie aus dem NMR-Spektrum zu entnehmen ist, liegt in den Kristallen wiederum ein 1:1-Gemisch vor. Auch die IR-Spektren der trennbaren racemischen Methyläther **10** und **11** sind identisch mit den aus den Naturstoffen erhaltenen.

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

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Varian A 60 oder HA 100 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Für die Säulenchromatographien verwandte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographien  $\text{SiO}_2$  HF 254. Alle Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt, die angegebenen Siedetemperaturen sind die des Luftbades.

2.2-Dimethyl-4-[3-brom-propyl]-1,3-dioxolan (**3**): 20.3 g *Pentatriol-(1.2.5)* wurden in 100 ccm Aceton/Petroläther (1:1) 36 Stdn. mit 400 mg *p*-Toluolsulfonsäure mit Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten versetzte man mit Kaliumacetat und destillierte das Reaktionsprodukt i. Vak. Sdp.<sub>1</sub> 90°, Ausb. 86% **1**.

IR: —OH 3650;  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{array}$  1385, 1375, 1070/cm.

17.0 g **1** wurden in 200 ccm absol. Äther bei —5° mit 25 g gepulverter KOH und anschließend mit 22 g *p*-Toluolsulfochlorid in 150 ccm absol. Äther versetzt. Nach 12stdg. Rühren wurde abfiltriert und der Eindampfrückstand ohne weitere Reinigung in 150 ccm Aceton mit 14 g *Lithiumbromid* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt chromatographierte man und erhielt mit Äther/Petroläther (1:9) 7.5 g **3** (34%) als farbloses Öl.

IR:  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{array}$  1385, 1375/cm.

NMR: — $\text{CH}_3$  s 8.75  $\tau$  (3); s 8.69  $\tau$  (3); — $[\text{CH}_2]_2$  — m 8.2  $\tau$  (4); — $\text{CH}_2\text{Br}$  t 6.61  $\tau$  (2) ( $J = 6$ ); — $\text{CH}-\text{O}$  m 5.85—6.80  $\tau$  (3).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}_2$  (223.1) Ber. C 43.07 H 6.78 Br 35.84 Gef. C 43.26 H 7.26 Br 36.28

6-Hydroxy-2-[nonatriin-(3.5.7)-en-(1)-yl]-tetrahydropyran (**8** und **9**): 3.32 g **3** wurden in 10 ccm absol. THF mit 400 mg *Magnesium* in die Grignard-Verbindung übergeführt. Nach Verdünnen mit 30 ccm absol. THF tropfte man diese Lösung in 5 Min. bei 0° zu 1.42 g *Dehydromatricarional*<sup>3)</sup> (**4**) in 30 ccm absol. THF. Nach 15 Min. Rühren bei 20° zersetzte man mit Ammoniumchloridlösung, nahm in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand. Mit Petroläther/Äther (2:1) erhielt man 1.23 g **6**. Dieses löste man in 50 ccm Dioxan und rührte 2 Tage mit 1.5 ccm 2*n*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das Reaktionsprodukt lieferte bei der Chromatographie mit Äther/Methanol (10:1) 950 mg Triol, das in 50 ccm Dioxan mit 5 g *Natriumperjodat* in 20 ccm 2*n*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  90 Min. bei 20° gerührt wurde. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und dampfte die neutralgewaschene Ätherlösung i. Vak. zur Trockene. Den Rückstand chromatographierte man und erhielt mit Äther/Petroläther (1:2) 500 mg **8/9** (61%), farblose Nadeln aus Äther/Petroläther, Schmp. 109°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  329.3, 307, 288, 272.5, 256.3, 242.5, 230.6  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon = 15\,500, 22\,600, 17\,300, 9\,700, 5\,400, 109\,000, 66\,700$ ).

IR-Spektrum identisch mit denen der Naturstoffe.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (214.2) Ber. C 78.48 H 6.58 Gef. C 78.68 H 6.63

3) F. Bohlmann und P. Herbst, Chem. Ber. **91**, 1631 (1958).

*6-Methoxy-2-[nonatriin-(3.5.7)-en-(1)-yl]-tetrahydropyran (10 und 11)*: 59 mg **8/9** erwärmte man in 5 ccm *Methanol*  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit 0.5 ccm  $2n$   $H_2SO_4$  auf  $70^\circ$ . Das Reaktionsprodukt trennte man durch präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Petroläther/Äther (4 : 1), dreimaliges Laufenlassen). Die unpolarere Zone ergab 32 mg **11** und die polarere 25.5 mg **10**. Das ölige **11** war nach UV- und IR-Spektrum identisch mit dem aus natürlichem Material erhaltenen Äther.

**10**: Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp.  $87-87.5^\circ$ .

UV:  $\lambda_{max}$  329, 307, 288, 271, 256, 241.5, 230  $m\mu$  ( $\epsilon = 15300, 22200, 17000, 9600, 5400, 111000, 68500$ ).

$C_{15}H_{16}O_2$  (228.3) Ber. C 78.91 H 7.06 Gef. C 78.64 H 7.08

[253/67]