

Ferdinand Bohlmann und Hans-Christian Hummel

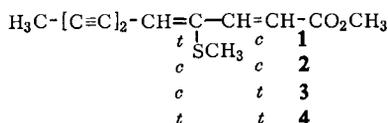
Polyacetylenverbindungen, 153¹⁾**Synthese der isomeren Thioenolätherpolyine aus *Anthemis tinctoria***

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

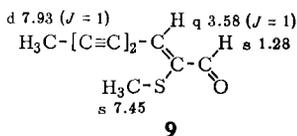
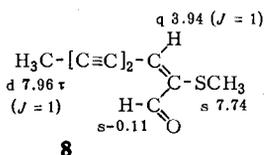
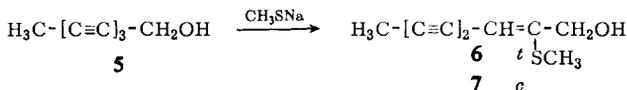
(Eingegangen am 25. Januar 1968)

Durch eindeutige Synthesen werden die Strukturen und Konfigurationen der aus einer *Anthemis*-Art isolierten Thioenoläther (1–3) endgültig geklärt.

Vor einiger Zeit haben wir aus einer Varietät von *Anthemis tinctoria* neben den üblichen vom Dehydromatricariaester abgeleiteten Thioäthern drei neue Stereoisomere isoliert (1–3), deren Strukturen sich dadurch von den typischen Thioenoläthern unterscheiden, daß in diesem Falle formal eine der normalen Polarisierung entgegengesetzte Addition von Methylmercaptan erfolgt ist²⁾. Da die Zuordnung der Konfigurationen gewisse Schwierigkeiten bereitete, war eine eindeutige Bestätigung durch Synthese wünschenswert.



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der vier möglichen Isomeren schien das Octatriin-(2,4,6)-ol-(1) (5) geeignet zu sein, da anzunehmen war, daß die Acceptorwirkung der CH₂OH-Gruppe die Richtung der Mercaptid-Addition im gewünschten Sinne beeinflussen würde. In der Tat erhält man bei der Addition von Natriummethylmercaptid an 5 in Dimethylformamid praktisch nur 6, das in der *trans*-Konfiguration vorliegt (s. u.). Die rein thermische Addition von Methylmercaptan an 5 liefert wiederum hauptsächlich 6, daneben jedoch ca. 15% der *cis*-Verbindung 7.



¹⁾ 152. Mitteil.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 101, 2062 (1968).

²⁾ F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 99, 2096 (1966).

Durch UV-Isomerisierung von **6** erhält man ein Gemisch von **6** und **7** im Verhältnis von ca. 3 : 1. Die Konfigurationszuordnung erfolgt am besten aus den NMR-Spektren der durch Mangandioxid-Oxydation erhaltenen Aldehyde **8** und **9**.

Beim *cis*-Isomeren **8** gelangt das Aldehyd-Proton in den Deshielding-Bereich der Diin-Gruppierung, während beim *trans*-Isomeren **9** das Signal der *S*-Methylgruppe auf gleiche Weise zu tieferen Feldern verschoben wird. Analog liegen auch die Verhältnisse bei den Alkoholen **6** und **7** (s. experimenteller Teil). Entsprechend ist die UV-Extinktion der längstwelligen Bande (360 m μ) bei **8** höher als bei **9**, da für dieses Maximum zweifellos die Stellung der *S*-Methylgruppe entscheidend ist.

Zur Darstellung der Isomeren **1**–**4** werden die Aldehyde **8** bzw. **9** mit dem Ylen **10** umgesetzt. **8** ergibt **3** und **2**, während **9** die Isomeren **4** und **1** liefert. Die Δ^2 -*cis*-Isomeren entstehen jeweils nur in kleiner Menge (23 bzw. 16%, bez. auf die Gesamtausb.):



Die Isomeren **1**–**3** stimmen in allen Eigenschaften mit denen der Naturstoffe überein; dadurch wird die bereits früher getroffene konfigurative Zuordnung bewiesen.

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

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Säulenchromatographie verwandte man SiO₂ (Akt.-St. II, schwach sauer).

2-Methylmercapto-octadiin-(4.6)-en-(2t)-ol-(1) (**6**): Zu 550 mg *Octatriin-(2.4.6)-ol-(1)* (**5**) in 5 ccm Dimethylformamid gab man bei 25° 460 mg *Natriummethylmercaptid* in 10 ccm Dimethylformamid. Nach 5 Min. versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Den Eindampfrückstand chromatographierte man und eluierte mit Petroläther/Äther (10 : 1) nach unumgesetztem **5** 190 mg **6**, farblose Kristalle aus CCl₄, Schmp. 52.5°.

UV: λ_{max} 305.5, (294), (276), (259), 232.5 m μ ($\epsilon = 15200, 12500, 6800, 3500, 4400$).

NMR: H₃C—C \equiv d τ 7.99 (3) ($J = 1$); —CH=C—CH₂OH m 4.30 (1), s 7.56 (3), s 5.82 (2), s 7.0 (1).



Massenspektrum: M⁺ *m/e* 166.0450 (Ber. für C₉H₁₀OS 166.0452), — CH₃ *m/e* 151 (6%); — SCH₃ *m/e* 119 (45%); 119 — CO *m/e* 91 (31%); 91 — C₂H₂ *m/e* 65 (38%).

C₉H₁₀OS (166.2) Ber. C 65.03 H 6.06 Gef. C 64.62 H 6.02

2-Methylmercapto-octadiin-(4.6)-en-(2t)-al-(1) (**9**): 190 mg **6** rührte man in 5 ccm Äther 5 Stdn. mit 500 mg MnO₂. Man erhielt 160 mg **9**, gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 36°.

UV: λ_{max} 360, 301, 286, 210 m μ ($\epsilon = 9100, 6000, 5900, 17900$).

IR: —CHO 2740, 1700; —C \equiv C— 2240; =C—SCH₃ 1560/cm.

Massenspektrum: M⁺ *m/e* 164.029 (Ber. für C₉H₈OS 164.030); — CH₃ *m/e* 149; 149 — CO *m/e* 121; — CHO *m/e* 135.

2-Methylmercapto-octadiin-(4.6)-en-(2c)-ol-(1) (7): 300 mg **5** erhitzte man im Rohr mit 5 ccm *Methylmercaptan* 3 Stdn. auf 70°. Der Eindampfdruckstand ergab nach Chromatographie mit Petroläther/Äther (10:1) 171 mg **6** und **7**. Nach Rechromatographie erhielt man 25 mg **7**, das auch durch UV-Isomerisierung aus **6** erhalten wird. 110 mg **6** wurden 2 Stdn. in 50 ccm Petroläther/Äther (4:1) im Quarzkolben mit UV-Licht bestrahlt. Man erhielt nach Chromatographie (s. o.) 70 mg **6** und 25 mg **7**, farblose Kristalle aus CCl₄, Schmp. 76°.

UV: λ_{\max} 303.5, 291, 236.5 m μ ($\epsilon = 24200, 20400, 7000$).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{d} \tau 8.02$ (3) ($J = 1$); $-\text{CH}=\underset{\text{SCH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$ m 4.90 (1), s 7.72 (3), s 5.72 (2), s 7.47 (1).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OS}$ (166.2) Ber. C 65.03 H 6.06 Gef. C 64.73 H 6.09

2-Methylmercapto-octadiin-(4.6)-en-(2c)-al-(1) (8): 55 mg **7** in 5 ccm Äther rührte man 2 Stdn. mit 700 mg *MnO*₂. Man erhielt 47.5 mg **8**, zitronengelbe Kristalle, Schmp. 83°.

UV: λ_{\max} 357, 257, 243, 206 m μ ($\epsilon = 15600, 2500, 6400, 45000$).

Massenspektrum: $\text{M}^+ m/e$ 164.029 (Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{OS}$ 164.030).

Darstellung der Ester 1-4: 98 mg **9** und 216 mg *Triphenylphosphinmethoxycarbonylmethylen* (**10**) wurden in 10 ccm Methanol 1½ Stdn. auf 50° erwärmt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Petroläther ausgekocht und die erhaltene Lösung eingedampft. Den Rückstand chromatographierte man an 300 g SiO₂ und eluierte mit Petroläther/Äther (10:1) nacheinander 49 mg **4** und 15 mg **1**. Entsprechend erhielt man aus 47.5 mg **8** 36 mg **3** und 7 mg **2**.

4-Methylmercapto-decadien-(2t.4t)-diin-(6.8)-säure-methylester (4): Hellgelbe Nadeln aus Petroläther, Schmp. 75° (Lit.²⁾: 70°).

UV: λ_{\max} (349), 331.5, 311.5, 243 m μ ($\epsilon = 16900, 19500, 20400, 16400$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1730; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1620, 980/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{d} \tau 7.95$ (3) ($J = 1$); $-\text{CH}=\underset{\text{SCH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ m 3.91 (1), s 7.55 (3), d 2.80 (1) ($J = 15.5$), d 3.72³⁾ (1) ($J = 15.5$), s 6.30 (3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (220.3) Ber. C 65.42 H 5.49 Gef. C 65.45 H 5.72

1 (*cis, trans*): Gelbe Nadeln aus Petroläther, Schmp. 70.5° (Lit.²⁾: 70.5°).

UV: λ_{\max} 326, (279) m μ ($\epsilon = 9900, 8200$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ 1735, 1630/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{d} \tau 7.97$ (3) ($J = 1$); $-\text{CH}=\underset{\text{SCH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ m 4.25 (1), s 7.71 (3), dd 3.58 (1) ($J = 12$ und 1), d 4.14 (1) ($J = 12$), s 6.31 (3).

2 (*cis, cis*): Gelbgefärbtes Öl.

UV: λ_{\max} 317, (298), 284, (272) m μ ($\epsilon = 5100, 5300, 5800, 5200$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240, 2150; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ 1740, 1635/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{d} \tau 8.01$ (3) ($J = 1$); $-\text{CH}=\underset{\text{SCH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ m 4.60 (1), s 7.73 (3), dd 3.50 (1) ($J = 12$ und 1.5), d 4.06 (1) ($J = 12$), s 6.32 (3).

Massenspektrum: $\text{M}^+ m/e$ 220.055 (Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ 220.056).

³⁾ In l. c.²⁾ irrtümlich mit $\tau 4.21$ angegeben.

3 (*trans, cis*): Gelbe Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 111° (Lit.²⁾: 112°).

UV: λ_{\max} 357.5, (268), 250, 238.5 $m\mu$ ($\epsilon = 16\,500, 9300, 17\,100, 15\,000$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ 1730, 1625, 980/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv$ d τ 7.96 (3) ($J = 1.5$); $-\text{CH}=\underset{\text{SCH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ m 4.48 (1),

s 7.66 (3), d 2.24 (1) ($J = 16$), d 3.79 (1) ($J = 16$), s 6.26 (3).

Massenspektrum: M^+ m/e 220.0558 (94%) (Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ 220.0558); $-\text{CO}$ m/e 192 (58%); $-\text{OCH}_3$ m/e 189 (17%), $-\text{SCH}_3$ m/e 173 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (220.3) Ber. C 65.42 H 5.49 Gef. C 65.19 H 5.78

3 entstand auch, als man 51 mg **4** in 50 ccm Petroläther 2 Stdn. mit UV-Licht bestrahlte. Nach mehrfacher Chromatographie erhielt man ca. 30 mg **4**, 10 mg **3** und 3.5 mg **1** und **2** als Gemisch. [28/68]