

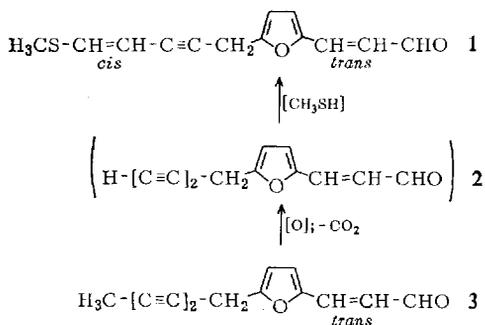
Ferdinand Bohlmann und Jürgen Schuber

Polyacetylenverbindungen, 171¹⁾

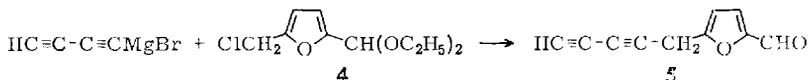
Notiz über die Synthese des aus *Chrysanthemum coronarium* L. isolierten Thioäthers

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 15. Juli 1969)

Aus *Chrysanthemum coronarium* L. haben wir den Thioäther **1** isoliert²⁾. Dieser Aldehyd entsteht biogenetisch zweifellos aus dem Aldehyd **3**, den wir bereits synthetisch dargestellt haben³⁾. Für den Aufbau von **1** mußte jedoch wegen der Empfindlichkeit der Thioenoläthergruppierung ein etwas anderer Weg eingeschlagen werden.



Alle Versuche, β -Furylacrolein in 5-Stellung zu substituieren, sind gescheitert. Als geeignetes Ausgangsmaterial kommt daher praktisch nur Chlormethylfurfural in Betracht. Zunächst haben wir versucht, das 5-Chlormethyl-furfuralacetal (**4**) mit Diacetylenmonomagnesiumbromid umzusetzen, um aus dem daraus resultierenden Diin durch Anlagerung von Methylmercaptid eine geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese von **1** in die Hand zu bekommen. Obwohl die Umsetzung des Acetals **4** mit Acetylenmonomagnesiumbromid nach Hydrolyse des erhaltenen Acetals glatt den Aldehyd liefert³⁾, erhält man mit Diacetylenmonomagnesiumbromid nach Hydrolyse den Aldehyd **5** nur in sehr schlechter Ausbeute.



Alle Versuche, **5** in das entsprechende Acrolein-Derivat zu überführen, waren erfolglos. Sowohl die beim Furfural glatt verlaufende Aldolkondensation mit Acetaldehyd als auch die Wittig-Reaktion mit Triphenylphosphinmethoxycarbonylmethylen scheitert an der großen Instabilität von **5**.

¹⁾ 170. Mittell.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 3765 (1969).

²⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski, K.-M. Kleine und P. Herbst, Chem. Ber. 97, 1179 (1964).

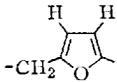
³⁾ F. Bohlmann, L. Fanghänel, K.-M. Kleine, H. D. Kramer, H. Mönch und J. Schuber, Chem. Ber. 98, 2596 (1965).

des Äthers hinterblieben 1.95 g Rohprodukt, die erneut an 250 g Kieselgel chromatographiert wurden. Mit Petroläther/12% Äther eluierte man 1.5 g **1** (64%). Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 41.5°.

UV: λ_{\max} (ϵ) 319.5, 277.5 m μ (34 200, 17 300).

IR: $\text{C}\equiv\text{C}$ – 2220/cm (schwach); –CHO 1690, 2730, 2820/cm; *trans*-CH=CH– 1640, 975/cm (IR 9); 1635, 965/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{CS}-\text{CH}=\text{CH}-$ s τ 7.65 (3), d 3.63 (1) ($J = 9.7$ Hz), dt 4.59 (1) ($J = 9.7 + 2.1$);

 m 6.2 (2), dt 3.55 (1) ($J = 3 + 0.9$), d 3.36 (1) ($J = 3$); –CH=CH–CHO

d 2.94 (1) ($J = 15.5 + 7.5$), d 0.49 (1) ($J = 7.5$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (232.3) Ber. C 67.22 H 5.21 S 13.80 Gef. C 67.30 H 5.18 S 13.39

[262/69]