

Ferdinand Bohlmann und Werner Skuballa

Polyacetylenverbindungen, 199¹⁾

Synthese der Enolätherpolyine aus *Gnaphalium*-Arten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 16. März 1971)

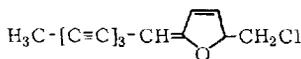
Die Strukturen der aus *Gnaphalium*-Arten isolierten Polyine **1** und **2** werden durch Synthese der beiden Racemate sichergestellt.

Polyacetylenic Compounds, 199¹⁾

Synthesis of Enoether Polyynes from *Gnaphalium* Species

The structures of the polyynes **1** and **2** isolated from *Gnaphalium* species are established by synthesis of the two racemates.

Aus den Wurzeln von *Gnaphalium*-Arten haben wir die Fünfring-Enolätherpolyine **1** und **2** isoliert²⁾:

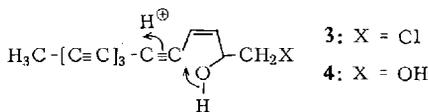


trans **1**

cis **2**

Zur Sicherung der Strukturen schien eine Synthese wünschenswert.

Entsprechend ihrer Biogenese wäre das Chlorhydrin **3** ein ideales Ausgangsmaterial.



3: X = Cl

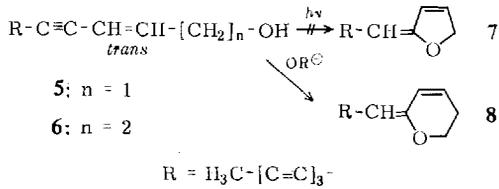
4: X = OH

Problematisch ist jedoch die notwendige *cis*-Doppelbindung und die Gefahr der Epoxidbildung unter alkalischen Reaktionsbedingungen. Es war daher aussichtsreicher, zunächst von dem entsprechenden Diol **4** auszugehen, obwohl dann auch mit einer Sechsring-Bildung gerechnet werden mußte. Erste Versuche in dieser Richtung waren nicht sehr erfolgversprechend. So erhält man z. B. bei der Bestrahlung von **5** in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat nicht den erwarteten Enoläther, während die Reaktion mit der homologen Verbindung **6** gelingt³⁾:

1) 198. Mittel.: P.-H. Bonnet und F. Bohlmann, Chem. Ber. **104**, 1616 (1971).

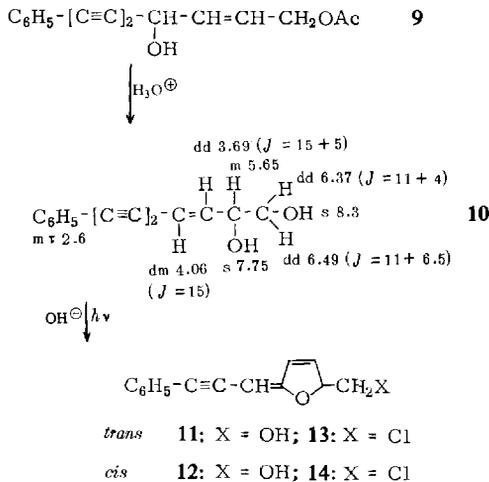
2) F. Bohlmann, C. Arndt und C. Zdero, Chem. Ber. **99**, 1648 (1966).

3) G. Dehmel, Dissertation, Techn. Univ. Berlin D 83, 1967.



Verbindungen mit allylständigem Chlor geben dagegen bei der Bestrahlung Cyclopropan-Derivate⁴⁾.

Wir haben daher zunächst versucht, mit einfacheren Modellen geeignete Reaktionsbedingungen zu erproben. Ausgehend von dem Phenyldiin **9**⁴⁾ erhält man durch Allylumlagerung und Hydrolyse das Diol **10**:



Auch hier erhält man bei UV-Bestrahlung in Gegenwart von tert.-Butylat nicht die gewünschten Fünfring-Enoläther. Schließlich zeigte es sich jedoch, daß die Bestrahlung von **10** in wäßrigem Äthanol in Gegenwart von katalytischen Mengen Natriumhydroxid in guter Ausbeute die *cis-trans*-Isomeren **11** und **12** liefert.

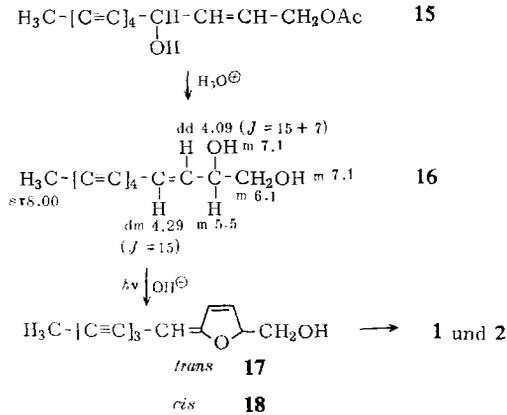
Die Überführung von **11** und **12** in die entsprechenden Chlorverbindungen **13** und **14** gelingt jedoch nicht mit den üblichen Chlorierungsmitteln wie Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid und Triphenylphosphindichlorid, da die Enoläther offenbar zu instabil sind. Setzt man jedoch **11** und **12** in Tetrachlorkohlenstoff mit Triphenylphosphin um, so erhält man in guter Ausbeute **13** und **14**.

Damit war ein Weg auch für die Synthese der Naturstoffe **1** und **2** aufgezeigt. Das hierfür notwendige Diol **16** erhält man durch Allylumlagerung und Hydrolyse von **15**⁵⁾. Die Bestrahlung von **16** unter den gleichen Bedingungen wie bei **10** liefert die Alkohole

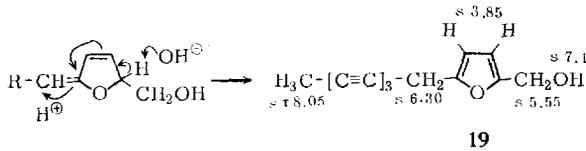
⁴⁾ F. Bohlmann und W. Skuballa, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2109; F. Bohlmann, W. Skuballa, C. Zdero, T. Kühle und P. Steirl, Liebigs Ann. Chem. **745**, 176 (1971).

⁵⁾ F. Bohlmann und H. Jastrow, Chem. Ber. **95**, 2939 (1962).

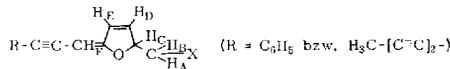
17 und 18, die in Tetrachlorkohlenstoff mit Triphenylphosphin die Chloride **1** und **2** ergeben, die in allen spektroskopischen Eigenschaften mit denen der Naturstoffe übereinstimmen:



Als Nebenprodukt erhält man das Furanderivat **19**, das unter stark alkalischen Bedingungen zum Hauptprodukt wird. Es dürfte nach folgendem Mechanismus gebildet werden:



NMR-Signale von **1**, **2**, **11**, **12**, **13** und **14** in CCl_4 (τ -Werte, J in Hz)



	H_A	H_B	H_C	H_D	H_E	H_F
11	dd 6.43 $J_{AB} = 12$	dd 6.23 $J_{AC} = 5$	dddd 4.81 $J_{BC} = 4$ $J_{CD} = 1.8$	dd 3.88 $J_{CE} = 1.8$	dd 3.76 $J_{DE} = 6$	s (br) 5.38
12	dd 6.48 $J_{AB} = 12$	dd 6.31 $J_{AC} = 5$	dddd 4.85 $J_{BC} = 4$ $J_{CD} = 1.8$	ddd 3.69 $J_{CE} = 1.8$	dd 3.33 $J_{DE} = 6$ $J_{DF} = 1.8$	m 5.02
13	dd 6.54 $J_{AB} = 11$	dd 6.20 $J_{AC} = 8$	dddd 4.62 $J_{BC} = 4.5$ $J_{CD} = 1.8$	dd 3.74 $J_{CE} = 1.8$	dd 3.58 $J_{DE} = 6$	s (br) 5.30
14	dd 6.59 $J_{AB} = 10.5$	dd 6.33 $J_{AC} = 7$	dddd 4.69 $J_{BC} = 4.5$ $J_{CD} = 1.8$	dd 3.54 $J_{CE} = 6$	dd 3.23 $J_{DF} = 1.8$	m 4.97
1	dd 6.54 $J_{AB} = 10.5$	dd 6.21 $J_{AC} = 7.5$	dddd 4.60 $J_{BC} = 4.5$ $J_{CD} = 1.8$	dd 3.73 $J_{CE} = 1.8$	dd 3.46 $J_{DE} = 6$	s (br) 5.45
2	dd 6.58 $J_{AB} = 10.5$	dd 6.33 $J_{AC} = 7$	dddd 4.65 $J_{BC} = 5$ $J_{CD} = 1.8$	ddd 3.44 $J_{CE} = 1.8$	dd 3.24 $J_{DE} = 6$ $J_{DF} = 1.8$	m 5.10

Die NMR-Daten der Fünfring-Enoläther **1**, **2**, **11**, **12**, **13** und **14** sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Konfigurationszuordnung ergibt sich klar aus den chemischen Verschiebungen und den Kopplungen. Das Signal des zum Sauerstoff *cis*-ständigen

Enolätherprotonen liegt stets bei kleinerem Magnetfeld als das des *trans*-ständigen. Außerdem beobachtet man beim *cis*-Isomeren stets eine „long range“-Kopplung zwischen den Protonen H_F und H_D von 1.8 Hz.

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

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 bzw. $CHCl_3$ mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 bzw. $CDCl_3$ mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard) und die Massenspektren mit dem MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Säulenchromatographie verwandte man Kieselgel (Akt.-St. II) und eluierte mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) benutzte man SiO_2 PF 254. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Frau Dr. U. Fauss.

8-Phenyl-octen-(3t)-diin-(5.7)-diol-(1.2) (**10**): 990 mg *1-Acetoxy-8-phenyl-octen-(2t)-diin-(5.7)-ol-(4)* (**9**)⁴⁾ in 30 ccm Dioxan und 30 ccm 10proz. Schwefelsäure wurden unter Rühren und Einleiten von Stickstoff 25 Min. auf 95° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit konz. Natriumchloridlösung versetzt und ausgeäthert. Den Eindampfrückstand chromatographierte man an SiO_2 und eluierte mit Äther 620 mg **10** (76%). Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 102°.

IR: $-C\equiv C-$ 2200; $-OH$ 3620; *trans*- $CH=CH-$ 945/cm.

UV: λ_{max} = 319.5, 298.5, 280.5, 264.5, 252, 241, (229.5) m μ [ϵ = 17800, 23000, 16800, 10450, 28610, 30520, (26700)].

$C_{14}H_{12}O_2$ (212.2) Ber. C 79.24 H 5.71 Gef. C 79.27 H 5.76

trans-2-Hydroxymethyl-5-[3-phenyl-propin-(2)-yliden]-2.5-dihydro-furan (**11**) und *cis-2-Hydroxymethyl-5-[3-phenyl-propin-(2)-yliden]-2.5-dihydro-furan* (**12**): 150 mg **10** wurden im Quarzkolben in 50 ccm Äthanol, 10 ccm Wasser und 2 ccm 0.1 n NaOH 7 Std. unter N_2 mit UV-Licht bestrahlt. Nach Einengen i. Vak. wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser neutralgewaschen. Durch Säulenchromatographie und DC wurden die beiden Isomeren **11** und **12** getrennt (Äther/Petroläther 1 : 3). Ausb. 69 mg **11** (46%) und 38 mg **12** (25%).

11: Farbloses, leicht zersetzliches Öl.

UV: λ_{max} = 325 m μ (ϵ = 21100).

IR: $-OH$ 3600; $-C\equiv C-$ 2220; $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ 1645; Ph 1600/cm.

MS: M^+ 212.084 (38) (ber. für $C_{14}H_{12}O_2$ 212.084); $-CH_2OH$ 181 (100); 181 $-CHO$ 152 (40).

12: Farbloses, leicht zersetzliches Öl.

UV: λ_{max} = 325 m μ (ϵ = 20300).

IR: $-OH$ 3610; $-C\equiv C-$ 2200; $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ 1645; Ph 1600/cm.

MS: M^+ 212.084 (ber. für $C_{14}H_{12}O_2$ 212.084).

trans-2-Chlormethyl-5-[3-phenyl-propin-(2)-yliden]-2.5-dihydro-furan (**13**) und *cis-2-Chlormethyl-5-[3-phenyl-propin-(2)-yliden]-2.5-dihydro-furan* (**14**): 120 mg **11** bzw. **12** wurden unter N_2 mit 120 mg getrocknetem Triphenylphosphin und 1 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff 45 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Äther versetzt und filtriert. Nach Säulenchromatographie des Filtrats und DC (Äther/Petroläther 1 : 20) erhielt man 45 mg **13** bzw. 37 mg **14** sowie 20% an **11** bzw. **12** zurück.

13: Farbloses, leicht zersetzliches Öl.

UV: $\lambda_{\max} = 323 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 20900$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\overset{\text{C}}{\text{C}}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-$ 1645; Ph 1600/cm.

MS: M^+ 230.048 (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}$ 230.050).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}$ (230.7) Ber. C 72.88 H 4.81 Gef. C 73.04 H 4.82

14: Farbloses, leicht zersetzliches Öl.

UV: $\lambda_{\max} = 323 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19800$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2205; $-\overset{\text{C}}{\text{C}}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-$ 1640; Ph 1600/cm.

MS: M^+ 230.049 (25) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}$ 230.050); $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 181 (100); 181 - CHO 152 (30).

trans-Tridecen-(3t)-tetraen-(5.7.9.11)-diol-(1.2) (**16**): 673 mg **15**⁵) wurden in 60 ccm Dioxan und 60 ccm 10proz. Schwefelsäure unter N_2 bei 95° 150 Min. gerührt. Dann wurde mit konz. Natriumchloridlösung versetzt, ausgeäthert, neutralgewaschen und getrocknet. Bei der Säulenchromatographie erhielt man mit Äther 400 mg **16** (69.5%), gelbliche, leicht zersetzliche Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 152° .

UV: $\lambda_{\max} = 375, 347, 324, 303, 285, 270, 256, (245), 238, 228.5, 219 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 9500, 14900, 12500, 7400, 4600, 152000, 105000, (69000), 93000, 79000, 56500$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230, 2160, 2050; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1630, 960; $-\text{OH}$ 3500/cm.

trans-2-Chlormethyl-5-[octatriin-(2.4.6)-yliden]-2.5-dihydro-furan (**1**) und *cis-2-Chlormethyl-5-[octatriin-(2.4.6)-yliden]-2.5-dihydro-furan* (**2**): 90 mg **16** wurden im Quarzkolben in 50 ccm Äthanol, 10 ccm Wasser und 2 ccm 0.1 n NaOH 3 Stdn. unter N_2 mit UV-Licht bestrahlt. Nach Einengen i. Vak., Ausäthern und Neutralwaschen wurde an SiO_2 chromatographiert (Äther/Petroläther 1:3). Auf eine Trennung der *trans-cis*-Isomeren wurde auf dieser Stufe verzichtet. Ausb. 53 mg **17** und **18** (56%) sowie Spuren **19**.

MS: M^+ 198 (60); $-\text{CH}_2\text{OH}$ 167 (100); 167 - CO 139 (45).

103.0 mg **17** und **18** wurden unter N_2 mit 100 mg Triphenylphosphin und 1 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff 45 Min. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde mit Äther verdünnt und vom Ungelösten abfiltriert. Nach Säulenchromatographie und präp. DC (Äther/Petroläther 1:20) erhielt man 24 mg **1** (20%) und 16 mg **2** (13.5%), wobei **1** polarer ist.

1: Schwach gelbe, leicht zersetzliche Kristalle, Schmp. 70° (Äther/Petroläther).

UV: $\lambda_{\max} = 380, 357.5, 336.5, (319), 281, 269.5, 236, 226.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14350, 24800, 24100, (15650), 35700, 27800, 17560, 26600$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210, 2165; $-\overset{\text{C}}{\text{C}}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-$ 1640/cm.

MS: M^+ 216.035 (28) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClO}$ 216.034); $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 167 (100); 167 - CO 139 (32).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClO}$ (216.7) Ber. C 72.05 H 4.19 Gef. C 71.34 H 4.18

2: Schwach gelbe, leicht zersetzliche Kristalle, Schmp. 88° (Äther/Petroläther).

UV: $\lambda_{\max} = 358.5, 340, (320.5), 279.5, 267.5, 237, 227 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17000, 17500, (12450), 21900, 18200, 15400, 21400$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240, 2220, 2180; $-\overset{\text{C}}{\text{C}}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-$ 1640/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClO}$ (216.7) Ber. C 72.05 H 4.19 Gef. C 72.13 H 4.27

2-Hydroxymethyl-5-[octatriin-(2.4.6)-yl]-furan (**19**): Die Bestrahlung von **16** (s. o.) unter Zusatz von 2 n NaOH ergab nach DC (Äther/Petroläther 1:3) in 40proz. Ausb. **19**.

IR: $-\text{OH}$ 3650; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2218/cm.

MS: M^+ 198.068 (95) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 198.068); $-\text{OH}$ 181 (13); $-\text{CH}_2\text{OH}$ 167 (40); 167 - CO 139 (100).