

Polyacetylenverbindungen, 235¹⁾

Synthese des Dithienylacetylens aus *Tagetes erecta* L.

Ferdinand Bohlmann* und Jean Kocur

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 11. Dezember 1974

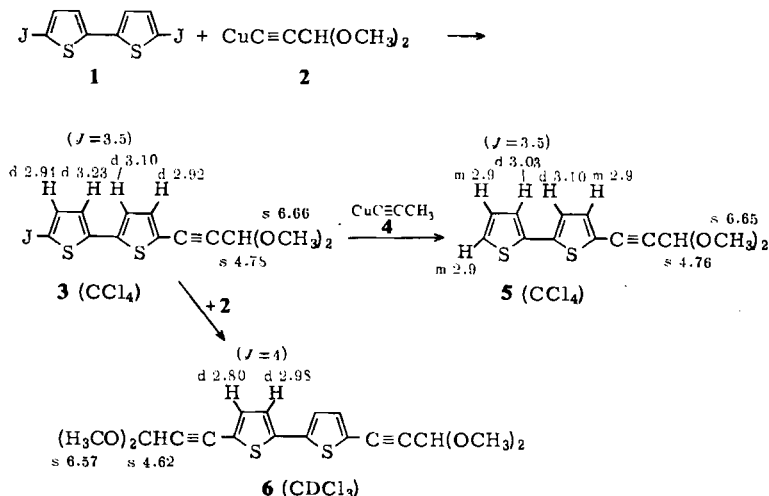
Die Konstitution des aus den Blüten von *Tagetes erecta* L. isolierten Dithienylderivats 13 wird durch Synthese bestätigt.

Polyacetylenic Compounds, 235¹⁾

Synthesis of the Dithienylacetylene from *Tagetes erecta* L.

The structure of a dithiophene derivative 13 isolated from the flowers of *Tagetes erecta* L. has been confirmed by synthesis.

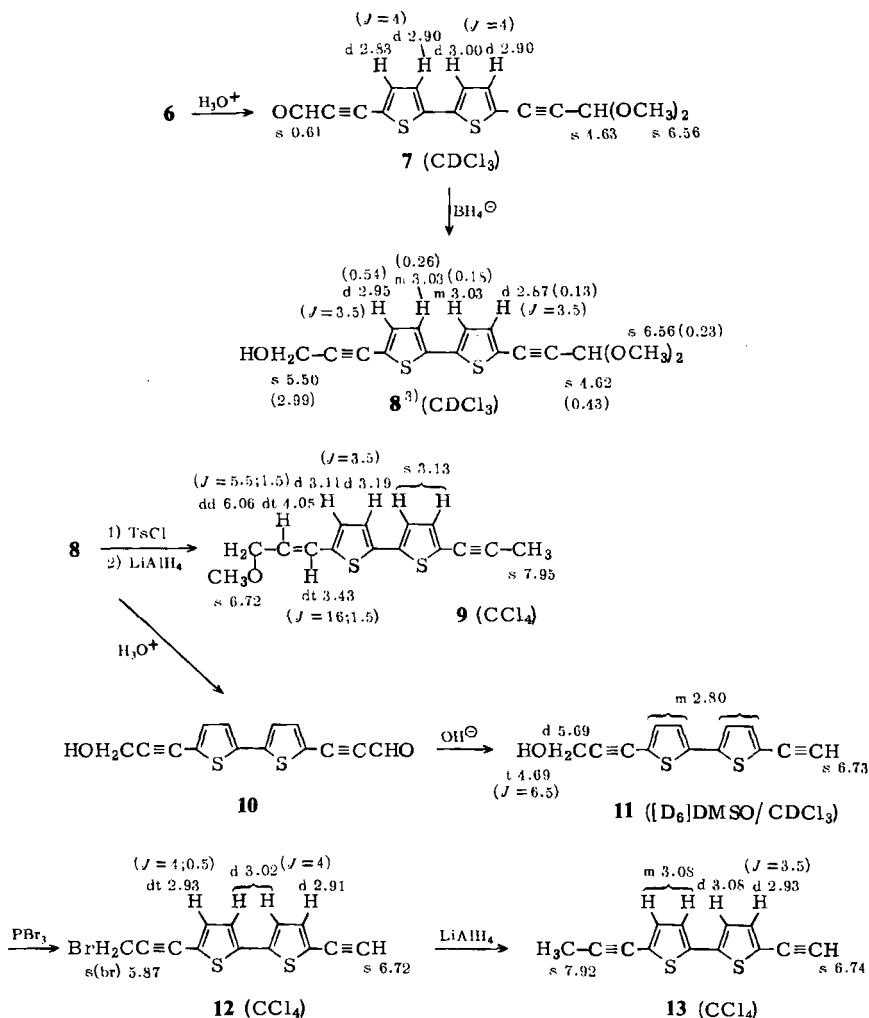
Vor längerer Zeit haben wir über die Isolierung des Dithiophen-Derivats 13 aus dem Blütenmehl von *Tagetes erecta* L. berichtet²⁾. Die Synthese dieser Verbindung gelingt, ausgehend von 5,5'-Dijod-2,2'-bithienyl (1), das zunächst durch Umsetzung mit dem Kupfersalz des Propargylaldehydacetals 2 in das Acetal 3 übergeführt wird. Beim Versuch, 3 mit dem Kupfersalz des Propins 4 umzusetzen, erhält man das enthalogenierte Acetal 5. Es mußte daher ein anderer Weg eingeschlagen werden, um die Propin-Seitenkette aufzubauen. 1 liefert mit einem Überschuß an 2 das Diacetal 6.



¹⁾ 234. Mitteil.: R. Zeisberg und F. Bohlmann, Chem. Ber. 108, 1040 (1975).

²⁾ F. Bohlmann, M. Grenz, M. Wotschokowsky und E. Berger, Chem. Ber. 100, 2518 (1967).

Durch partielle Hydrolyse erhält man den Aldehyd **7**, der ohne weitere Reinigung in den Alkohol **8** übergeführt wird. Um die CH_2OH -Gruppe in eine Methylgruppe überzuführen, haben wir zunächst versucht, das entsprechende Tosylat mit Alanat zu reduzieren. Dabei erhält man jedoch den Methylläther **9**. Wir haben daher **8** zunächst durch saure Hydrolyse und anschließende alkalische Spaltung der Propargylaldehyd-Gruppierung in das Carbinol **10** übergeführt. Dieses liefert mit Phosphortribromid das Bromid **12**, das mit Lithiumalanat das gewünschte Dithiophenderivat **13** ergibt, in allen spektroskopischen Eigenschaften befriedigend mit denen des damals nicht ganz rein isolierten Naturstoffs übereinstimmend, wobei nach den vorliegenden Ergebnissen die Signale der Thiophenwasserstoffe z. T. neu zugeordnet wurden.



³⁾ In Klammern Verschiebung nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (Verh. Substanz zu $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 1 : 2).

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

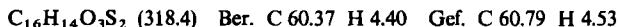
Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, Äther. IR: Beckman IR 9, CCl₄. NMR: Varian HA 100, τ-Werte, TMS als innerer Standard. MS: Varian-MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direkteinlaß, 70 eV. Säulenchromatographie (SC): Al₂O₃ (Akt.-St. II). Dünnschichtchromatographie (DC): SiO₂ PF 254, Äther/Petroläther (30–60°C) (Ä/PÄ)-Gemische als Laufmittel.

5-(3,3-Dimethoxy-1-propinyl)-5'-(3-hydroxy-1-propinyl)-2,2'-bithienyl (8): 10 g 5,5'-Dijod-2,2'-bithienyl (1) in 240 ml absol. Pyridin erwärmte man unter N₂ 7 h mit 11.7 g 2 auf 105°C. Nach dem Erkalten nahm man in Äther auf, wusch neutral und reinigte den Eindampfrückstand durch SC. Mit Ä/PÄ (1 : 5) erhielt man in 68 proz. Ausb. 6, gelbe Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 92°C. – UV: λ_{max} = 350, 344, 252, 220 nm. – IR: C≡C 2220 cm⁻¹.

2.6 g 6 in 40 ml THF rührte man 2½ h mit 20 ml 4 N H₂SO₄ bei 25°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf, wusch neutral und reinigte einen Teil des Eindampfrückstandes durch SC an SiO₂. Mit Ä/PÄ (1 : 2) eluierte man 7, gelbliches Öl. – IR: C≡C 2170; CHO 1655 cm⁻¹.

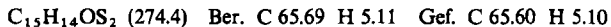
Die Hauptmenge des rohen Aldehyds 7 rührte man in 80 ml Äthanol 2 h bei 50°C mit 250 mg NaBH₄. Nach Einengen i. Vak. nahm man in Äther auf, wusch mit verd. Säure und reinigte den Eindampfrückstand durch SC (Ä/PÄ 1 : 3). Man erhielt in 48 proz. Ausb. 8, gelbe Kristalle aus Äther, Schmp. 74°C. – UV: λ_{max} = 360, 350, 255, 220 nm (ε = 33800, 32500, 9450, 14450). – IR: OH 3620; C≡C 2230 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e 318.0382 (ber. für C₁₆H₁₄O₃S₂ 318.0384).



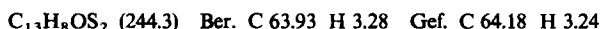
Darstellung und Umsetzung von 5-(3,3-Dimethoxy-1-propinyl)-5'-jod-2,2'-bithienyl (3): Analog wie bei 6 erhielt man aus 4.5 g 1 und 2.2 g 2 nach SC (Ä/PÄ 1 : 5) 1.22 g 3, gelbe Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 68°C. – UV: λ_{max} = 346, 340, 249, 210 nm (ε = 27200, 27000, 7700, 13100). – IR: C–C– 2220 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e 389.925 (ber. für C₁₃H₁₁JO₂S₂ 389.924).

1.2 g 3 in 40 ml absol. Pyridin erwärmte man 7 h mit 620 mg des Kupfersalzes von Propin (4) unter N₂ auf 105°C. Nach Aufarbeitung wie oben erhielt man in 52 proz. Ausb. 5, gelbe Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 137°C. – UV: λ_{max} = 334, 328, 239, 208 nm. – IR: C≡C 2220 cm⁻¹.

5-(3-Methoxy-1-propinyl)-5'-(1-propinyl)-2,2'-bithienyl (9): 340 mg 8 und 490 mg p-Toluolsulfochlorid in 20 ml absol. Äther versetzte man bei 0°C portionsweise mit 450 mg gepulvertem KOH. Nach 3 h Rühren bei 25°C filtrierte man über Seesand und reduzierte den Eindampfrückstand ohne weitere Reinigung mit 330 mg LiAlH₄ in 20 ml absol. Äther. Nach 30 min Kochen reinigte man das Reaktionsprodukt durch DC (Ä/PÄ 1 : 4) und erhielt in 30 proz. Ausb. 9, gelbe Kristalle aus PÄ, Schmp. 49°C. – UV: λ_{max} = 364, 355, 259, 221, 205 nm (ε = 30400, 28900, 7900, 12100, 15000). – IR: trans-C=C 1655, 955; C–O–R 1120 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e 274.050 (ber. für C₁₅H₁₄OS₂ 274.049).



5-Äthynyl-5'-(3-hydroxy-1-propinyl)-2,2'-bithienyl (11): 1.7 g 8 in 30 ml THF rührte man 8 h mit 17 ml 4 N H₂SO₄ bei 25°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf, wusch neutral und löste den Eindampfrückstand in 30 ml Methanol. Anschließend rührte man 15 min bei 55°C mit 18 ml 2 N NaOH. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch SC (Ä/PÄ 1 : 3) und erhielt in 42 proz. Ausb. 11, gelbe Kristalle, Schmp. 129°C. – UV: λ_{max} = 354, 345, 255, 220 nm (ε = 27300, 26000, 6300, 8900). – IR (KBr): OH 3380; C≡CH 3280; C≡C 2110, 2090 cm⁻¹.



5-Äthynyl-5'-(1-propinyl)-2,2'-bithienyl (13): 410 mg 11 in 6 ml absol. Äther/THF (1 : 2) versetzte man bei -40°C mit 0.2 ml absol. Pyridin und 0.057 ml Phosphortribromid. Man ließ unter Rühren langsam auf Raumtemp. kommen und zersetzte nach 5 h mit Wasser. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch SC (PÄ) und erhielt in 26proz. Ausb. 12, gelbe Kristalle aus PÄ, die rasch dunkel wurden. — IR: $\text{C}\equiv\text{CH}$ 3310; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2230; 2110 cm^{-1} . — MS: M^+ *m/e* 307.916 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrS}_2$ 307.915).

134 mg 12 in 5 ml absol. Äther rührte man 14 h mit 15 mg LiAlH_4 . Nach Zugabe von weiterem LiAlH_4 erwärmte man 2 h zum Sieden und zersetzte anschließend mit verd. Schwefelsäure. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch DC (PÄ) und erhielt 21 mg 13, gelbe Kristalle aus PÄ, Schmp. 75°C . — UV: λ_{max} = 353, 347, 254, 207 nm (ϵ = 25000, 24000, 6500, 11200). — IR: $\text{C}\equiv\text{CH}$ 3320; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2120 cm^{-1} . — MS: M^+ *m/e* 228.007 (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}_2$ 228.007).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}_2$ (228.3) Ber. C 68.42 H 3.51 Gef. C 68.32 H 3.69

[496/74]