

SYNTHESEN EINIGER NATÜRLICH VORKOMMENDER
ACETYLENVERBINDUNGEN

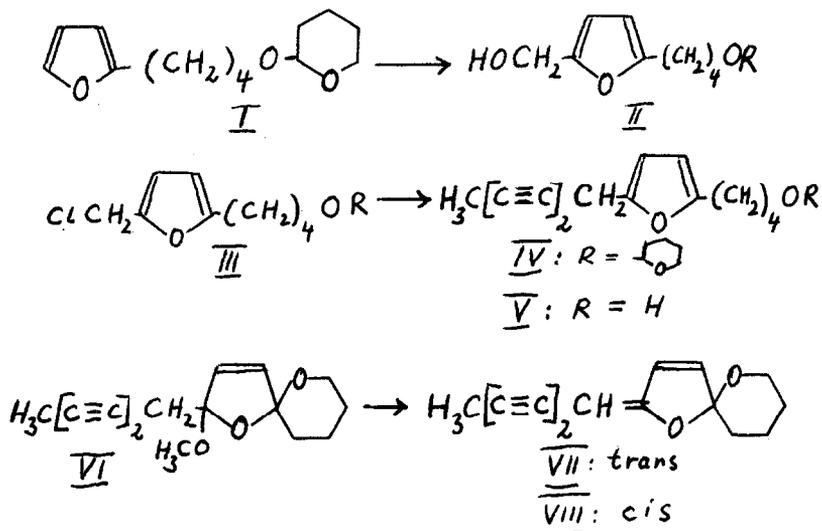
F. Bohlmann, B. Diedrich, W. Gordon, L. Fanghänel und J. Schneider
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Received 17 March 1965)

Aus verschiedenen Vertretern des Tribus Anthemideae haben wir die beiden cis-trans-Isomeren VII und VIII isoliert¹⁾. Die Synthesen dieser Spiroketale haben wir in Analogie zur Darstellung der entsprechenden Fünfringverbindungen durchgeführt²⁾. Der Tetrahydropyranyläther I²⁾ ergibt nach Metallierung mit Lithiumbutyl mit Formaldehyd das Carbinol II, das nach Überführung in das Chlorid III mit Pentadiinylmagnesiumbromid das Acetal IV liefert. Nach Hydrolyse zum Alkohol V wird in Methanol bromiert und man erhält nach protonenkatalysierter Methanolabspaltung die beiden cis-trans-isomeren Enoläther VII und VIII, die chromatographisch getrennt werden. Die bei 92° schmelzende racemische trans-Verbindung (VII) sowie die nicht kristallin erhaltene cis-Verbindung sind im IR- und UV-Spektrum, sowie dünnschichtchromatographisch nicht von den Naturstoffen zu unterscheiden.

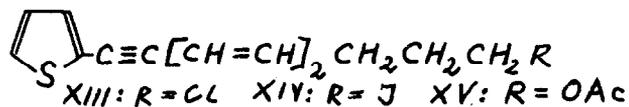
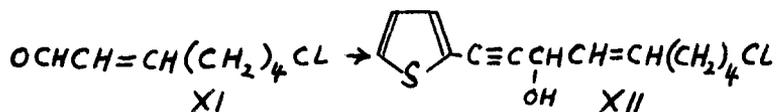
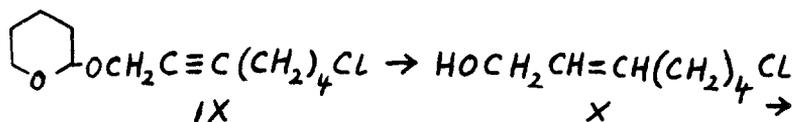
¹⁾F. Bohlmann, P. Herbst, C. Arndt, H. Schönowsky und H. Gleinig, Chem. Ber. 94, 3193 (1961); F. Bohlmann, P. Herbst und I. Dohrmann, Chem. Ber. 96, 226 (1963).

²⁾F. Bohlmann, H. Jastrow, G. Ertingshausen und D. Kramer, Chem. Ber. 97, 801 (1964).

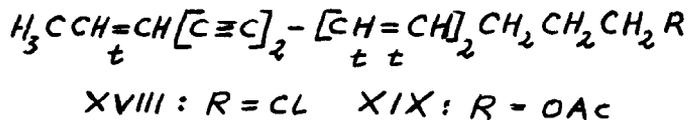
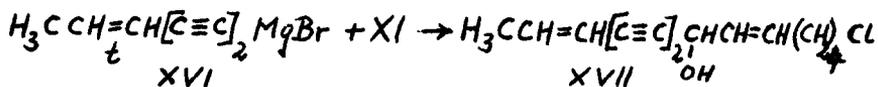


Das aus *Xeranthemum*-Arten isolierte Thiophenderivat XV³⁾ lässt sich synthetisch auf folgendem Wege gewinnen. Die Umsetzung von 1-Brom-4-chlorbutan mit dem Lithiumsalz des Propin-(2)-yl-(1)-tetrahydropyranyl-(2)-äthers in flüssigem Ammoniak ergibt das Acetal IX. Nach Hydrolyse, partieller Hydrierung und Mangandioxyd-Oxydation erhält man den Aldehyd XI. Die Umsetzung der Grignardverbindung des Äthynylthiophens mit XI liefert das Carbinol XII, das nach Wasserabspaltung mit p-Toluolsulfonsäure das Chlorid XIII ergibt. Dieses wird mit Natriumjodid in das Jodid umgewandelt, das mit Silberacetat in Eisessig zum Acetat XV führt, das mit dem Naturstoff völlig identisch ist.

³⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. 97, 2125 (1964).

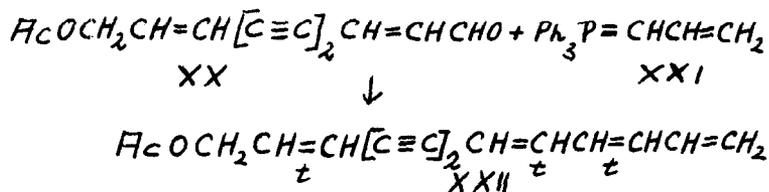


Analog erhält man aus XI mit der Grignardverbindung aus Hepten-(2)-diin-(4, 6) über die entsprechenden Zwischenstufen das Acetat XIX, das aus verschiedenen Vertretern des Tribus Anthemideae sowie aus Dahlia-Arten isoliert wurde⁴). Das synthetische Acetat ist völlig identisch mit dem Naturstoff.

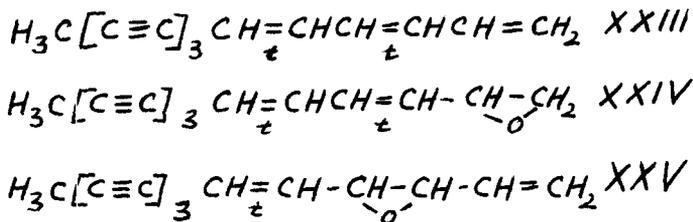


⁴ F. Bohlmann und K. -M. Kleine, Chem. Ber. 98, 872 (1965).

Ein weiteres Polyinacetat, das aus verschiedenen Bidens-Arten isoliert wurde⁵⁾, haben wir ebenfalls in seiner Struktur durch Synthese sichergestellt. Ausgehend von Acetoxy-matricarinal (XX) erhält man durch Wittig-Reaktion mit dem Ylen XXI das Acetat XXII, das in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff übereinstimmt.



Schliesslich haben wir noch das sog. Ponticaepoxyd, das im Tribus Anthemideae sehr häufig zu finden ist⁶⁾, synthetisch dargestellt. Ausgehend vom Triinrien XXIII erhält man durch Epoxydierung mit Monoperphthalsäure neben dem isomeren Epoxyd XXIV vom Schmp. 108,5° das racemische Epoxyd XXV, vom Schmp. 52°, dessen IR- und UV-Spektren identisch sind mit denen des Naturstoffs.



⁵⁾ F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 97, 1193 (1964).

⁶⁾ F. Bohlmann, C. Arndt und H. Bornowski, Chem. Ber. 93, 1937 (1960).