

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

106. Jahrg. Nr. 9

S. 2755—3100

Polyacetylenverbindungen, 218<sup>1)</sup>

## Synthese von Thiophenacetylenen aus *Berkheya*-Arten

*Ferdinand Bohlmann*\*, *Christa Zdero* und *Hans Kapteyn*

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

Eingegangen am 13. April 1973

Durch Synthese wurden die Konstitutionen von vier in der Natur vorkommenden Thiophenen (**4**, **5**, **6** und **8**) gesichert.

**Polyacetylenic Compounds, 218<sup>1)</sup>**

**Synthesis of Thiophene Acetylenes from *Berkheya* Species**

The structures of four naturally occurring thiophenes (**4**, **5**, **6** and **8**) have been established by synthesis.

Aus verschiedenen *Berkheya*-Arten haben wir mehrere Thiophenderivate isoliert, die sich durch eine ungewöhnliche Anordnung der Ringe auszeichnen<sup>2)</sup>. Obwohl die Konstitutionen **4**, **5**, **6** und **8** eindeutig geklärt werden konnten, schien eine Synthese derartiger Systeme wünschenswert.

Das Carbinol **4** läßt sich ausgehend vom Kupfersalz des 2-Äthynylthiophens (**2**) nach der Methode von *Stephens* und *Castro*<sup>3)</sup> durch Umsetzung mit der Jodverbindung **1**<sup>4)</sup> darstellen.

Der erhaltene Tetrahydropyranyläther **3** liefert nach saurer Hydrolyse das kristallisiert erhaltene Carbinol **4**, dessen spektroskopische Daten mit denen des Naturstoffs übereinstimmen:

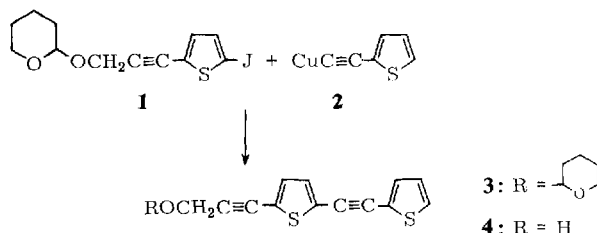
<sup>1)</sup> 217. Mitteil.: *F. Bohlmann* und *C. Zdero*, Chem. Ber. **106**, 2745 (1973).

<sup>2)</sup> *F. Bohlmann* und *C. Zdero*, Chem. Ber. **105**, 1245 (1972).

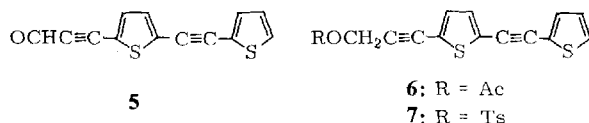
<sup>3)</sup> *R. D. Stephens* und *C. E. Castro*, J. Org. Chem. **28**, 3313 (1963).

<sup>4)</sup> *F. Bohlmann*, *P. Blaskiewicz* und *E. Bresinsky*, Chem. Ber. **101**, 4163 (1968).

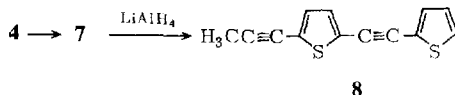
Chem. Ber. **106**, 2755—2757 (1973)



Die Mangandioxid-Oxidation von **4** ergibt den Aldehyd **5**, der ebenso wie das durch Acetylierung von **4** erhaltene Acetat **6** mit den entsprechenden Naturstoffen übereinstimmt.



Den Hauptinhaltsstoff, das Thiophenderivat **8**, erhält man durch Alanat-Reduktion des Tosylats **7** von **4**:



Damit sind alle Naturstoffe dieses Typs in ihrer Struktur auch durch Synthese bestätigt.

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

## Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Varian HA 100 aufgenommen. Für die Chromatographie verwandte man  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC)  $\text{SiO}_2$  PF 254. Als Elutionsmittel dienten Äther/Petroläther (40–60°C) (=Ä/PÄ)-Gemische.

2-[3-Hydroxy-1-propinyl]-5-[2-thienyläthynyl]thiophen (**4**): 15 g  $1^{4)}$  und 8 g **2** erwärmte man in 200 ml absol. Pyridin 7 h zum Sieden (unter  $\text{N}_2$ ). Nach Zugabe von Wasser wurde ausgeäthert, neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand, gelöst in Ä/PÄ 1:10, filtrierte man über  $\text{SiO}_2$  und erwärmte den Eindampfrückstand in 50 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 20 ml Dioxan mit 10 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 min auf 60°C. Nach Eingießen in Wasser nahm man in Äther auf und reinigte den Eindampfrückstand durch Chromatographie. Mit Ä/PÄ 1:1 eluierte man **4**, gelbliche Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 90.5°C, Ausb. 3.1 g.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  = 358.5, (352), (342), 335, (330), (321) nm ( $\epsilon$  = 21800, 21900, 26900, 31000, 29200, 27400). — IR: OH 3610; C=C 2230; Thiophen 1050, 860  $\text{cm}^{-1}$ . — NMR: Thiophen-H  $\tau$  m 2.6–3.1 (5);  $\text{CH}_2\text{OH}$  s 5.49 (2).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}_2$  (244.3) Ber. C 63.91 H 3.30 Gef. C 63.65 H 3.24

2-[3-Oxo-1-propinyl]-5-[2-thienyläthiny]thiophen (**5**): 100 mg **4** in 10 ml Äther rührte man 1 h mit 1 g MnO<sub>2</sub>. Nach Abfiltrieren des MnO<sub>2</sub> reinigte man den Eindampfrückstand durch DC (Ä/PÄ 1:3). Aus PÄ erhielt man gelbe Kristalle, Schmp. 71°C, keine Schmp.-Depression mit dem Naturstoff. Ausb. 65% (**5**).

UV:  $\lambda_{\max}$  = 384.5, 359 nm ( $\epsilon$  = 21 700, 27 700). — IR: CHO 2740, 1685; C $\equiv$ C 2915 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>OS<sub>2</sub> (242.3) Ber. C 64.42 H 2.49 Gef. C 64.05 H 2.54

2-[3-Acetoxy-1-propinyl]-5-[2-thienyläthiny]thiophen (**6**): 50 mg **4** erwärmte man in 3 ml Acetanhydrid 1 h auf 70°C. Nach Abdampfen des Anhydrids reinigte man durch DC (Ä/PÄ 1:3) und erhielt in 80proz. Ausb. **6** als farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  = 358, (352), (342), 335, (330), (321) nm ( $\epsilon$  = 21 600, 21 700, 26 800, 31 000, 29 300, 27 500). — IR: OAc 1750, 1240; C $\equiv$ C 2250 cm<sup>-1</sup>. — NMR: Thiophen-H  $\tau$  m 2.6 bis 3.1 (**5**); CH<sub>2</sub>OAc s 5.17 (**2**); s 7.96 (**3**).

2-[1-Propinyl]-5-[2-thienyläthiny]thiophen (**8**): 100 mg **4** und 150 mg *p*-Toluolsulfochlorid in 10 ml absol. Äther versetzte man unter Rühren bei 0°C mit 100 mg gepulvertem KOH. Nach 3 stdg. Rühren bei 25°C wurde über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert und ohne weitere Reinigung mit 100 mg LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Man erwärmte 30 min zum Sieden, zersetzte mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (PÄ). Man erhielt in 40proz. Ausb. **8** als farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  = 358, (352), (342), 335, (330), (321) nm ( $\epsilon$  = 21 500, 21 600, 26 700, 30 800, 29 200, 27 400). — NMR- und IR- Spektren übereinstimmend mit denen des Naturstoffs.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (228.2) Ber. C 68.42 H 3.54 Gef. C 68.19 H 3.78

[140/73]