

# 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-Äthinyltiophens (**2**) nach der Methode von *Stephens* und *Castro*<sup>3)</sup> durch Umsetzung mit der Jodverbindung **1**<sup>4)</sup> darstellen.

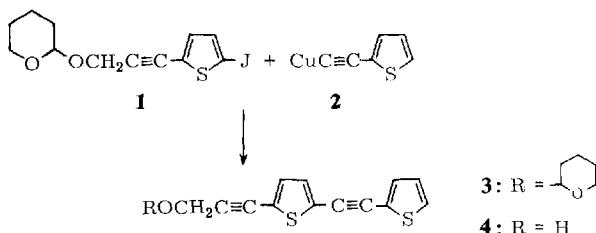
Der erhaltene Tetrahydropyranyläther **3** liefert nach saurer Hydrolyse das kristallisiert erhaltene Carbinol **4**, dessen spektroskopische Daten mit denen des Naturstoffs übereinstimmen:

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

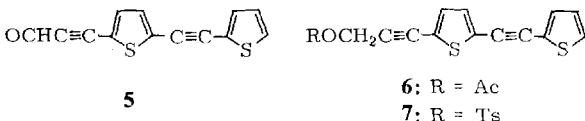
<sup>2)</sup> *F. Bohlmann und C. Zdero*, Chem. Ber. **105**, 1245 (1972).

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

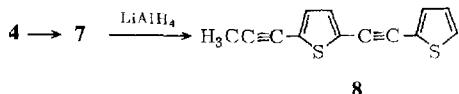
<sup>4)</sup> *F. Bohlmann, P. Blaskiewicz und E. Bresinsky*, Chem. Ber. **101**, 4163 (1968).



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 ( $40-60^\circ\text{C}$ ) (=Ä/PÄ)-Gemische.

**2-[3-Hydroxy-1-propinyl]-5-[2-thienyl]thiophen (4):** 15 g **1**<sup>4)</sup> und 8 g **2** erwärmt 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 erwärmt 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  $60^\circ\text{C}$ . 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.  $90.5^\circ\text{C}$ , 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-thienyläthinyl]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:  $\lambda_{\text{max}} = 384.5, 359 \text{ nm} (\varepsilon = 21700, 27700)$ . — IR: CHO 2740, 1685; C≡C 2915 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>8</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-thienyläthinyl]thiophen (6):* 50 mg **4** erwärme 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:  $\lambda_{\text{max}} = 358, (352), (342), 335, (330), (321) \text{ nm} (\varepsilon = 21600, 21700, 26800, 31000, 29300, 27500)$ . — IR: OAc 1750, 1240; C≡C 2250 cm<sup>-1</sup>. — NMR: Thiophen-H τ 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-thienyläthinyl]thiophen (8):* 100 mg **4** und 150 mg *p*-Toluolsulfochlorid in 10 ml absol. Äther versetze 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 erwärme 30 min zum Sieden, zersetze mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (PÄ). Man erhielt in 40proz. Ausb. **8** als farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\text{max}} = 358, (352), (342), 335, (330), (321) \text{ nm} (\varepsilon = 21500, 21600, 26700, 30800, 29200, 27400)$ . — 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]