

wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Natriumacetat auf  $p_{\text{H}}$  3 gebracht. Ausb. 82.5 mg rohe Carbonsäure. Da die Verbindung papierchromatographisch noch nicht rein war, sie enthielt u. a. noch eine geringe Menge der isomeren 7-Carbonsäure, wurden 18 mg mit Äthanol-Wasser 2 n Ammoniak auf Schleicher & Schüll-Papierkartons aufsteigend chromatographiert. Die blau fluoreszierenden Zonen wurden mit 1 n Ammoniak eluiert und die Eluate auf 10 ccm eingeeengt. Nach dem Ausfällen bei  $p_{\text{H}}$  3 lagen 10.32 mg 4-Hydroxy-2-amino-pteridin-6-carbonsäure vor. Aktivität 950000 Imp./Min./mMol im Methanflußzähler bei „unendlich dünner“ Schicht.

Abbau der 4-Hydroxy-2-amino-pteridin-6-carbonsäure-[7.9. $^{14}\text{C}$ ] zu 4-Hydroxy-2-amino-pteridin-[7. $^{14}\text{C}$ ] und  $^{14}\text{CO}_2$ : Zur Decarboxylierung wurden die erhaltenen 10.32 mg radioaktiver Carbonsäure mit 10.49 mg der gleichen nichtradioaktiven Verbindung innig gemischt und in einer Atmosphäre von Reinststickstoff 5 Std. auf 280° erhitzt (Natriumnitrat-Kaliumnitrat-Bad). Durch einen schwachen Stickstoffstrom wurde das abgespaltene  $\text{CO}_2$  in  $\text{CO}_2$ -freie Natronlauge getrieben und in üblicher Weise mit ammoniumchloridhaltiger Bariumchloridlösung als Bariumcarbonat gefällt. Ausb. an  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$  12.4 mg (65% d. Th.). Aktivität 322000 Imp./Min./mMol in „unendlich dünner“ Schicht (Methanflußzähler) unter Einberechnung der bei der Decarboxylierung vorgenommenen Verdünnung. Für das 4-Hydroxy-2-amino-pteridin-[7. $^{14}\text{C}$ ] berechnet sich somit eine Aktivität von 950000 - 322000 = 628000 Imp./Min./mMol = 66% der 4-Hydroxy-2-amino-pteridin-6-carbonsäure-[7.9. $^{14}\text{C}$ ].

Ferner wurden 10 mg des Decarboxylierungsrückstandes, der aus nicht decarboxylierter Carbonsäure und 4-Hydroxy-2-amino-pteridin-[7. $^{14}\text{C}$ ] bestand, zur Trennung der beiden Verbindungen in 3 ccm 2 n Ammoniak gelöst, davon 0.32 ccm auf einen Bogen Whatman-Papier Nr. 1 aufgebracht und mit Äthanol-Wasser-2 n Ammoniak chromatographiert. Die beiden, im UV-Licht fluoreszierenden Zonen wurden ausgeschnitten, worauf die Verbindungen mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch auf einen kleinen Bereich zusammengezogen wurden. Die Flecken wurden ausgeschnitten und mit 2 n Ammoniak eluiert. Die beiden Eluate wurden auf je einem kleinen Schälchen eingedunstet, auf der Mikrowaage gewogen und die Aktivität gemessen. Danach hat das 4-Hydroxy-2-amino-pteridin-[7. $^{14}\text{C}$ ] 61% der Aktivität der 4-Hydroxy-2-amino-pteridin-6-carbonsäure-[7.9. $^{14}\text{C}$ ].

#### 4. Ferdinand Bohlmann und Eberhard Inhoffen: Polyacetylenverbindungen, XV. Mitteil.<sup>1)</sup>: Synthese des „all-trans“-Isomeren einer aus *Carlina vulgaris* isolierten Polyacetylenverbindung

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]  
(Eingegangen am 11. Oktober 1955)

Es wird die Synthese des „all-trans“-Tridecen-1-(4,8,8)-trien-(2,10,12)-ol-(1)-acetats (I) beschrieben. Dem von J. S. Sörensen und N. A. Sörensen<sup>2)</sup> aus *Carlina vulgaris* isolierten Ester kommt die Struktur eines 10-cis-Isomeren zu.

J. S. Sörensen und N. A. Sörensen<sup>3)</sup> isolierten aus *Carlina vulgaris* - der Stengelbehrwurz - eine sehr instabile Polyacetylenverbindung, der sie die Struktur I zuordneten.



Da ein derartiges chromophores System noch nicht dargestellt war, schien es reizvoll, diesen Ester zu synthetisieren.

<sup>1)</sup> XIV. Mitteil.: F. Bohlmann u. H. Sinn, Chem. Ber. 88, 1869 (1955).

<sup>2)</sup> Acta chem. scand. 8, 1783 (1954).

Für den Aufbau dieser  $C_{13}$ -Triin-trien-Kette kommen schematisch die beiden Wege  $C_4 + C_9$  oder  $C_6 + C_7$  in Betracht. Für das erste Schema mußte die Triacetylenverbindung V dargestellt werden, die dann mit Crotonaldehyd kondensiert nach anschließender Wasserabspaltung den gesuchten Ester I ergeben sollte.

Durch Umsetzung des Mono-Lithiumsalzes von Triacetylen (II) mit Acrolein in flüssigem Ammoniak konnte das empfindliche Carbinol III erhalten werden, das unter Allylumlagerung mit Phosphortribromid das Bromid IV liefert. Dieses lässt sich mit Kaliumacetat in Eisessig in das sehr instabile Acetat V

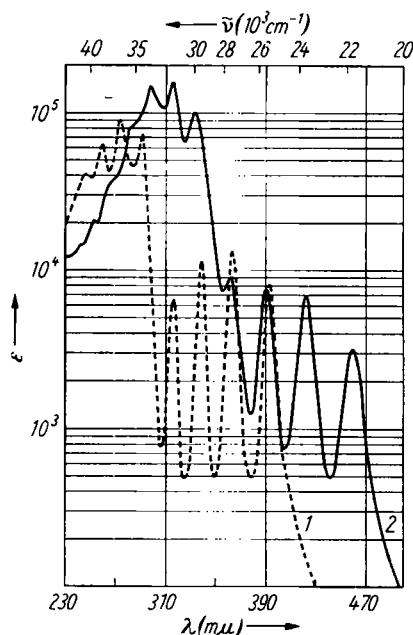
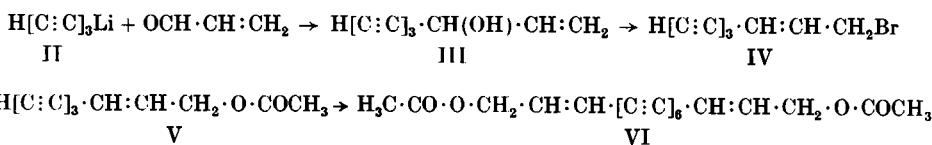


Abbildung 1. UV-Spektren des Tetrain-dien-diacetats XII (Kurve 1) und des Hexain-dien-diacetats VI (Kurve 2) in Methanol

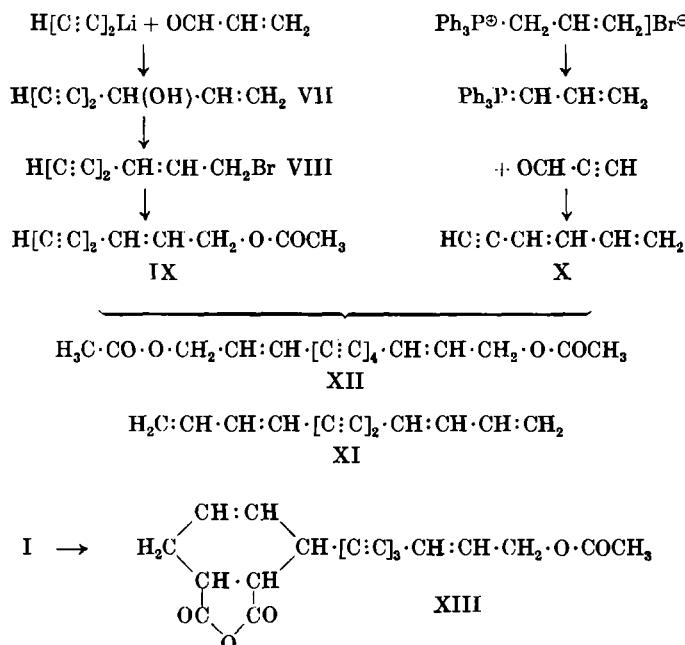
überführen. Das UV-Spektrum zeigt die zu erwartenden Maxima eines Triinens<sup>3)</sup>. Zur Sicherung der Konstitution wurde das Acetat V oxydativ zum Diacetat-VI dimerisiert. Dieses in gelben Kristallen erhaltene Hexain-dien zeigt ein UV-Spektrum, das sich gut an diejenigen von Tetrain- und Pentain-dienen<sup>4)</sup> anschließt (vergl. Abbild. 1).



<sup>3)</sup> F. Bohlmann, H.-J. Mannhardt u. H.-G. Viehe, Chem. Ber. 88, 361 [1955].

<sup>4)</sup> F. Bohlmann, Angew. Chem. 67, 390 [1955].

Für die geplanten weiteren Umsetzungen war der Ester V zu instabil. Es wurde daher nach dem zweiten Schema der Aufbau über die gemischte oxydative Dimerisierung einer C<sub>6</sub>- und C<sub>7</sub>-Acetylenverbindung beschritten. Das C<sub>7</sub>-Acetat (IX) konnte in Analogie zur Darstellung des Triin-acetats V aus dem Mono-Lithiumsalz des Diacetylyens und Acrolein über das Carbinol VII und das Bromid VIII erhalten werden. Es zeigt das typische UV-Spektrum eines Diin-ens.



Die zweite Komponente, das Hexadien-(3,5)-in-(1) (X), das als Nebenprodukt bei der Darstellung von Vinylacetylen auftritt<sup>5</sup>), erhält man durch Wittig-Reaktion<sup>6</sup>) des Ylids aus Triphenyl-allyl-phosphoniumbromid mit Propargyl-aldehyd. Die Isolierung dieses flüchtigen Kohlenwasserstoffs gelingt am besten über das Kupfersalz, das mit Natriumcyanid wieder gespalten werden kann. Die oxydative Dimerisierung von IX und X liefert neben dem Kohlenwasserstoff XI und dem kristallinen Tetrain-dien-diacetat XII das gesuchte Triin-trien-acetat I. Das Diacetat XII zeigt das für Tetrain-diene charakteristische UV-Spektrum<sup>4</sup>) (vergl. Abbild. 1), während beim Kohlenwasserstoff XI, bedingt durch das Fehlen der endständigen Substituenten, die Maxima etwa 5 m $\mu$  kurzwelliger liegen als bei bekannten Vertretern dieses chromophoren Systems<sup>4</sup>). Das Acetat I konnte nach sorgfältiger chromatographischer Reinigung kristallin erhalten werden. Es zeigt praktisch das gleiche charakteristische UV-Spektrum wie der Naturstoff<sup>2</sup>) (vergl. Abbild. 2); sogar die kleinen

<sup>5</sup>) K. Georgieff, W. Cave u. K. Blaikie, J. Amer. chem. Soc. 76, 5494 [1954].

<sup>6</sup>) G. Wittig u. V. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 [1954].

Zwischenmaxima sind vorhanden. Mit Maleinsäure-anhydrid erhält man ein bei  $113^\circ$  schmelzendes Addukt (XIII) mit dem typischen UV-Spektrum der Triin-ene (Abbildung. 2). Die Maxima stimmen mit den von J. S. Sörensen und N. A. Sörensen<sup>2)</sup> angegebenen sehr gut überein. Auch die IR-Spektren des synthetischen und des natürlichen Acetats sind sehr ähnlich.

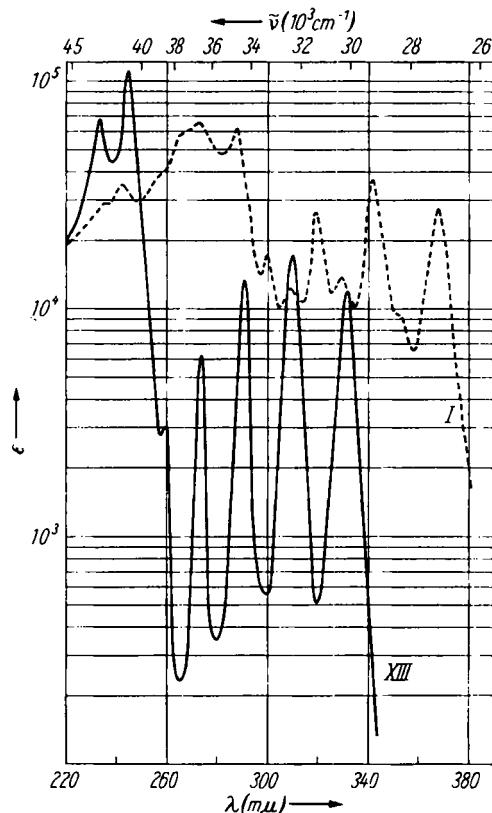
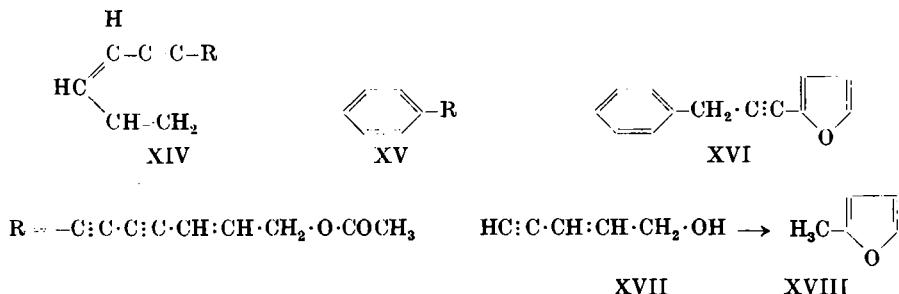


Abbildung. 2. UV-Spektren des Triin-trien acetats I und seines Maleinsäure-anhydrid-Addukts (XIII) in Petroläther (XIII mit wenig Äther)

Im Syntheseprodukt fehlt allerdings die Bande bei  $750 \text{ cm}^{-1}$ , die sicher einer *cis*-Doppelbindung zuzuordnen ist. Außerdem schmilzt der Naturstoff bei  $-15^\circ$ , das synthet. Acetat bei  $31^\circ$ . Hinzu kommt die Beobachtung von J. S. Sörensen und N. A. Sörensen<sup>2)</sup>, daß man erst nach Bestrahlung ein Addukt mit Maleinsäure-anhydrid bekommt. Es ist daher anzunehmen, daß im Naturstoff ein *cis-trans*-Dien vorliegt, das also die 10.11-Doppelbindung *cis*-Struktur besitzt. Demnach ist der Ester aus *Carlina vulgaris* ein 10-*cis*-Tridecatriin-(4.6.8)-trien-(2.10.12)-ol-(1)-acetat (XIV).

Diese Feststellung ist beachtenswert, weil dadurch der biogenetische Zusammenhang von XIV mit der entsprechenden Phenylverbindung XV, die aus

verschiedenen *Coreopsis*-Arten isoliert wurde<sup>7</sup>), noch deutlicher wird. Auch das schon lange bekannte sog. Carlinaoxyd (XVI) aus *Carlina acaulis* – der stengellosen Eberwurz – ist offenbar nahe verwandt mit diesen beiden Acetaten<sup>7</sup>). Der Übergang des Restes R der Verbindungen XIV oder XV in ein Furanderivat ist denkbar; er wurde bereits in dem einfachen Reaktionsbeispiel XVII → XVIII verwirklicht<sup>8</sup>).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung dieser Arbeit ergebenst gedankt.

#### Beschreibung der Versuche<sup>9</sup>)

Alle Reaktionen wurden unter weitgehendem Ausschluß von Licht und Sauerstoff durchgeführt. Die UV-Spektren wurden im Unicam-Spektrophotometer und die IR-Spektren im Leitz-Gerät gemessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

**Nonatriin-(4.6.8)-en-(2)-ol-(1)-acetat (V):** 0.1 Mol 1,6-Dichlor-hexadiin-(2,4) verwandelte man mit 0.3 Mol Lithiumamid in das Mono-Lithiumsalz des Triacetylen und setzte in flüss. Ammoniak bei  $-70^\circ$  mit 6 g Acrolein in 20 ccm Äther um. Nach 30 Min. zersetzte man mit Ammoniumchlorid, verdampfte das Ammoniak und nahm in Äther auf. Die mit Wasser gewaschene und getrocknete Ätherlösung wurde vorsichtig eingedampft und der Rückstand, in Benzol gelöst, unter Zusatz von 0.1 ccm Pyridin bei  $0^\circ$  mit 4 ccm Phosphortribromid in 10 ccm Benzol umgesetzt. Nach 1 Stde. zersetzte man mit Eis und Hydrogencarbonat und filtrierte die getrocknete Benzollösung über Aluminiumoxyd. Das Eluat engte man vorsichtig bis auf 20 ccm ein, versetzte mit 50 ccm Eisessig und destillierte das restliche Benzol i. Vak. ab. Unter Zusatz von 15 g Kaliumacetat erwärmte man 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad. Nach Eingießen in Wasser wurde mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung neutralgewaschen und i. Vak. eingeengt. Der letzte Rest Äther wurde erst nach Zugabe von Benzol abdestilliert. Die Benzollösung chromatographierte man an saurem Aluminiumoxyd. Mit Petroläther/Benzol 10:1 konnte das Acetat V eluiert werden. Eine Probe der Lösung wurde völlig eingedampft, wobei die Substanz aber explodierte. Das Eluat zeigt Maxima bei 245, 275, 290, 309, 330  $m\mu$  (in Methanol) und gibt ein gelbes Silbersalz.

**Octadeca-hexain-(4.6.8.10.12.14)-dien-(2.16)-diol-(1.18)-diacetat (VI):** Das oben erhaltene Eluat des Acetats V konzentrierte man vorsichtig bis auf 20 ccm und löste in 100 ccm Methanol. Die Lösung wurde mit 10 g Kupfer(I)-chlorid, 30 g Ammoniumchlorid und 1 ccm Salzsäure in 100 ccm Wasser 3 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Das Reaktionsprodukt nahm man in Äther auf und chromatographierte den Ein-

<sup>7</sup>) J. S. Sörensen u. N. A. Sörensen, Acta chem. scand. 8, 1741 [1954].

<sup>8</sup>) I. Heilbron, E. R. H. Jones u. F. Sondheimer, J. chem. Soc. [London] 1947, 1586. <sup>9</sup>) Experimentell mitbearbeitet von Hrn. cand. chem. H. Hanke.

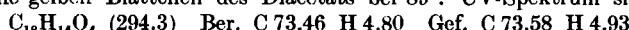
dampfrückstand an Aluminiumoxyd. Das Diacetat konnte mit Benzol eluiert werden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand aus Methanol; gelbe Kristalle, die beim Erwärmen schnell schwarz werden. UV-Spektrum siehe Abbild. 1.

**Heptadiin-(4.6)-en-(2)-ol-(1)-acetat (IX):** 12 g Dichlorbutin wurden in flüss. Ammoniak mit Lithiumamid in das Mono-Lithiumsalz des Diacetylens übergeführt. Anschließend setzte man bei  $-70^\circ$  mit 5.6 g Acrolein in 20 ccm Äther um. Nach 40 Min. wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt, das Ammoniak verdampft und das Carbinol in Äther aufgenommen. Die von feinverteilten Polymerisaten befreite und getrocknete Ätherlösung dampfte man vorsichtig ein und setzte bei  $0^\circ$  in Benzollösung mit 13.5 g Phosphortribromid um. Nach 1 Stde. wurde wie beim Acetat V aufgearbeitet und in Eisessig mit Kaliumacetat umgesetzt. Das mit Äther isolierte Acetat IX konnte durch Chromatographie an Aluminiumoxyd weitgehend gereinigt werden. Mit Benzol/Petroläther 1:10 ließen sich 2.3 g Acetat IX eluieren (berechnet aus der Extinktion bei 279  $\mu$ , die bei Diin-enen bei etwa 10000 liegt<sup>3,4</sup>).

$\lambda_{\text{max}} = 250, 263, 279 \mu$  in Methanol. Die Verbindung gibt ein Silbersalz und verharzt ohne Lösungsmittel sehr schnell.

**Hexadien-(3.5)-in-(1) (X):** 15.2 g Triphenyl-allyl-phosphoniumbromid wurden mit Lithiumbutyl in das Ylid übergeführt<sup>6</sup> und mit 2.14 g Propargylaldehyd in 20 ccm Äther umgesetzt. Nach 2 stdg. Röhren bei  $20^\circ$  wurden die Salze abgesaugt und die Ätherlösung neutralgewaschen. Durch Schütteln mit ammoniakalischer Kupfer(I)-chlorid-Lösung konnte die Acetylenverbindung abgetrennt werden. Das noch feuchte Kupfersalz schüttete man mit Natriumcyanidlösung und destillierte das Hexadien-in mit Wasserdampf über. Die ersten 5 ccm nahm man in Methanol auf und setzte den Kohlenwasserstoff direkt für die weitere Reaktion ein.

**Oxydative Dimerisierung des Acetats IX mit Hexadien-(3.5)-in-(1):** Die oben erhaltene Lösung des Hexadien-ins X wurde zusammen mit der des Acetats IX in 100 ccm Methanol mit 10 g Kupfer(I)-chlorid, 30 g Ammoniumchlorid und 1 ccm Salzsäure in 100 ccm Wasser 3 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Das Reaktionsgemisch isolierte man mit Äther. Die neutralgewaschene und getrocknete Ätherlösung dampfte man i. Vak. ein, wobei das Diacetat XII bereits teilweise auskristallisierte. Man löste in wenig Benzol und füllte das Diacetat mit Petroläther. Nach Umkristallisieren aus Äther schmolzen die gelben Blättchen des Diacetats bei  $89^\circ$ . UV-Spektrum siehe Abbild. 1.



Die Mutterlaugen von der Diacetat-Fällung wurden eingedampft, in wenig Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd (sauer, Woelm, Akt.-Stufe II) chromatographiert. Mit Petroläther konnte der Kohlenwasserstoff XI eluiert werden.

$\text{Sdp}_{0.001} 70^\circ$  (Badtemp., Kugelrohr).

$\lambda_{\text{max}} = 231, 251, 265, 273, 285, 307, 328, 352 \mu$ . Mit Maleinsäure-anhydrid in Benzol konnte ein Di-Addukt erhalten werden. Schnip. 198°. (Aus Tetrahydrofuran/Petroläther).

Mit Petroläther/Benzol 5:1 ließ sich aus der Säule das Acetat I eluieren. Eine kleine Menge des Acetats IX mußte durch Schütteln mit ammoniakalischem Silbernitrat abgetrennt werden. Nach nochmaliger Chromatographie konnte das Acetat I rein erhalten werden. Aus Petroläther erhielt man bei  $-40^\circ$  farblose Nadeln, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther bei  $-50^\circ$  bei 31° schmolzen. Die Verbindung polymerisiert sehr schnell. UV-Spektrum siehe Abbild. 2.

**IR-Spektrum:** C=C- 2200, 2175; COOR 1740, 1230; CH=CH- 1630, 945; CH=CH<sub>2</sub> 997, 920  $\text{cm}^{-1}$ .

Mit Maleinsäure-anhydrid in Benzol erhielt man ein Addukt, das nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 113° schmolz.

UV-Spektrum siehe Abbild. 2.

