

Ferdinand Bohlmann und Gregor Haffer

Polyacetylenverbindungen, CXXXVIII¹⁾

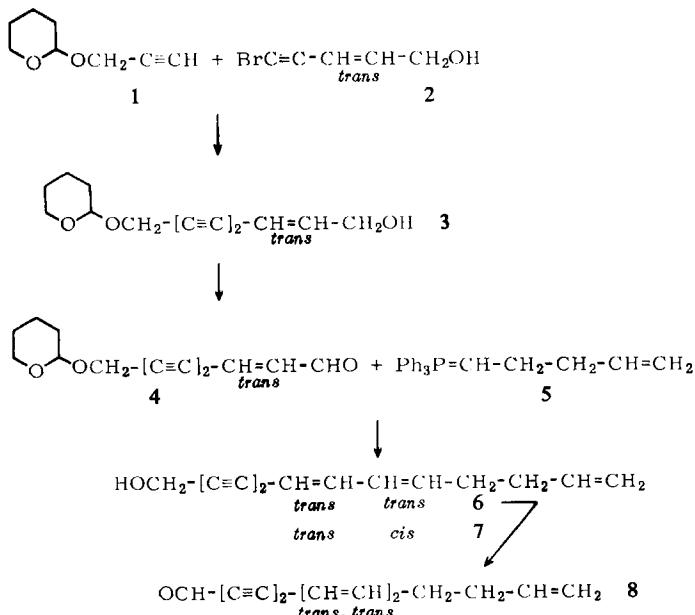
Synthese von Polyinen aus *Cotula coronopifolia* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 2. Mai 1967)

Für zwei aus *Cotula coronopifolia* L. isolierte C₁₅-Polyin-carbinole wird durch Synthese die Struktur **9** bzw. **10** gesichert.

Aus *Cotula coronopifolia* L. haben wir in sehr kleiner Menge zwei C₁₅-Carbinole isoliert²⁾, deren Strukturen **9** und **10** aus Substanzmangel nicht eindeutig geklärt werden konnten. Es war daher notwendig, die Konstitution dieser Polyine durch Synthese zu sichern.



Ausgehend von Brompenten-in-ol (2) erhält man durch *Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung*³⁾ mit **1** das Diin-en **3**. Nach Mangandioxid-Oxydation zum Aldehyd **4**

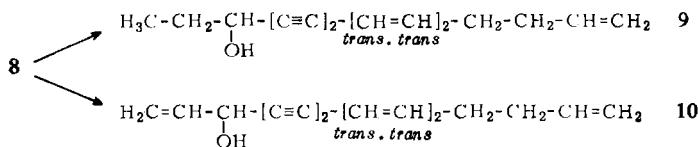
¹⁾ CXXXVII. Mitteil.: F. Bohlmann, K.-M. Rode und M. Grenz, Chem. Ber. **100**, 3201 (1967).

²⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Chem. Ber. **99**, 2828 (1966).

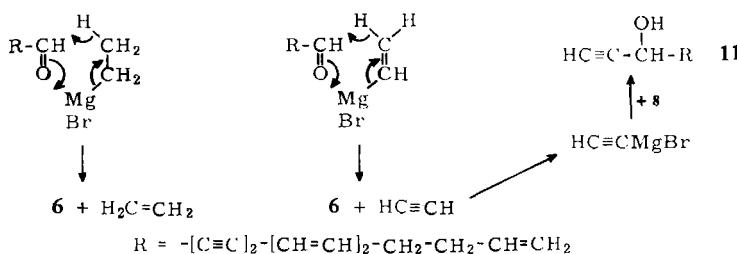
³⁾ W. Chodkiewicz, Ann. Chimie **1957**, 867.

liefert die Wittig-Reaktion mit dem Ylen **5** nach Hydrolyse der Schutzgruppe die isomeren Alkohole **6** und **7**. Da das *cis*-Isomere **7** stark überwiegt, ist die Abtrennung des gewünschten *trans.trans*-Isomeren **6** nicht möglich. Durch UV-Isomerisierung läßt sich jedoch das *trans.trans*-Isomere **6** anreichern und durch Chromatographie und Kristallisation rein erhalten. Mangandioxid-Oxydation ergibt den sehr instabilen Aldehyd **8**.

Zur Darstellung der natürlichen Carbinole **9** und **10** muß **8** mit Äthyl- bzw. Vinylmagnesiumbromid umgesetzt werden. Überraschenderweise erhält man in beiden Fällen nur in sehr geringer Ausbeute die gewünschten Polyine **9** bzw. **10**, deren Spektren mit denen der Naturstoffe übereinstimmen.



Hauptprodukt bei den Grignard-Reaktionen ist jeweils das Carbinol **6**. Daneben erhält man bei der Umsetzung von **8** mit Vinylmagnesiumbromid das Carbinol **11**, so daß angenommen werden kann, daß die folgenden Mechanismen die normalen Reaktionen in den Hintergrund treten lassen:



Derartige Reaktionen sind sonst nur bei verzweigten Grignard-Reagenzien zu beobachten. Offenbar liegen bei Acetylenaldehyden besondere Verhältnisse vor. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, welche strukturellen Voraussetzungen derartige Reaktionen begünstigen.

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

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard gemessen. Für die Chromatographien verwandte man SiO_2 bzw. Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II). Die im MS 9 der Firma AEI aufgenommenen Massenspektren verdanken wir Herrn Dr. Schumann.

trans.trans-Tridecatrien-(6.8.12)-diin-(2.4)-ol-(1) (6): 56.0 g Tetrahydropyranyl-(2)-äther des Propargylalkohols (**1**) in 50 ccm Methanol/THF versetzte man mit 55 ccm 50proz. Äthylaminlösung, 400 mg Kupfer(I)-chlorid und 8 g Hydroxylamin-hydrochlorid. Unter Rühren und

Einleiten von Stickstoff tropfte man bei 25° 70.95 g *I-Brom-penten-(3)-in-(1)-ol-(5)* (2) in 50 ccm Methanol hinzu und rührte noch 1 Stde. bei 25°. Das Reaktionsprodukt ergab nach Chromatographie (Äther/Petroläther 2 : 3) 55.7 g 3 (63.5 %), farbloses, nicht destillierbares Öl.

UV: λ_{\max} 282, 267, 252, 239, 231 m μ .

IR: OH 3615; —CH=CH— 1645, 960; —C≡C— 2238/cm.

55.7 g 3 in 700 ccm Äther rührte man 2 Stdn. mit 350 g *MnO₂*. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 6) isolierte man 43.5 g (81 %) 4, farbloses, nicht destillierbares Öl.

UV: λ_{\max} 305, 286, 270, 256, 244 m μ .

IR: —CHO 2750, 1700; —C≡C— 2215, 2150/cm.

31 g *I-Brom-penten-(4)* in 250 ccm Toluol erhitzte man mit 75 g *Triphenylphosphin* 48 Stdn. zum Sieden. Nach Erkalten erhielt man 74.2 g (87 %) des Phosphoniumsalzes, Schmp. 198°. Zu 71 g des Salzes, suspendiert in 500 ccm absol. Äther, tropfte man 238 ccm 0.6 n *Butyllithium*. Nach 1 Stde. versetzte man bei 0° mit 37.8 g 4 in 300 ccm Äther und erwärme 1 Stde. zum Sieden. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 10). Ausb. 21 g (45 %) des *Tetrahydropyranyläthers von 6/7*.

UV: λ_{\max} 311, 293, 236, 226 m μ .

IR: —C≡C— 2230; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 995; *trans.cis*-[CH=CH]₂— 965; —CH=CH₂ 920; —C—OR 1120, 1040/cm.

21 g des Diin-Gemisches in 50 ccm Aceton rührte man mit 15 ccm 2n *H₂SO₄* in 35 ccm Aceton und 20 ccm Methanol 20 Stdn. bei 25°. Das Reaktionsprodukt ergab nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 6) 13.2 g eines Gemisches von 6 und 7 (1 : 2).

6.0 g 6/7-Gemisch in 300 ccm Äther/Petroläther (1:10) bestrahlte man 4 Stdn. mit UV-Licht. Die Chromatographie an 1200 g Al₂O₃ (Äther/Petroläther 1 : 6) ergab eine Fraktion, die hauptsächlich 6 enthielt (3.85 g), aus der bei -30° aus Petroläther 1.6 g farblose Kristalle erhalten wurden (6). Schmp. 42°.

UV: λ_{\max} 309, 294, 237, 226 m μ (ϵ = 26800, 33000, 39800, 26700).

IR: OH 3620; —C≡C— 2230; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 995; —CH=CH₂ 920/cm.

NMR: —[CH₂]₂— m 7.81 τ (4); —CH₂O s 5.63 τ (2); —CH=CH₂ m 4.0 τ (1) und m 5.0 τ (2); ≡C—CH=CH—CH=CH— d 4.48 τ (1) (J = 15), dd 3.30 τ (1) (J = 14 und 10) und m 3.7—4.3 τ (2).

C₁₃H₁₄O (186.2) Ber. C 83.83 H 7.58 Gef. C 83.70 H 7.57

trans.trans-Tridecatrien-(6.8.12)-diin-(2.4)-al-(1) (8): 600 mg 6 in 400 ccm Äther erwärme man mit 26 g *MnO₂* 2 $^{1/2}$ Stdn. zum Sieden. Nach Abfiltrieren des *MnO₂* wurde über 10 g Al₂O₃ filtriert und der erhaltene dünnenschichtchromatographisch einheitliche *Aldehyd* wegen seiner Instabilität ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt.

UV: λ_{\max} 350, 330, 317, 299, 260, 250 m μ .

IR: —CHO 2750, 1660; —C≡C— 2200, 2135; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 995; —CH=CH₂ 925/cm.

NMR: —CHO s 0.76 τ (1); olef. H m 5.0 τ (2), m 3.8—4.3 τ (3), d 4.40 τ (1) (J = 15), dd 3.30 τ (1) (J = 15 und 10); —[CH₂]₂— m 7.79 τ (4).

trans.trans-Pentadecatrien-(8.10.14)-diin-(4.6)-ol-(3) (9): Zu 6 mMol *Äthylmagnesiumbromid* in 15 ccm THF gab man bei -5° den aus 690 mg 6 erhaltenen Aldehyd 8 (ca. 2.7 mMol) in 25 ccm THF. Man rührte zunächst 30 Min. bei 0° und dann 1 Stde. bei 30°, zersetze mit Eis und Ammoniumchloridlösung und nahm in Äther auf. Das Reaktionsprodukt chromatogra-

phierte man an Al_2O_3 . Man isolierte mit Äther/Petroläther (1: 4) 95 mg **6** und aus den etwas unpolareren Fraktionen nach Rechromatographie 61.3 mg (7.7%) **9**, farbloses, nicht destillierbares Öl.

UV: λ_{\max} 309, 294, 236, 226 m μ ($\epsilon = 26200, 32000, 35100, 23000$).
 IR: OH 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1640, 995; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 925/cm.
 NMR: $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}=\text{C}\equiv\text{C}-$ t 8.98 τ (3) ($J = 7$), dq 8.27 τ (2) ($J = 7$ und 7), t 5.64 τ (1) ($J = 6.5$); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ d 4.53 τ (1) ($J = 15$), dd 3.37 τ (1) ($J = 15$ und 10), m 3.79—4.39 τ (2), m 7.82 τ (4), m ~4 τ (1), m 5.02 τ (2).

UV-, IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen des Naturstoffs überein.
 Massenspektrum: M^+ 214.135 (ber. 214.136); M — $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ m/e 173; M — C_2H_5 m/e 185; M — CH_3 m/e 199.

Azobenzolcarbonsäureester: Ausb. 58%, Schmp. 49—49.5° (aus Petroläther).
 UV: λ_{\max} 310, 296, 236, 226 m μ ($\epsilon = 54600, 51800, 46200, 38200$).
 IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1735; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1640, 995; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920/cm.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (422.5) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63 Gef. C 79.44 H 6.23 N 6.52
trans.trans-Pentadecatetraen-(1.8.10.14)-diin-(4.6)-ol-(3) (**10**): 6 mMol *Vinylmagnesiumbromid* in 15 ccm THF gab man bei —15° zu ca. 2.7 mMol **8** in 25 ccm THF, rührte 3 Stdn. bei 0° und chromatographierte das Reaktionsprodukt an Al_2O_3 (Äther/Petroläther 1: 4). Neben 41 mg **6** erhielt man ein Gemisch von **10** und **11** [IR: 3310/cm; NMR: $\equiv\text{CH}$ d 7.09 τ (1) ($J = 2$)], das in Methanol mit 0.06 mMol ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt wurde. Nach Abzentrifugieren des Silbersalzes versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Der Eindampfrückstand ergab nach Chromatographie 13.8 mg **10** (1.75%) als Öl.

UV: λ_{\max} 309, 294, 236, 226 m μ ($\epsilon = 25900, 30300, 33500, 22000$).
 IR: OH 3615; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1640, 995; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920/cm.
 NMR: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ m 5.02 τ (4), m 4.0 τ (2); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_2-$ d 4.52 τ (1) ($J = 15$), dd 3.36 τ (1) ($J = 15$ und 10), m 3.7—4.8 τ (2), m 7.82 τ (4).

Massenspektrum: M^+ 212.121 (ber. 212.120); M — $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ m/e 171.
 Die UV-, IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen des Naturstoffs überein.

Azobenzolcarbonsäureester: Ausb. 69%, Schmp. 44.5—46° (aus Petroläther).
 UV: λ_{\max} 310, 295, 236, 226 m μ ($\epsilon = 54800, 52300, 44700, 36400$).
 IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1735; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2235; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1640, 990; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920/cm.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (420.5) Ber. C 79.97 H 5.75 N 6.66 Gef. C 80.03 H 5.77 N 6.42
 Das mit KCN-Lösung zersetzte Silbersalz gab nach Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1: 2) 8 mg **11**, farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 309, 294, 236, 226 m μ .
 IR: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3310/cm.