

Polyacetylenverbindungen, 217¹⁾

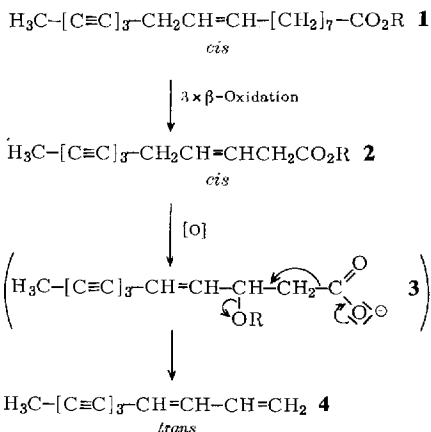
Notiz über ein weiteres Polyin und die Biogenese des Triin-diens aus *Psilothonna tagetes*

Ferdinand Bohlmann*, Dieter Weber und Christa Zdero

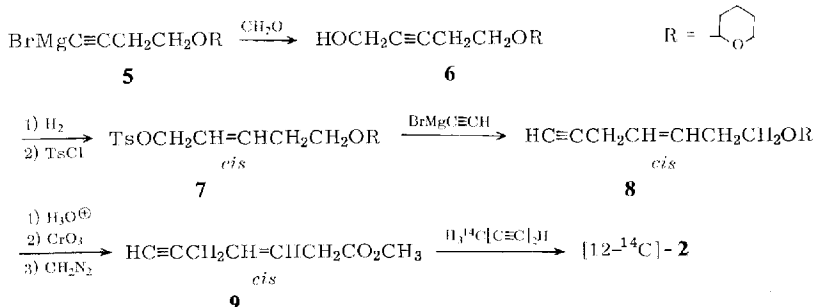
Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 6. April 1973

Aus den oberirdischen Teilen von *Psilothonna tagetes* haben wir u. a. das Triin-dien **4** isoliert²⁾. Um zu klären, wie dieses Polyin mit der ungewöhnlichen Kettenlänge von C₁₁ gebildet wird, haben wir **2** ¹⁴C-markiert aufgebaut, um zu prüfen, ob **4** analog wie andere Polyine³⁾ nach folgendem Schema entsteht:



¹⁴C-Markiertes **2** erhält man auf folgendem Wege:



1) 216. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 106, 2140 (1973).

2) F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 104, 954 (1971).

3) Vgl. F. Bohlmann, T. Burkhardt und C. Zdero, Naturally Occuring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

reinigte. **10** erhielt man als farbloses Öl mit UV_{\max} bei 330, 309, 290, 273 und 211 nm ($\epsilon = 11000, 17200, 13200, 7100, 145000$). — IR: $C \equiv C$ 2230; *trans*-CH=CH 965 cm^{-1} . — MS: kein Molekülpeak zu beobachten.

1 mg **10** hydrierte man in Äther mit Pd/BaSO₄ (5proz.). Das erhaltene Hydrierungsprodukt ergab massenspektroskopisch die Summenformel C₂₂H₄₄ (Gef. 308.3444 (5.4%), ber. 308.3443); — C₇H₁₅ 209 (20.6); — C₉H₁₉ 181 (25.2).

5 mg **10** in 5 ml CH₃OH erwärmte man 15 min mit 100 mg KOH in 1 ml Wasser auf 70°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und reinigte das Reaktionsprodukt durch DC (Ä/PÄ 1:50). Man erhielt in 60proz. Ausb. ein gelbgefärbtes Öl. UV: $\lambda_{\max} = 427, 399$ nm.

25 mg **4** in 0.5 ml Benzol erhitze man unter Zusatz von 10 mg Hydrochinon im zugeschmolzenen Rohr 2 h auf 100°C. Nach DC (Ä/PÄ 1:50) erhielt man in 1proz. Ausb. **10** neben unumgesetztem **4** und Polymerisaten.

[12-¹⁴C]-3*c*-Dodecen-6,8,10-triisäure-methylester ([12-¹⁴C]-**2**): 23.5 g 3-Butin-1-ol-(2-tetrahydropyranyläther)⁴⁾ tropfte man zu einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid (aus 4.8 g Mg) in 200 ml absol. THF. Nach 1stdg. Rühren bei 20°C kühlte man auf 0°C und leitete 12 g Formaldehyd ein. Nach 1 h versetzte man mit NH₄Cl-Lösung und versetzte mit Äther. Die organische Phase wurde neutralgewaschen und eingedampft. Den Rückstand destillierte man i. Vak., Sdp. 130°C/0.1 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), Ausb. 80% (**6**).

21.5 g **6** in 200 ml Äther hydrierte man unter Zusatz von 2.5 g Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 1 Moläquiv. H₂. Man erhielt in 90proz. Ausb. die entsprechende *cis*-Verbindung. — NMR: HOCH₂CH=CHCH₂— s 7.3 (1); d 5.94 (2) (*J* = 6 Hz); m 4–4.8 (2); 9 (br) 7.64 (2) (*J* = 6.5 Hz); CH₂OR t 6.6 (2) (*J* = 6.5 Hz); s (br) 5.45 (1); t 6.36 (2) (*J* = 6.5 Hz); m 8.4 (6).

9.3 g des *cis*-Alkohols in 300 ml absol. Äther versetzt man mit 10 g *p*-Toluolsulfochlorid und fügte bei –10°C portionsweise 12 g gepulvertes KOH hinzu. Man rührte anschließend noch 12 h bei 20°C, versetzte mit Wasser und dampfte die Ätherphase ein.

Den Rückstand (17 g **7**), gelöst in 20 ml absol. THF, tropfte man zu einer Acetylenmonomagnesiumbromid-Lösung (aus 4.38 g Mg) in 100 ml absol. THF, der 1 g Cu₂Cl₂ zugesetzt wurden. Man erwärmte 2 h zum Sieden und zersetzte anschließend mit NH₄Cl-Lösung. Der Ätherextrakt gab nach Chromatographie an SiO₂ 4 g **8**, die man in 60 ml CH₃OH mit 400 mg *p*-Toluolsulfonsäure 2 h zum Sieden erwärmte. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und reinigte den Eindampfrückstand durch Chromatographie an SiO₂. Mit Ä/PÄ (1:1) eluierte man 2.1 g 3*c*-Hepten-6-in-1-ol, Sdp. 90–110°C/15 Torr (Luftbadtemp.).

Zu 2 g des Alkohols in 15 ml Aceton tropfte man unter Rühren bei 0°C innerhalb von 30 min 15 ml einer Chromsäurelösung (5 g CrO₃ und 8 g H₂SO₄ mit H₂O auf 25 ml aufgefüllt). Nach 30 min Rühren bei 20°C versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Die gebildete Säure extrahierte man mit NaHCO₃-Lösung. Nach Ansäuern der wäbr. Phase nahm man in Äther auf und versetzte den Eindampfrückstand mit Diazomethan-Lösung. Den Eindampfrückstand destillierte man i. Vak., Sdp. 100°C/18 Torr (Luftbadtemp.). Ausb. 550 mg (**9**). — IR: HC≡C 3320, 2130; CO₂R 1750 cm^{-1} . — NMR: HC≡CCH₂—CH=CHCH₂CO₂CH₃ t 8.15 (1) (*J* = 2.5 Hz); ddd 7.08 (2) (*J* = 6, 2.5 ÷ 0.5 Hz); m 4.2 bis 4.5 (2); dd 6.95 (2) (*J* = 6 ÷ 0.5 Hz); s 6.35 (3).

138 mg **9** in 27 ml CH₃OH versetzte man mit 20 mg [5-¹⁴C]-1,3-Pentadiin⁵⁾ in 11 ml Äther und schüttelte 4 h mit 3 g Cu₂Cl₂ und 9 g NH₄Cl in 27 ml Wasser (auf pH 5 eingestellt) und

⁴⁾ E. R. H. Jones, T. Shen und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1950**, 230.

⁵⁾ F. Bohlmann und J. Laser, Chem. Ber. **99**, 1834 (1966).

Sauerstoff. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf, reinigte den Eindampfrückstand durch Chromatographie an SiO_2 (Ä/PÄ 1:20) und DC (Ä/PÄ 1:10) sowie durch Destillation, Sdp. $100^\circ\text{C}/0.1$ Torr (Luftbadtemp.), Ausb. 33.5% ([12- ^{14}C]-2).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 210$ nm ($\epsilon = 150000$). -- NMR: $\text{H}_3\text{C}[\text{C}=\text{C}]_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ s 8.05 (3), d 6.95 (2) ($J = 5$ Hz); m 4.2--4.55 (2); d 6.95 (2) ($J = 5$ Hz); s 6.35 (3).

MS: M^+ 200 (17%); -- CH_3 185 (22); -- OCH_3 169 (45); -- $(\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO})$ 140 (100); 169 -- CO 141 (99); 141 -- H_2 139 (97); 141 -- C_2H_2 115 (99); C_8H_6^+ 102 (47). Spezif. Akt. 2.35×10^9 tpm/mmol.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (220.2) Ber. C 77.99 H 6.05 Gef. C 77.70 H 6.45

Verfütterung von [12- ^{14}C]-2 an Psilothonna tagetes: 370 g oberirdische Teile stellte man 3 Tage in eine unter Zusatz von 10 mg Saccharosemonopalmitat erhaltene Emulsion von 20 mg [12- ^{14}C]-2 in 300 ml Wasser. Anschließend wurde zerkleinert und mit Äther extrahiert. Den Extrakt trennte man durch Chromatographie an SiO_2 . Das PÄ-Eluat destillierte man i. Vak., Sdp. $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr (Luftbadtemp.), Ausb. 78.5 mg (nach UV). Durch DC, erneute Destillation, wiederum DC und Destillation erhielt man 4 mit einer spezif. Akt. 1.69×10^5 tpm/mmol. 60 mg 4 in 0.75 ml Benzol erhitze man mit 148 mg *N*-Phenylmaleinimid 20 h auf 90°C . Anschließend chromatographierte man das erhaltene Addukt (Ä/PÄ 5:1) und kristallisierte bis zur konstanten Aktivität. Spezif. Akt. 1.0×10^5 tpm/mmol. Die Kristalle polymerisieren ohne zu schmelzen.

[123/73]