

Polyacetylenverbindungen, 217¹⁾

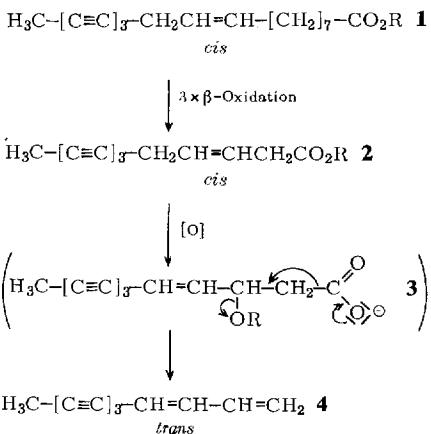
Notiz über ein weiteres Polyin und die Biogenese des Triin-diens aus *Psilothonna tagetes*

Ferdinand Bohlmann*, Dieter Weber und Christa Zdero

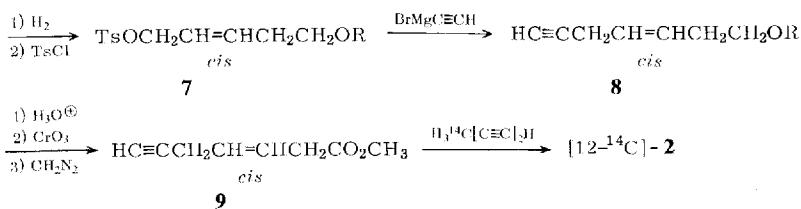
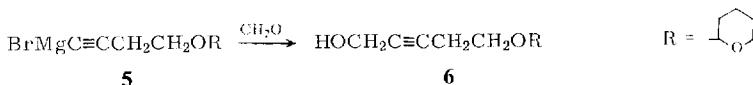
Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

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 Polyn mit der ungewöhnlichen Kettenlänge von C₁₁ gebildet wird, haben wir **2** ¹⁴C-markiert aufgebaut, um zu prüfen, ob **4** analog wie andere Polyne³⁾ nach folgendem Schema entsteht:



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



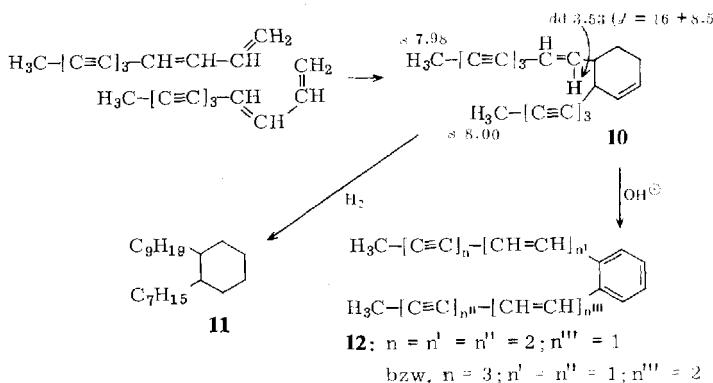
¹⁾ 216. Mitteil.: *F. Bohlmann und C. Zdero*, Chem. Ber. **106**, 2140 (1973).

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.

Die Verfütterung von [$12\text{-}14\text{C}$]-**2** an oberirdischen Teilen von *Psilothonna tagetes* zeigt, daß **2** in der Tat in **4** übergeführt wird (Einbaurate ca. 0.1%). Somit dürfte der angenommene Biogeneseweg sehr wahrscheinlich sein.

Neben **4** haben wir in kleiner Menge noch eine etwas stärker polare Verbindung isoliert, die nach dem UV-Spektrum einen Triin-en- und einen Triin-Chromophor enthält. Massenspektroskopisch ermittelt man für das perhydrierte Polyin die Summenformel $C_{22}H_{44}$. Demnach muß es sich um ein Polyin mit einem Kohlenstoffring handeln. Das NMR-Spektrum des Polyins ist am besten vereinbar mit der Struktur **10**, es handelt sich demnach um das Dien-Addukt von **4** mit sich selbst. Durch Erwärmen des Polyins mit Alkali erhält man einen sehr langwellig absorbierenden Kohlenwasserstoff, der offenbar durch Isomerisierung der Triinseitenkette über Allen-Zwischenstufen gebildet wird. Als Struktur kommen Benzolderivate vom Typ **12** in Betracht. Aus Substanzmangel konnte jedoch keine eindeutige Klärung herbeigeführt werden. Die langwellige Absorption schließt eine *meta*-Substitution und damit die zweite mögliche Struktur für das Dien-Addukt aus.



Um zu klären, ob **10** erst bei der Aufarbeitung gebildet wird, haben wir **4** unter Zusatz von Hydrochinon 2 h auf 100°C erhitzt. Unter diesen drastischen Bedingungen erhält man in der Tat, allerdings nur in einer Ausb. von 1%, **10**. Da jedoch aus dem Pflanzenextrakt ca. 10% **10** (bezogen auf **4**) isoliert wurden, dürfte die Bildung bei der Aufarbeitung auszuschließen sein. Es ist daher anzunehmen, daß **10** in der Pflanze im Verlauf von Monaten durch Dien-Synthese gebildet wird. Entsprechend ließ sich keine optische Aktivität nachweisen.

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 DK1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren mit dem Varian-MAT 711 mit Datenverarbeitung aufgenommen. Die Aktivitätsbestimmungen wurden im Beckman-Szintillationszähler ausgeführt.

*Isolierung von **10** aus *Psilothonna tagetes*:* 500 g frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man mit Äther (Ä) und trennte den erhaltenen Extrakt durch Chromatographie an Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Petroläther (PÄ) eluierte man ca. 100 mg **4** und anschließend mit 1% Ä-Zusatz ca. 10 mg **10**, die man durch DC (gleiches Laufmittel) weiter

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≡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 erhitzte 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]-3c-Dodecen-6,8,10-triinsäure-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 1 stdg. Rühren bei 20°C kühlte man auf 0°C und leitete 12 g Formaldehyd ein. Nach 1 h zersetzte 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*-Toluolsulfoschlorid 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*-Toluolsulfinsäure 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 3c-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 wäßr. 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 SiO₂ (Ä/PÄ 1:20) und DC (Ä/PÄ 1:10) sowie durch Destillation, Sdp. 100°C/0.1 Torr (Luftbadtemp.), Ausb. 33.5% ([12-¹⁴C]-2).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$ ($\epsilon = 150000$). - NMR: H₃C[C=C]CH₂CH=CHCH₂CO₂CH₃ s 8.05 (3), d 6.95 (2) ($J = 5 \text{ Hz}$); m 4.2–4.55 (2); d 6.95 (2) ($J = 5 \text{ Hz}$); s 6.35 (3).

MS: M⁺ 200 (17%); - CH₃ 185 (22); - OCH₃ 169 (45); - (CH₃OH + CO) 140 (100); 169 - CO 141 (99); 141 - H₂ 139 (97); 141 - C₂H₂ 115 (99); C₈H₆⁺ 102 (47). Spezif. Akt. $2.35 \times 10^9 \text{ tpm}/\text{mmol}$.

C₁₃H₁₂O₂ (220.2) Ber. C 77.99 H 6.05 Gef. C 77.70 H 6.45

Verfütterung von [12-¹⁴C]-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 [12-¹⁴C]-2 in 300 ml Wasser. Anschließend wurde zerkleinert und mit Äther extrahiert. Den Extrakt trennte man durch Chromatographie an SiO₂. Das PÄ-Eluat destillierte man i. Vak., Sdp. 80°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. $1.69 \times 10^5 \text{ tpm}/\text{mmol}$. 60 mg 4 in 0.75 ml Benzol erhitzte man mit 148 mg N-Phenylmalcimid 20 h auf 90°C. Anschließend chromatographierte man das erhaltene Addukt (Ä/PÄ 5:1) und kristallisierte bis zur konstanten Aktivität. Spezif. Akt. $1.0 \times 10^5 \text{ tpm}/\text{mmol}$. Die Kristalle polymerisierten ohne zu schmelzen.

[123/73]