

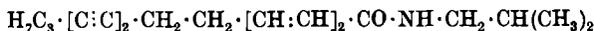
ter heftiger Anfangsreaktion schied sich elementares Tellur aus. Bei 2stdg. Kochen klärte sich das dunkle heterogene Gemisch etwas auf, blieb jedoch viel dunkler gefärbt als das von 1a), und das elementare Tellur verschwand nicht vollkommen, während das gebildete Magnesiumhalogenid auskristallisierte. Nach Zersetzen des Gemisches bei 0° mit verd. Ammoniumchloridlösung wurde von dem ausgeschiedenen schwarzen Tellur (1.0 g) abfiltriert, das nach Abdampfen der über Natriumsulfat getrockneten organischen Schicht hinterbliebene orangefarbene Öl in wenig Benzol gelöst, unter Kühlung mit Eiswasser mit einer Lösung von Sulfurylchlorid in Benzol behandelt und die Fällung durch Zusatz von Petroläther vervollständigt. Dieses kristalline orangefarbene, hauptsächlich durch α, α -Dinaphthyl verunreinigte Produkt (10.3 g) hinterließ nach erschöpfendem Ausziehen mit siedendem Schwefelkohlenstoff 9.10 g weißes α, α -Dinaphthyl-tellur-dichlorid (Ausb. 80.3% d.Th.), das nach dem Umkristallisieren aus viel heißem Benzol, Toluol oder Xylol weiße Blättchen bildete, die entspr. der Angabe der Lit.¹⁹⁾ bei 265–266° unter Zers. schmolzen.

188. Ferdinand Bohlmann und Eberhard Inhoffen: Polyacetylenverbindungen, XVI. Mittel.¹⁾: Synthese des Anacyclins

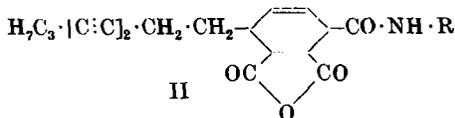
[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 10. Februar 1956)

Das von L. Crombie²⁾ aus *Anacyclus pyrethrum* isolierte und in seiner Struktur aufgeklärte Diacetylderivat Anacyclin wird synthetisch dargestellt. Ausgehend von einem Deca-diin-bromid wird diese Verbindung mit Hilfe der Wittig-Reaktion³⁾ aufgebaut.

Aus den Wurzeln von *Anacyclus pyrethrum* läßt sich das insektizid wirkende Pellitorin, ein Decadiensäure-*N*-isobutylamid, isolieren⁴⁾. Neben diesem Dien konnte kürzlich L. Crombie²⁾ ein weiteres Amid isolieren, dem auf Grund der Abbauergebnisse die Konstitution I zugeordnet wurde²⁾:



I



II

Im UV-Spektrum des Maleinsäure-anhydrid-Addukts (II) konnte man die Diacetylenstruktur erkennen, die allerdings durch das Spektrum eines Diin-ens überlagert wird, das aber nur in kleiner Menge vorhanden ist. Offenbar wird das Anacyclin von einem schwer abtrennbaren Amid mit einem derartigen Chromophor begleitet.

Für die Synthese des Anacyclins schien eine Kondensation einer C_{10} -Diin-Verbindung mit einem C_4 -Ester am aussichtsreichsten. Es war naheliegend,

¹⁹⁾ R. E. Lyons u. G. C. Bush, J. Amer. chem. Soc. **30**, 834 [1908].

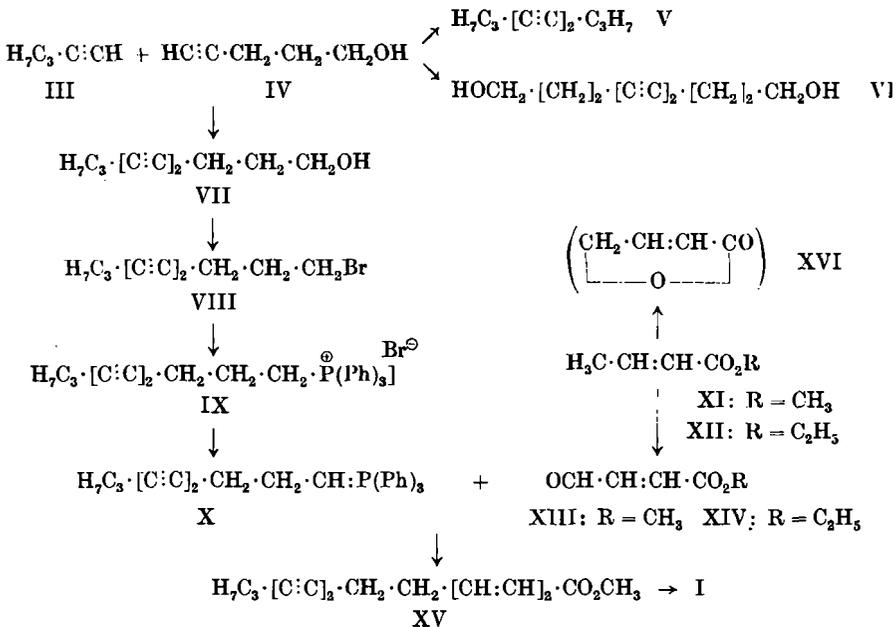
¹⁾ XV. Mittel.: F. Bohlmann u. E. Inhoffen, Chem. Ber. **89**, 21 [1956].

²⁾ J. chem. Soc. [London] **1955**, 999.

³⁾ G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 [1954].

⁴⁾ Lit. s. L. Crombie, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4338.

hier die elegante Ylid-Reaktion von G. Wittig³⁾ für die Verknüpfung der beiden Reste zu benutzen, die sich schon wiederholt beim Aufbau derartig empfindlicher Naturstoffe bewährt hatte⁵⁾. Der für eine solche Synthese brauchbare Ausgangsalkohol VII läßt sich durch oxydative gemischte Dimerisierung von Pentin-(1) (III) und Pentin-(4)-ol-(1) (IV) darstellen. Die Abtrennung von dem nebenbei entstehenden Decadiin-(4.6) (V) und dem Diol VI gelingt durch vorsichtige Destillation im Hochvakuum.



Der Diacetylenalkohol VII gibt mit Phosphortribromid das Bromid VIII, das mit Triphenylphosphin bei 120° in Äther das kristalline Phosphoniumsalz IX liefert. Die übliche Umsetzung in Benzol bei 80° gibt dagegen nur sehr langsam eine ölige Verbindung. Das Phosphoniumsalz kann in normaler Weise mit Lithiumbutyl⁶⁾ in das Ylid übergeführt werden. Als zweite Komponente zum Aufbau des Anacyclins wird der Fumaraldehydsäure-ester benötigt. Diese Verbindung war schon von A. Funke und P. Karrer⁶⁾ nach der Methode von F. Kröhnke⁷⁾ dargestellt worden, einfacher ist jedoch die Selenoxyd-Oxydation von Crotonester. H. Sobotka⁸⁾ gibt an, daß diese Reaktion in Dioxan zum Lacton XVI führt, wir erhielten jedoch sowohl beim Methyl- als auch beim Äthylester den Aldehyd XIII bzw. XIV. Der Methyl-ester ist kristallin und läßt sich durch das Dinitrophenylhydrazon sowie durch IR- und UV-Spektrum eindeutig charakterisieren.

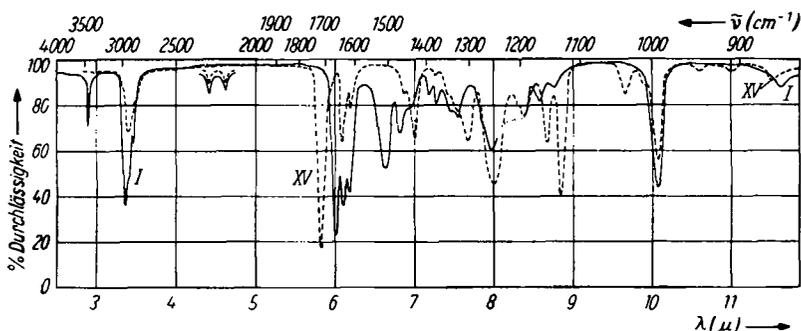
⁵⁾ F. Bohlmann u. Mitarbb., Chem. Ber. 88, 1245, 1330, 1347, 1755 [1955]; 89, 21 [1956].

⁶⁾ Helv. chim. Acta 32, 1016 [1949].

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2006 [1936]; 71, 2583 [1938]; 72, 440 [1939].

⁸⁾ Amer. Pat. 2390335 [1945]; C. A. 40, 1872³ [1946].

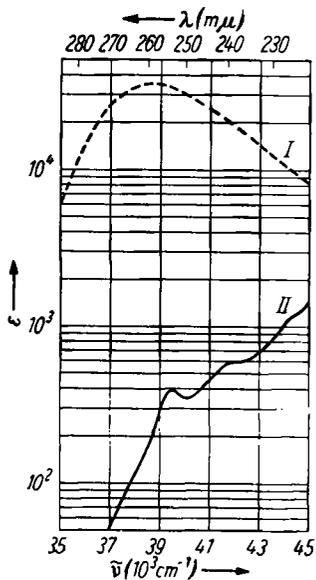
Bei der Wittig-Reaktion gibt man zweckmäßig die Ylid-Lösung zu der Aldehyd-Lösung, da sonst offenbar auch eine Reaktion mit dem Estercarbonyl eintritt. Nach chromatographischer Reinigung konnte der Ester XV in guter Ausbeute isoliert werden. Das IR-Spektrum (Abbild. 1) und das UV-Spek-



Abbild. 1. IR-Spektren von Tetradecadien-(2.4)-diin-(8.10)-säure-(1)-methylester (XV) in Tetrachlorkohlenstoff und Anacyclin (I) in Chloroform ($\text{C}=\text{C}$ -Banden mit höherer Konzentration)

trum der bei 52° schmelzenden Verbindung sprechen eindeutig für die Struktur XV. Die Überführung des Esters in das *N*-Isobutylamid gelingt durch

Umsetzung der durch milde alkalische Verseifung leicht erhältlichen Säure mit Thionylchlorid und anschließende Reaktion des rohen Säurechlorids mit Isobutylamin. Nach chromatographischer Reinigung wird das Amid kristallin erhalten. Es schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 122° (für Anacyclin wird 121° angegeben²⁾). Misch-Schmp. mit natürlichem Anacyclin und Vergleich der IR-Spektren zeigen die Identität von Naturstoff und Syntheseprodukt*).



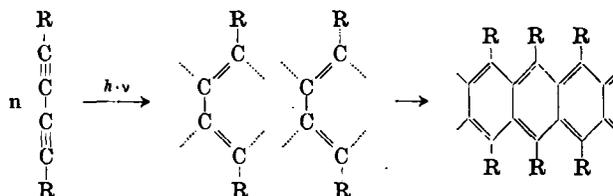
Abbild. 2. UV-Spektren des Anacyclins (I) und des Maleinsäure-anhydrid-Addukta (II) in Methanol

Das IR-Spektrum ist aus Abbild. 1 zu entnehmen. Wie bei dem Ester XV und auch beim Anacyclin kommen die $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen nur sehr schwach heraus, wie es bei unkonjugierten Acetylenverbindungen meistens zu beobachten ist. Die Maxima stimmen weitgehend mit denen im Spektrum des Naturstoffs überein²⁾. Auch

*) Hrn. Prof. I. Crombie, Imperial College London, danken wir auch an dieser Stelle für die Ausführung der Misch-Schmp.-Bestimmung und die Messung der IR-Spektren. Inzwischen hat auch L. Crombie (Privatmittel.) auf anderem Wege das Anacyclin synthetisiert.

das UV-Spektrum (Abbild. 2) ist praktisch identisch mit dem von Anacyclin²⁾. Das Maleinsäure-anhydrid-Addukt (II) zeigt einen etwas höheren Schmelzpunkt als das Addukt aus dem Anacyclin; außerdem ist im UV-Spektrum (Abbild. 2) nur das letzte Maximum eines Diacetylderivates zu erkennen; die vorderen Maxima werden offenbar durch die Endabsorption der drei Carbonylgruppen und der Doppelbindung überdeckt. Das Spektrum unterscheidet sich also deutlich von dem des Addukts aus dem Naturstoff, wo – bedingt durch eine geringe Beimengung eines Diin-ens – das Spektrum mehrere kleine Maxima zeigt³⁾.

Das bei der Darstellung des Carbinols VII als Nebenprodukt entstehende Diol VI ist kristallin und gibt ein Diurethan, das bei 166° schmilzt. Das Diol VI und das Diurethan geben wie auch das Anacyclin und ähnliche Diacetylenverbindungen im Licht ein weinrotes, unlösliches Polymerisat. Wenn man das Diurethan unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt, so bildet sich ebenfalls das rote Polymerisat; beim raschen Erhitzen über den Schmelzpunkt dagegen schmilzt die Verbindung ohne Verfärbung, und selbst bei 250° tritt keine Polymerisation ein, sondern es spaltet sich lediglich langsam Isocyanat ab. Es zeigt sich also auch hier wieder, daß für die Polymerisation der Polyine parallel ausgerichtete Ketten vorliegen müssen. In Lösung und sogar in der Schmelze erfolgt dagegen keine Polymerisation. Das spricht für das schon früher vorgeschlagene Schema der Lichtreaktion bei den Polyinen³⁾:



Durch Zuführung von Energie in Form von Licht oder Wärme wird ein Elektronenpaar der Dreifachbindungen entkoppelt, und es tritt eine Vernetzung nach Art einer Diensynthese ein. Bei Diacetylenverbindungen entstehen hierbei rote Substanzen, bei Tetraacetylenen blaue und bei Hexaacetylenverbindungen schließlich schwarze. In den Oxydationsprodukten eines solchen Polymerisats konnte Mellitsäure nachgewiesen werden. Die IR-Spektren der Polymerisate geben unscharfe Banden im Gebiet der Aromaten-Absorption, während weder die einer Dreifach- noch die einer isolierten Doppelbindung entsprechenden Banden festzustellen sind. Offensichtlich führt die Reaktion nicht zu einem einheitlichen Produkt, denn aus den kristallisierten Polyinen entstehen röntgen-amorphe Substanzen. Die Polymerisation der Polyine muß zweifellos noch genauer untersucht werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

²⁾ F. Bohlmann, Vortrag über Polyine, Chemiker-Tagung Köln 1951; vergl. auch A. Seher, *Fette u. Seifen* 54, 544 [1952].

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer Modell DU und die IR-Spektren im Leitz-Gerät gemessen. Die C,H-Bestimmungen führte Dr.-Ing. A. Schoeller, Kronach, aus. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Alle Reaktionen wurden unter reinstem Stickstoff ausgeführt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeföhrt; die Siedetemperaturen sind die Temperaturen des Luftbades.

Decadiin-(4.6)-ol-(1) (VII): 72 g Pentin-(4)-ol-(1)¹⁰ und 84 g Pentin-(1)¹¹ wurden in 1000 ccm Methanol mit einer Lösung von 350 g Kupfer(I)-chlorid, 1050 g Ammoniumchlorid und 5 ccm konz. Salzsäure in 4000 ccm Wasser versetzt und 5 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl destillierte man in 3 Portionen bei 0.001 Torr.

1. Fraktion: bis 60°: 32.8 g Decadiin-(4.6) (V);

2. Fraktion: 80–90°: 51.6 g Decadiin-(4.6)-ol-(1) (VII),

$\lambda_{\max} = 225.5, 239, 253 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 350, 350, 210$) (in Methanol)

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.1) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.18 H 9.08

Der Rückstand war Decadiin-(4.6)-diol-(1,10) (VI), 34.4 g, das nach dem Erkalten kristallisierte. Aus Benzol farblose Kristalle, die im Licht schnell violett werden, Schmp. 46°.

Diurethan: 1 g Diol VI wurden mit 2 g α -Naphthylisocyanat 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Schon in der Wärme begann das Diurethan auszukristallisieren. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton wurden farblose Nadeln vom Schmp. 166° erhalten. Die Substanz gibt im Licht oder beim Erhitzen unterhalb des Schmp. ein rotes Polymerisat; beim raschen Erhitzen über den Schmp. tritt keine Polymerisation auf.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$ (504.6) Ber. C 76.17 H 5.59 Gef. C 75.82 H 6.01

[Decadiin-(4.6)-yl-(1)]-triphenyl-phosphoniumbromid (IX): 30 g Decadiin-(4.6)-ol-(1) (VII) wurden unter Zusatz von 0.3 ccm Pyridin in 300 ccm absol. Äther unter Eiskühlung mit 18 ccm Phosphortribromid umgesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzte man 3 Stdn. zum Sieden, zersetzte mit Eis, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und trocknete mit Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers destillierte man i. Hochvak.; Sdp._{0.001} 65–75°, Ausb. 19.6 g.

Das Bromid wurde in 100 ccm absol. Äther mit 33 g Triphenylphosphin in einer Druckflasche 12 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten konnte das Salz in 90-proz. Ausbeute sofort rein erhalten werden.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{BrP}$ (475.4) Ber. Br 16.85 Gef. Br 16.80

Fumaraldehydsäure-methylester (XIII): 20 g Crotonsäure-methylester wurden in 100 ccm Dioxan mit 13 g Selendioxyd 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Selens wurde das Lösungsmittel mit Kolonne abdestilliert und der Rückstand bei 12 Torr destilliert. Nach einem Vorlauf von Crotonester siedete der Aldehyd zwischen 80 und 90°, Ausb. 3.1 g krist. Aldehyd, Schmp. 41°. $\lambda_{\max} = 230 \text{ m}\mu$ (in Äther).

IR-Spektrum: –CHO: 2700, 2640, 1700; COOR: 1720; CH=CH: 1637, 975 cm^{-1} (in Chloroform).

2.4-Dinitrophenylhydrazon: braungelbe Kristalle, Schmp. 196°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$ (294.2) Ber. C 44.91 H 3.46 Gef. C 44.90 H 3.40

Ganz analog wurde aus dem Crotonsäure-äthylester entgegen den Angaben von H. Sobotka⁸⁾ der entsprechende Aldehyd erhalten. Der Äthylester ist bei Zimmertemp. flüssig (vergl. l. c.⁸⁾) und gibt ein bei 161° schmelzendes Dinitrophenylhydrazon.

Tetradecadien-(2.4)-diin-(8,10)-säure-(1)-methylester (XV): 22 g des Phosphoniumsalzes IX wurden sorgfältig getrocknet und fein gepulvert in 200 ccm absol. Äther suspendiert und unter Röhren mit der äquivalenten Menge Lithiumbutyl in Äther umgesetzt. Nach 1 Stde. war die Ylid-Bildung praktisch beendet, und die rote Lösung wurde mit Stickstoff in eine gerührte Lösung von 4.7 g des Aldehyds XIII übergedrückt. Es fiel sofort ein grauer Niederschlag aus. Die Reaktionslösung kochte man

¹⁰⁾ Org. Syntheses **33**, 88.

¹¹⁾ Analog Org. Syntheses **30**, 15.

2 Stdn. und filtrierte anschließend das ausgefallene Phosphinoxid-Salzgemisch ab. Die Ätherlösung wurde mit verd. Säure gewaschen und der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand, in wenig Benzol gelöst, an Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach einem öligen Petrolätherluat konnte der Ester XV mit Petroläther/Äther 10:1 eluiert werden. Ausbeute 5 g roher Ester, der nach dem UV-Spektrum 90-proz. rein war. Aus Petroläther kristallisierte der Ester bei -50° und schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel bei 52° ; $\lambda_{\max} = 259,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 30300$) (in Methanol). IR-Spektrum s. Abbild. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.2) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 77.76 H 7.91

Tetradecadien-(2.4)-diin-(8.10)-säure-(1)-N-isobutylamid (I): 2 g Ester XV wurden in 10 ccm Petroläther gelöst und 10 Stdn. mit 100 ccm 10-proz. wäßr.-methanol. Kalilauge geschüttelt. Nach Abtrennen der unverseiften Anteile wurde angesäuert, ausgeäthert, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die so erhaltene krist. Säure schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 58° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (216.2) Ber. C 77.77 H 7.46 Gef. C 77.78 H 7.61

Die rohe Säure setzte man ohne weitere Reinigung bei 0° mit 10 ccm Thionylchlorid in 10 ccm Benzol um. Die Reaktion beendete man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Thionylchlorids löste man in 20 ccm Benzol und setzte unter Kühlung mit 5 ccm Isobutylamin um. Nach dem Waschen mit Wasser wurde eingedampft, in wenig Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther/Äther 3:1 konnte ein öliger Anteil eluiert werden und mit Petroläther/Äther 1:1 das Amid I. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther 1:1 schmolzen die farblosen Kristalle bei 122° . $\lambda_{\max} = 258,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 34800$) (in Methanol). IR-Spektrum s. Abbild. 1.

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ON}$ (271.4) Ber. C 79.65 H 9.28 Gef. C 79.70 H 9.44

Maleinsäure-anhydrid-Addukt (II): 35 mg Amid I wurden mit 100 mg Maleinsäure-anhydrid in 1 ccm Benzol in einem Röhrchen eingeschmolzen und 2 Stdn. auf 90° erwärmt. Nach dem Erkalten versetzte man mit etwas Petroläther, wobei das Addukt auskristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther schmolz das Addukt bei 196° .

UV-Spektrum s. Abbild. 2.

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$ (369.4) Ber. C 71.50 H 7.38 Gef. C 71.35 H 7.28

189. Ferdinand Bohlmann, Hansjörg Sinn, Joachim Politt und Eberhard Inhoffen: Polyacetylenverbindungen, XVII. Mitteil.¹⁾: Zur Natur der Acetylenbindung

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 10. Februar 1956)

Zur weiteren Klärung des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens der Acetylen- und Äthylenbindung werden die Bromwasserstoff-Anlagerung, die Brom-Addition und die Hydrierung in Abhängigkeit von der Zahl der konjugierten Dreifachbindungen untersucht. Ein Überblick des vorliegenden Materials über Reaktionen der Acetylenbindung führt zu der Schlußfolgerung, daß die Elektronenstruktur der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung sich charakteristisch von der der $\text{C}-\text{C}$ -Bindung unterscheiden muß. Theoretische Überlegungen und Berechnungen führen zu einer Deutung dieser zunächst überraschenden Erscheinung.

Wenn man die Reaktionsfähigkeit der Acetylen- und Äthylenbindung gegenüber den verschiedensten Agenzien vergleicht, so fällt auf, daß die Doppelbindung ganz allgemein mit elektrophilen Partnern schneller reagiert. Das

¹⁾ XVI. Mitteil. F. Bohlmann u. E. Inhoffen, Chem. Ber. 89, 1276 [1956].