

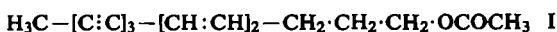
FERDINAND BOHLMANN und HANS BORNOWSKI

Polyacetylenverbindungen, XXXIII¹⁾Synthesen eines Polyins aus *Tanacetum vulgare* L. und des Falcarin-dions

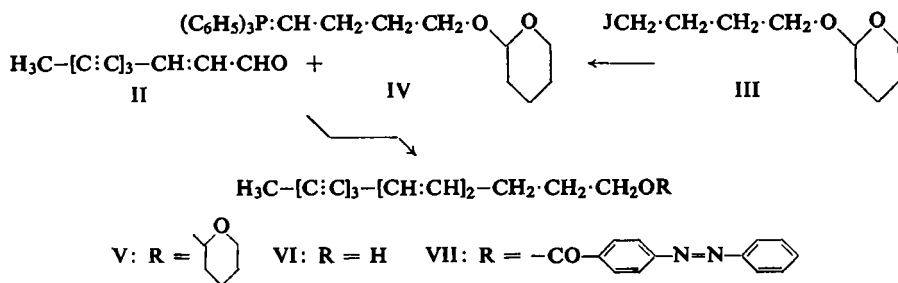
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenbur
(Eingegangen am 15. Mai 1961)

Das aus *Tanacetum vulgare* L.²⁾ isolierte Triin-dien (I) wird synthetisch dargestellt. Die Struktur des in den Wurzeln des gewöhnlichen Kümmels, *Carum carvi* L., aufgefundenen Falcarin-dions (IX) ist durch Synthese eindeutig bestätigt worden.

Aus den Wurzeln von *Tanacetum vulgare* L. haben wir vor kurzem einige neue Polyine isoliert und ihre Konstitution aufgeklärt²⁾. Das Triin-dien I kommt nur in sehr kleiner Menge in der Pflanze vor.



Obwohl die Struktur weitgehend sichergestellt war, schien eine Bestätigung durch Synthese wünschenswert. Als geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung von I dient der bereits bekannte Aldehyd II³⁾, der mit Hilfe der „Wittig“-Reaktion mit der fehlenden Kette verknüpft wird. Zu diesem Zwecke wird zunächst der Tetrahydropyranyläther III dargestellt, den man aus 4-Chlor-butanol über das Jodid gewinnt. Nach Überführung in das Phosphoniumsalz erhält man mit Butyllithium das Ylen IV, das mit dem Aldehyd II den Äther V liefert. Nach Hydrolyse und Veresterung mit Acetanhydrid erhält man schließlich das gewünschte Acetat I, das in allen Eigenschaften mit denen des Naturstoffes übereinstimmt. Auch der Azobenzolcarbonsäure-ester (VII) des Syntheseproduktes stimmt mit dem des Naturstoffes vollkommen überein.

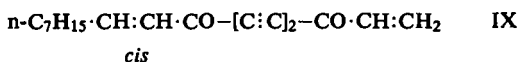
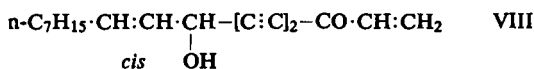


¹⁾ XXXII. Mittell.: F. BOHLMANN, W. SUCROW, H. JASTROW und H.-J. KOCH, Chem. Ber. 94, 3179 [1961], vorstehend.

²⁾ F. BOHLMANN, CH. ARNDT und H. BORNOWSKI, Chem. Ber. 93, 1937 [1960].

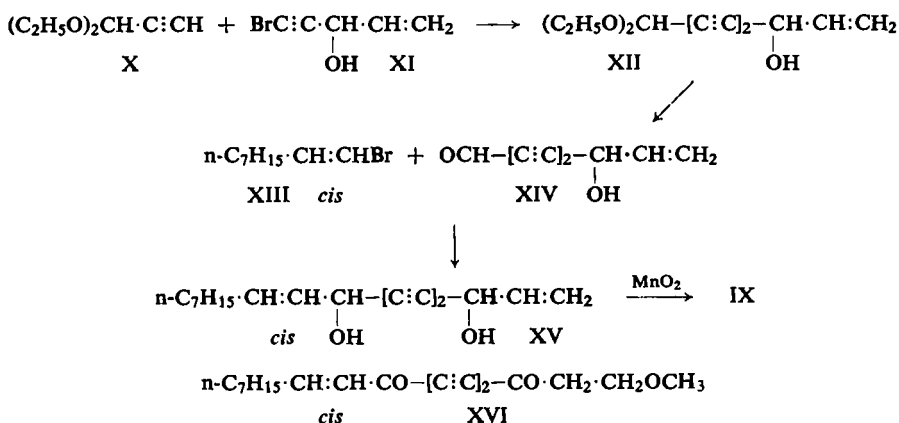
³⁾ F. BOHLMANN, E. INHOFFEN und P. HERBST, Chem. Ber. 90, 1661 [1957].

Aus den Wurzeln von *Carum carvi* L. haben wir vor kurzem das Falcarinolon (VIII) und das Falcarin-dion (IX) isoliert und deren Strukturen aufgeklärt⁴⁾.



Durch Braunsteinoxydation geht VIII in IX über, so daß durch eine Synthese von IX praktisch beide Strukturen sichergestellt wären.

Eine gewisse Schwierigkeit bei der Synthese von IX liegt im Vorhandensein der *cis*-Doppelbindung, so daß zunächst nach geeigneten Wegen gesucht werden muß, die ohne Isomerisierung verlaufen. Schließlich haben wir im *cis*-1-Brom-nonen-(1) (XIII) nach Überführung in die Lithiumverbindung ein geeignetes Ausgangsmaterial gefunden. Als zweite Komponente dient der Aldehyd XIV, den man durch Verknüpfung von 1-Brom-penten-(4)-in-(1)-ol-(3) (XI) mit Propargylaldehydacetal und anschließende Acetalspaltung erhält. Diese Spaltung verläuft relativ schwierig, drastische Bedingungen geben naturgemäß sofort Allylumlagerung. Die Umsetzung von XIV mit der Lithiumverbindung von XIII gibt das Diol XV, das nach chromatographischer Reinigung mit aktivem Braunstein oxydiert werden kann. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, daß der verwandte Braunstein völlig neutral ist, da sonst Zersetzung eintritt. Das erhaltene Diketon ist in allen Eigenschaften identisch mit dem Naturstoff (IX). Auch das IR-Spektrum des Methanoladditionsproduktes (XVI) ist mit dem der Verbindung aus dem Naturstoff identisch.



Somit dürften die Strukturen der Polyine aus *Carum carvi* L. endgültig sichergestellt sein.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁴⁾ F. BOHLMANN, CH. ARNDT, H. BORNOWSKI und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 94, 958 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK1 und die IR-Spektren im Beckman IR4 gemessen. Alle Operationen wurden bei weitgehendem Ausschluß von Licht und bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt. Die Destillationen sind im Kugelrohr durchgeführt worden, die angegebenen Siedetemp. sind die des Luftbades.

Phosphoniumsalz des [4-Jod-butyl-(1)]-[tetrahydropyrynyl-(2)]-äthers: 7.6 g 4-Chlorbutanol-(1) erhitzte man mit 13 g Natriumjodid in 50 ccm Aceton 48 Stdn. unter Rückfluß. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser aufgenommen, ausgeäthert und die dunkelbraune Ätherphase mit Natriumsulfat entfärbt. Nach Abdampfen des Äthers und Destillation erhielt man 4-Jod-butanol-(1) als gelbliches Öl, Sdp._{0.08} 62°, Ausb. 61 % d. Th.

Zu 4.3 g Dihydropyran gab man unter Rühren 3 Tropfen wasserfreies Phosphoroxchlorid und ließ anschließend 8.6 g 4-Jod-butanol-(1) langsam zutropfen. Nach 12 Stdn. destillierte man den Tetrahydropyrynyläther III i. Vak.: Sdp._{0.02} 86–91°, Ausb. 68 % d. Th.

8.2 g III erwärmte man mit 8.4 g Triphenylphosphin in 50 ccm absol. Äther 48 Stdn. im Bombenrohr auf 100°. Das grob kristallin anfallende Salz wurde zerkleinert, mehrfach mit Äther gewaschen und 4 Stdn. bei 120° an der Ölpumpe getrocknet. Die weißen Kristalle schmolzen nach Umkristallisieren aus Äther/Aceton bei 181°.

C₂₇H₃₂O₂PJ (546.4) Ber. J 23.2 Gef. J 24.1

Tetradecatriin-(8.10.12)-dien-(4.6)-ol-(1)-acetat (I): 4.9 g des vorstehenden Phosphoniumsalzes, in 150 ccm absol. Äther suspendiert, versetzte man mit 11.6 ccm 1.25 n Butyllithium in Äther. Nach 30 Min. gab man langsam 780 mg Decatriin-(4.6.8)-en-(2)-al-(1) (II), in 60 ccm absol. Äther gelöst, hinzu und erwärmte 3 Stdn. zum Sieden. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert und nach Abdampfen des Äthers 30 Min. in 40 ccm Methanol und 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure gekocht. Die Säure wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und das Methanol i. Vak. weitgehend verdampft. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Den Rückstand filtrierte man, in Petroläther/Äther (1:1) gelöst, über Aluminiumoxyd. Nach Vereinigen der spektral einheitlichen Fraktionen und Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man 750 mg Polyinalkohol VI. 400 mg davon wurden mit 10 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das Acetanhydrid verdampfte man i. Vak., versetzte den Rückstand mit Wasser, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat und ätherte aus. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (20:1) eluierte man 200 mg des Acetats I. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolzen die farblosen Kristalle bei 36–37°. Das IR-Spektrum war völlig identisch mit dem von natürlichem I. UV-Spektrum: λ_{\max} = 348, 325, 305.5, 288, 268.5, 258 m μ (ϵ = 33900, 41600, 27500, 14600, 114500, 56300).

Azobenzolcarbonsäureester (VII): 350 mg VI wurden mit Azobenzolcarbonsäurechlorid in Pyridin/Benzol verestert. Das Reaktionsprodukt wurde chromatographisch gereinigt. Orangefarbene Kristalle aus Petroläther, Schmp. 117°. Das IR-Spektrum war mit dem aus natürlichem VI erhaltenen Azobenzolcarbonsäureester identisch. Auch der Misch-Schmp. zeigte keine Depression. UV-Spektrum: λ_{\max} = 348, 325, 305, 288, 268.5, 258 m μ (ϵ = 47000, 65000, 46000, 24900, 109500, 57000).

C₂₇H₂₂N₂O₂ (406.5) Ber. C 79.77 H 5.46 Gef. C 79.07 H 5.94

6-Hydroxy-octadiin-(2.4)-en-(7)-al-(1) (XIV): 2.6 g Lithium wurden in flüss. Ammoniak mit Acetylen zum Lithiumacetylid umgesetzt und dieses mit 18.6 g Acrolein zur Reaktion gebracht. Nach 15 Min. zersetzte man mit Ammoniumchlorid, dampfte das Lösungsmittel ab und ätherte nach Zusatz von Wasser aus. Das Penten-(4)-in-(1)-ol-(3) wurde nach Ab-

dampfen des Äthers i. Vak. destilliert. Farbloses Öl, Sdp.₆₀ 58°, Ausb. 56% d. Th. 9 g davon in 70 ccm Äther versetzte man mit einer aus 9 ccm *Brom*, 90 g Eis, 40 g Wasser und 16.3 g Natriumhydroxyd bereiteten Natriumhypobromitlösung und schüttelte 6 Stdn. unter Zusatz von wenig Kaliumstearat als Emulgator. Anschließend wurde mit Äther ausgezogen, die Ätherauszüge getrocknet und nach Verdampfen des Lösungsmittels das *Bromid XI* i. Vak. destilliert: Farbloses Öl, Sdp.₁₂ 85°, Ausb. 11.9 g.

4.5 g 3.3-Diäthoxy-propin-(1) (X), gelöst in 30 ccm Methanol, wurden mit 186 mg Kupfer(I)-chlorid, 930 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 9.3 ccm einer 50-proz. Äthylaminlösung versetzt. Man gab zu der Lösung unter Rühren tropfenweise 6.2 g XI hinzu, wobei die Reaktionstemperatur unter 30° gehalten wurde, und ließ 30 Min. nachreagieren. Es wurde mit wäbr. Kaliumcyanidlösung zersetzt, ausgeäthert und die Ätherauszüge mit verd. Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Äthers nahm man den Rückstand in 100 ccm Methanol auf, versetzte mit 50 ccm Wasser und 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure und ließ zur Spaltung des Acetals 24 Stdn. stehen. Anschließend wurde in Wasser aufgenommen, ausgeäthert und die Ätherauszüge neutral gewaschen. Nach Chromatographie an Aluminiumoxyd erhielt man neben ungespaltenem Acetal 2.1 g des *Aldehyds XIV*. $\lambda_{\max} = 285, 269, 255, 241 \text{ m}\mu$. IR-Spektrum: —CHO 2840, 1680; —C≡C— 2240, 2150; —OH 3620/cm.

cis-1-Brom-nonen-(1) (XIII): Eine Mischung von 20 g *n-Octylaldehyd* und 16.4 g *Malonsäure* wurde mit 35 ccm Pyridin 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion säuerte man mit verd. Schwefelsäure an und ätherte aus. Zur Entfernung saurer Verunreinigungen nahm man nach Verdampfen des Äthers in wenig Methanol auf, machte alkalisch und ätherte aus. Nach Ansäuern wurde erneut ausgeäthert und die Säure i. Vak. destilliert. Sdp._{0.2} 120°, Ausb. 15 g.

Eine gerührte Lösung von 21 g *n-Decensäure* in 40 ccm Schwefelkohlenstoff versetzte man unter Eiskühlung tropfenweise mit 7 ccm *Brom* und ließ 15 Stdn. stehen. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und die α,β -Dibrom-caprinsäure ohne jede weitere Reinigung mit 50 ccm Pyridin 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen säuerte man das Reaktionsgemisch mit konz. Salzsäure unter Eiskühlung an und trieb das *Bromid XIII* mit Wasserdampf ab. Das Destillat ätherte man aus und destillierte i. Vak. Farbloses Öl, Sdp._{0.6} 46°, Ausb. 6.5 g. IR-Spektrum: —CH=CHBr 3090, 1725, 1630/cm.

Falcarin-diol (XV): 3.4 g *1-Brom-nonen-(1)* wurden in 20 ccm absol. Äther mit 115 mg Lithium umgesetzt und anschließend unter Eiskühlung mit 1.9 g *Aldehyd XIV* tropfenweise unter Rühren versetzt. Das braune Reaktionsprodukt ätherte man nach Zersetzen mit Ammoniumchloridlösung aus und chromatographierte das Diol in Benzol an Aluminiumoxyd (Akt.-St. III). IR-Spektrum: —OH 36720, 3420; —C≡C— 2170/cm.

Falcarin-dion (IX): 482 mg *Diol XV* wurden mit 5 g aktivem Braunstein in 30 ccm Äther 4 Stdn. gerührt. Nach Abfiltrieren des Braunsteins und Abdampfen des Äthers chromatographierte man an 40 g Kieselgel. Das spektrale reine Produkt konnte wie schon der Naturstoff nicht kristallin erhalten werden. Das IR-Spektrum war identisch mit dem von natürlichem *Falcarin-dion*. UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 303, 285, 268, 253, 242 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6780, 9850, 11400, 12780, 14300$). IR-Spektrum: —C≡C— 2200, 2130; >C=O 1660; —CH=CH₂ 980, 964/cm.

Dihydromethoxy-falcarin-dion (XVI): 20 mg IX wurden in 5 ccm *Methanol* unter Zusatz von 0.5 ccm 10-proz. Schwefelsäure 15 Min. gekocht. Das Reaktionsprodukt chromatographierte man an Kieselgel. Mit Petroläther/Äther (15%) eluierte man das Additionsprodukt. UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 297, 279.5, 264, 250, 242, 223 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 3940, 5940, 73300, 9400, 10150, 14200$). IR-Spektrum: —C≡C— 2200, 2135; >C=O 1685, 1660/cm.