

Ferdinand Bohlmann, Heinz Mönch und Ulrich Niedballa

Polyacetylenverbindungen, XCIII¹⁾

Struktur und Synthese einiger Acetylenverbindungen aus *Chrysanthemum maximum* Ramond.

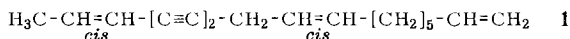
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 26. Juli 1965)

Aus den oberirdischen Teilen von *Chrysanthemum maximum* Ramond, lassen sich neben bereits bekannten Verbindungen drei neue Substanzen mit einem Diin-en-Chromophor isolieren. Die Strukturen werden durch die physikalischen Daten sowie durch Synthese gesichert.

Die Untersuchung der oberirdischen Teile von *Chrysanthemum maximum* Ramond, ergibt, daß sie neben bereits bekannten Acetylenverbindungen in sehr geringer Konzentration drei neue Substanzen enthalten. Nach mehrfacher Chromatographie der unpolarsten Fraktionen isoliert man neben Spuren eines En-diin-diens einen Kohlenwasserstoff, dessen UV-Spektrum das Vorliegen eines Diin-ens erkennen läßt. Das IR-Spektrum zeigt neben einer C≡C-Bande (2250/cm) die charakteristischen Banden für eine unkonjugierte Vinylgruppe (915, 995, 1640, 1840 und 3090/cm).

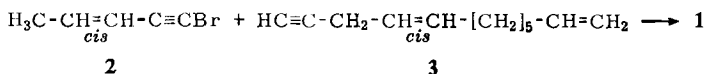
Da im Gebiet um 950/cm keine Bande vorhanden ist, muß ein *cis*-En-diin vorliegen. Das NMR-Spektrum zeigt ein Doppeldublett bei 8.12 τ ($J = 7$ und 1.5 Hz) (3), das charakteristisch ist für die Gruppierung H₃C—CH=CH—. Ein verbreitertes Dublett bei 6.01 τ ($J = 5$ Hz) (2) kann nur einer Methylengruppe zwischen einer Dreifachbindung und einer Doppelbindung zugeordnet werden. Das sehr komplizierte Gebiet der olefinischen Signale zeigt Multipletts bei 5—5.25 τ (2) und 4.4—4.7 τ (3), die nur unvollständig analysierbar sind. Das erste Multiplett zeigt die charakteristische Struktur einer =CH₂-Gruppe. Ein in Quartetts aufgespaltenes Dublett bei 4.0 τ (1) ($J = 11$ und 7) muß dem olefinischen Proton der *cis*-Propylengruppe zugeordnet werden. Ein Multiplett bei 8.0 τ (4) entspricht zwei CH₂-Gruppen neben Doppelbindungen, während ein Multiplett bei 8.7 τ (6) drei normalen Methylengruppen zugeordnet werden muß. Die katalytische Hydrierung liefert n-Heptadecan, das gaschromatographisch identifiziert wurde. Mit diesen Daten ist nur Struktur **1** vereinbar:



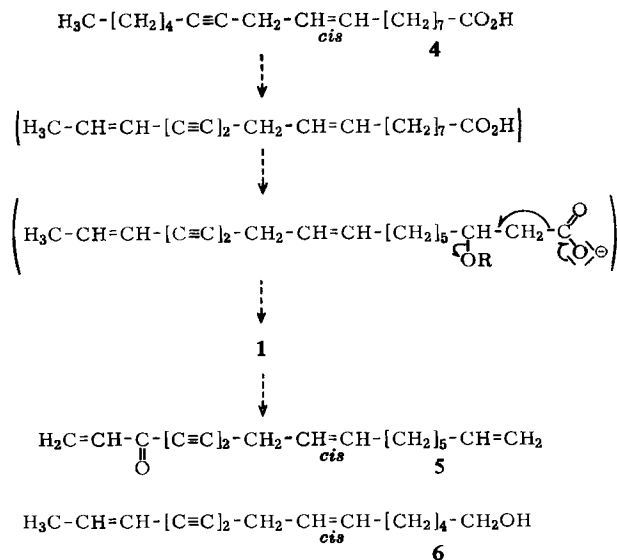
Das Massenspektrum ist ebenfalls gut mit **1** in Einklang zu bringen. Zur endgültigen Bestätigung haben wir **1** synthetisch dargestellt. Ausgehend von der Acetylen-

¹⁾ XCII. Mitteil.: F. Bohlmann und W. v. Kap-herr, Chem. Ber. 99, 148 (1966).

verbindung **3**²⁾ erhält man durch Cadiot-Kupplung mit **2** den Kohlenwasserstoff **1**, der in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff übereinstimmt:

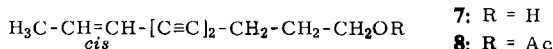


Der Kohlenwasserstoff **1** ist offenbar biogenetisch eng verwandt mit dem Dehydrofalcarinon (**5**)³⁾, sowie evtl. auch mit der ebenfalls aus einer Composite isolierten C₁₈-Fettsäure **4**⁴⁾, wenn man eine biologische Dehydrierung annehmen kann. Weiterhin steht auch der Alkohol **6** in eng biogenetischer Beziehung zu **1**.



Untersuchungen mit markierten Substanzen müssen zeigen, ob derartige Umwandlungen tatsächlich in der Pflanze stattfinden.

Außer **1** und zahlreichen bereits bekannten Polyinen haben wir ein Diin-en-acetat und den entsprechenden Alkohol aus den oberirdischen Teilen von *Chrysanthemum maximum* Ramond. isoliert. Wie das IR-Spektrum des Alkohols erkennen läßt, liegt wiederum ein *cis*-En-diin vor. Das NMR-Spektrum ist nur vereinbar mit der Struktur **7**.

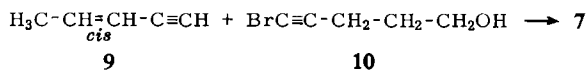


Der Alkohol gibt einen gut kristallisierenden Azobenzolcarbonsäureester, dessen Elementaranalyse auf C₂₃H₂₀N₂O₂ stimmende Werte liefert. Durch Synthese haben wir die Struktur **7** endgültig sichergestellt. Ausgehend von Brompentinol (**10**) erhält man durch Cadiot-Kupplung mit *cis*-Pentenin (**9**) glatt den Alkohol **7**, der in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff übereinstimmt.

²⁾ F. Bohlmann, U. Niedballa und J. Schneider, Chem. Ber. **98**, 3010 (1965).

³⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, H. Jastrow und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **95**, 1320 (1962).

⁴⁾ K. L. Mikolajcak, C. R. Smith, M. O. Bagby und I. A. Wolff, J. org. Chemistry **29**, 318 (1964).



Möglicherweise ist **7** ein biologisches Abbauprodukt von **1**.

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

Beschreibung der Versuche

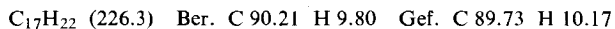
Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian HA 100 mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen. Für die Chromatographien verwandte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und eluierte mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden. Die Gaschromatogramme wurden im Perkin-Elmer F 7 mit Wasserstoff als Trägergas ausgeführt (Carbowachssäule 20 M/30%). Die Analysen verdanken wir unserer Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Isolierung der Polyine aus Chrysanthemum maximum Ramond.: 1.2 kg zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man mit Äther/Petroläther (1:2) und chromatographierte den Extrakt. Mit Petroläther eluierte man ein Kohlenwasserstoffgemisch, das nach mehrfacher Rechromatographie 10 mg **1**, ca. 0.5 mg eines En-diin-diens und 10 mg Hexadeca-trien-(1.6.8)-triin-(10.12.14)⁵⁾ ergab. Neben fünf bekannten Enolätherpolyinen erhielt man nach mehrfacher Rechromatographie der polarerer Anteile 10 mg **8** und 10 mg **7**.

2.9-cis-Heptadecatrien-(2.9.16)-diin-(4.6) (**1**): Farbloses Öl, UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 281, 264.5, 250.5, 237.5, 226 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12300, 15800, 9800, 4300, 1500$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}- 2250$; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 915, 995, 1640, 1840, 3090/cm. NMR-Spektrum: s. allgem. Teil, Mol.-Gew. 226 (massenspektroskop.).

2 mg **1** wurden in Äther/1% Eisessig mit Palladium auf BaSO_4 (5-proz.) hydriert. Das Hydrierungsprodukt war gaschromatographisch identisch mit *n-Heptadecan*.

Synthese von 1: 1.15 g *cis-Dodecadien-(1.8)-in-(11)* (**3**) in 5 ccm Methanol und 1 ccm Tetrahydrofuran wurden nach Zusatz von 12 mg Kupfer(I)-chlorid, 50 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 1.4 ccm 50-proz. Äthylamin-Lösung bei 30° mit 1.15 g *cis-1-Brom-penten-(3)-in-(1)* (**2**) versetzt. Nach 1stdg. Rühren wurde aufgearbeitet und das Reaktionsgemisch chromatographisch aufgetrennt. Man erhielt nach dem UV-Spektrum eine Rohausbeute von 525 mg (33%) **1**, das durch präparative Dünnschichtchromatographie (SiO_2 HF 254, Hexan als mobile Phase) rein erhalten wurde. Das Syntheseprodukt ist nach UV-, IR- und NMR-Spektren, sowie gaschromatographisch identisch mit dem Naturstoff.



cis-Decen-(8)-diin-(4.6)-ol-(1) (**7**): Sdp._{0.05} 95° (Kugelrohr, Badtemp.). UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 281, 264.5, 250.5, 238, 226 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14400, 18300, 11800, 5000, 1300$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}- 2240$; $-\text{CH}=\text{CH}- 3040, 1620$; $-\text{OH}$ 3650/cm. NMR-Spektrum: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$ dd 8.09 τ ($J = 6.8$ und 1.2) (3), dq 3.96 τ ($J = 11$ und 6.8) (1), d 4.55 τ ($J = 11$) (1); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ t 7.56 τ ($J = 6.5$) (2), Quintett 8.26 τ ($J = 6$) (2), t 6.32 τ ($J = 6$) (2), s 8.5 τ (1).

Azobenzolcarbonsäureester: Orangefarbene Kristalle aus Petroläther, Schmp. 102°. UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 322, 281, 264.5, 250.5, 237, 226 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 25300, 24300, 25000, 17600$,

⁵⁾ F. Bohlmann, L. Fanghänel, K.-M. Kleine, H.-D. Kramer, H. Mönch und J. Schuber, Chem. Ber. **98**, 2596 (1965).

13800, 13300). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1730/cm. NMR-Spektrum: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$ dd 8.10 τ ($J = 7$ und 1.4) (3), dq 3.96 τ ($J = 11$ und 7) (1), d 4.57 τ ($J = 11$) (1); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OAz}$ t 7.47 τ ($J = 7$) (2), Quintett 7.96 τ ($J = 6.5$) (2), t 5.60 τ ($J = 6$) (2).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (356.4) Ber. C 77.51 H 5.66 N 7.86 Gef. C 77.58 H 5.94 N 7.54

cis-Decen-(8)-diin-(4.6)-ol-(1)-acetat (8): Farbloses Öl, IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 3040, 1620, $-\text{OAc}$ 1750, 1245/cm. Durch milde Verseifung mit wäbr. methanolischer Kalilauge erhielt man den Alkohol 7.

Synthese von 7: 1.00 g *cis-Penten-(3)-in-(1)* (9) in 14 ccm Methanol wurden nach Zugabe von 15 mg Kupfer(I)-chlorid, 50 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 2.5 ccm 50-proz. Äthylamin-Lösung mit 1.99 g *5-Brom-pentin-(4)-ol-(1)* (10) in 6 ccm Methanol versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei 30° wurde aufgearbeitet. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man 1.39 g 7 (67%), identisch nach UV-, IR- und NMR-Spektrum mit dem Naturstoff, ebenso war der Azobenzolcarbonsäureester identisch mit dem von 7. [353/65]