

Ferdinand Bohlmann und Käthe-Marie Kleine

Polyacetylenverbindungen, XCIV¹⁾

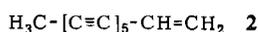
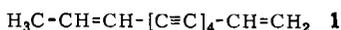
Die Polyine aus *Cousinia hystrix* C. A. May

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 31. Juli 1965)

Die Wurzeln von *Cousinia hystrix* enthalten neben bereits bekannten Polyinen einen C₁₇-Alkohol, dessen Struktur aufgeklärt wird.

Die botanische Gattung *Cousinia* gehört zum Tribus *Cynareae*, in dem das Enttrain-en **1** sehr häufig zu finden ist. Die Wurzeln von *Cousinia hystrix* C. A. May enthalten nur Spuren von **1** und in kleiner Menge das Pentain-en **2**. Aus den polaren



Anteilen läßt sich dagegen ein Alkohol mit dem charakteristischen UV-Spektrum eines En-diin-ens isolieren. Auch nach wiederholter Säulen- und Dünnschicht-Chromatographie gelingt es nicht, diese Substanz rein zu erhalten. Das IR-Spektrum der weitgehend gereinigten Verbindung zeigt die Anwesenheit einer OH-Gruppe (3640/cm), von Dreifachbindungen (2240/cm) sowie einer monosubstituierten Vinylgruppe (995, 915/cm), während *trans*-disubstituierte Doppelbindungen nicht vorhanden sind. Das NMR-Spektrum läßt die Gruppierung H₃C—CH=CH— (*cis*), die Vinylgruppe sowie mehrere CH₂-Gruppen vermuten. Durch Mangandioxyd-Oxydation erhält man ein Keton, das nach Chromatographie völlig rein erhalten wird. Die bei 33–34° schmelzenden Kristalle zeigen das UV-Spektrum eines En-diin-ens, während das IR-Spektrum jetzt eine intensive C≡C-Bande bei 2200/cm mit Nebenbanden bei 2230 und 2130/cm zeigt. Die Carbonylbande ist ebenfalls aufgespalten (1698, 1674/cm) und im C=C-Valenzschwingungsgebiet liegen drei Banden. Die intensive Bande bei 1584/cm dürfte einer Doppelbindung in Konjugation zur Carbonylgruppe zuzuordnen sein. Eine Vinylgruppe gibt sich durch Banden bei 3080, 1835, 1642, 1000 und 919/cm zu erkennen. Das NMR-Spektrum zeigt einen sehr komplizierten olefinischen Signalbereich, der jedoch weitgehend interpretiert werden kann. Ein AB-Quartett bei 3.79 τ (**2**) ist charakteristisch für die Gruppierung ≡C—CH=CH—CO— (*cis*). Daneben ist ein Teil eines Doppelquartetts bei 3.70 τ (**1**) zu erkennen, das dem olefinischen Proton neben der Methylgruppe (dd 8.03 τ, *J* = 6.6 und 1.5 Hz) zukommen muß. Die Vinylgruppe gibt die typischen Multipletts bei 4.5 τ und 4.9–5.2 τ (**3**). Ein Triplett bei 7.27 τ (**2**) entspricht einer CH₂-Gruppe neben einer CO-Gruppe, während ein Multi-

¹⁾ XCIII. Mitteil.: F. Bohlmann, H. Mönch und U. Niedballa, Chem. Ber. **99**, 586 (1966), vorstehend.

Das weitgehend gereinigte Präparat zeigte UV-Maxima in Äther bei 313, 294 und 277 m μ .
 IR: —OH 3640; —C \equiv C— 2240; —CH=CH₂ 1650, 995, 915/cm.

NMR: H₃C—CH=CH— dd 8.04 τ (3) (J = 6.5 und 1.5 Hz), dq 3.7 τ (1) (J = 11 und 6.5 Hz), m 4.3 τ (1); —CH=CH₂ m 4.5 τ (1) und m 4.9—5.2 τ (2); —CH—O— m 5.45 τ (1); —CH₂—C= m 8.0 τ (2); —[CH₂]₄— m 8.5 τ (8); —OH 7.15 τ .

Der Alkohol **3** wurde in 10 ccm Äther mit 500 mg MnO₂ 4 Stdn. bei 20° gerührt. Nach Chromatographie erhielt man 13 mg **4** neben unverändertem **3** und Spuren des isomerisierten Ketons (9.10-*trans*).

IR: —C \equiv C— 2200; —CO—CH=CH— 1700, 1685, 1590, 958; —CH=CH₂ 990, 916/cm.

cis.cis-Heptadeca-trien-(1.9.15)-diin-(11.13)-on-(8) (**4**): Gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 33—34°.

UV (Hexan): λ_{\max} 335.5, 314.5, 307, 260, 248.5, 233 m μ (ϵ = 11 300, 13 400, 12 600, 18 400, 19 700, 18 800).

IR: —C \equiv C— 2230, 2200, 2130; —CO—CH=CH— 1698, 1674, 1584; —CH=CH₂ 3080, 1835, 1642, 1000, 919; —CH=CH— 1615/cm.

NMR-Spektrum s. theoret. Teil.

C₁₇H₂₀O (240.3) Ber. C 84.97 H 8.39 Gef. C 84.48 H 8.07

2 mg **4** hydrierte man in Äther mit 1% Eisessigzusatz mit Palladium auf Bariumsulfat (5-proz.). Das kristallisierte Hydrierungsprodukt war gaschromatographisch identisch mit *n-Heptadecanon-(8)* (Perkin-Elmer F 7, 30-proz. Carbowachs 20 M-Säule mit Wasserstoff als Trägergas, Temp. 190°).

[368/65]