

Ferdinand Bohlmann, Christa Zdero und Peter-Helmut Bonnet

Polyacetylenverbindungen, CXI¹⁾

Über einen neuen Polyinester aus *Sanvitalia procumbens* Lam.

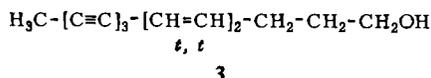
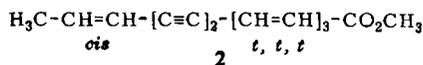
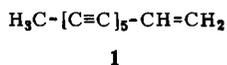
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 20. April 1966)

Aus einer zum Tribus *Heliantheae* gehörenden *Sanvitalia*-Art wird ein neuer C₁₄-Ester (2) isoliert, in seiner Struktur aufgeklärt und synthetisch dargestellt.

Die zum Tribus *Heliantheae* gehörende Gattung *Sanvitalia* ist bisher noch nicht auf Inhaltsstoffe untersucht worden. Wir haben daher *Sanvitalia procumbens* Lam. angebaut und extrahiert. Während die oberirdischen Teile praktisch keine Acetylenverbindungen enthalten, findet man in den Wurzeln das für den ganzen Tribus charakteristische Pentain-en 1.

Aus den etwas polarerer Fraktionen läßt sich dagegen eine Substanz mit einem breiten UV-Maximum bei 348 m μ sowie niedrigeren Maxima, die einem Diin-Teilchromophor entsprechen, isolieren. Im IR-Spektrum sind Acetylenbanden bei 2240 und 2210/cm und eine Carbonylbande bei 1730/cm zu erkennen. Banden bei 1627 und 1011/cm dürften einem *trans.trans.trans*-Trien zuzuordnen sein. Wertvolle Aufschlüsse über die Struktur gewinnt man weiter aus dem NMR-Spektrum. Ein Doppeldublett bei 8.06 τ (3) ($J = 7$ und 1.6 Hz) sowie dq bei 4.46 τ (1) ($J = 11$ und 1.6 Hz) und dq 3.88 τ (1) ($J = 11$ und 7 Hz) zeigen das Vorliegen der Gruppierung *cis*-H₃C-CH=CH-[C \equiv C]_n-. Weitere olefinische Signale erscheinen als Doppeldublett bei 2.79 τ (1) ($J = 15$ und 10 Hz) und als Dublett bei 4.16 τ (1) ($J = 15$ Hz). Die übrigen olefinischen Signale sind Multiplets bei 3.1 bis 3.7 τ und entsprechen vier weiteren Protonen. Ein Singulett bei 6.32 τ (3) deutet auf das Vorliegen einer Methylestergruppierung. Als wahrscheinliche Struktur kommt somit nur 2 in Betracht.



Die katalytische Hydrierung liefert entsprechend n-Tetradecansäure-methylester, der gaschromatographisch identifiziert werden kann.

Als weitere Substanz läßt sich noch das schon bekannte Carbinol 3²⁾ isolieren.

¹⁾ CX. Mitteil.: F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Chem. Ber. 99, 2828 (1966).

²⁾ F. Bohlmann, W. v. Kap-herr, L. Fanghänel und C. Arndt, Chem. Ber. 98, 1411 (1965).

1 mg 2 hydrierte man in 5 ccm Äther unter Zusatz von 1% Eisessig mit Palladium/BaSO₄ (5-proz.). Der hydrierte Ester war gaschromatographisch identisch mit *n*-Tetradecansäure-methylester (Perkin-Elmer F 7, Carbowax 20 M-Säule, 190°, Wasserstoff als Trägergas).

2-*trans*-8-*cis*-Decadien-(2.8)-diin-(4.6)-ol-(1) (9): Zu 727 mg *cis*-Penten-(2)-in-(4) (6), 60 mg Kupfer(I)-chlorid, 250 mg Hydroxylaminhydrochlorid, 15 ccm 50-proz. Äthylamin-Lösung in 3 ccm Wasser und 50 ccm Methanol gab man bei 20° 1.61 g 5-Brom-penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (7) in 5 ccm Methanol. Nach 90 Min. versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Nach Neutralwaschen und Trocknen der Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand an 100 g Al₂O₃ chromatographiert. Mit Petroläther/Äther eluierte man 1.12 g 2-*trans*-8-*cis*-Decadien-(2.8)-diin-(4.6)-ol-(1) (8) (50%).

IR: —C≡C— 2225; *trans*-CH=CH— 3040, 1630, 950; —OH 3650/cm.

600 mg 8 wurden in 100 ccm Äther 45 Min. mit 6 g Mangandioxid gerührt. Nach Abfiltrieren des Mangandioxids wurde der Eindampfrückstand chromatographiert. Die mit Petroläther/3% Äther eluierte Fraktion destillierte man im Kugelrohr, Sdp._{0,1} 60–70° (Luftbadtemp.). Ausb. 61%.

UV: λ_{max} 339, 317.5, 299, 281, 259.5, 246.5, 235.5 mμ (ε = 14900, 18300, 14100, 8700, 21200, 23300, 20300).

IR: —C≡C— 2205, 2140; —CHO 2750, 1695; *trans*-CH=CH— 957/cm.

NMR: *cis*-H₃C—CH=CH—[C≡C]₂— dd 8.07 τ (3) (*J* = 7 und 1.5), dq 3.76 τ (1) (*J* = 11 und 7), dq 4.44 τ (1) (*J* = 11 und 1.5); *trans*-CH=CH—CHO m 3.46 τ (2), dd 0.46 τ (1) (*J* = 5.5 und 2).

C₁₀H₈O (144.2) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.53 H 5.62

Synthese von 2: 275 mg 9 in 30 ccm absol. Methanol gab man zu einer Ylen-Lösung aus 1.76 g des Triphenylphosphoniumsalzes von *γ*-Brom-crotonsäure-methylester in 100 ccm absol. Methanol. Nach 90 Min. wurde aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt chromatographiert. Mit Petroläther/5% Äther eluierte man 277 mg 2 (64%). Gelbliche Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 104°. NMR-, UV- und IR-Spektren stimmten mit denen des Naturstoffs überein.

C₁₅H₁₄O₂ (226.3) Ber. C 79.63 H 6.24 Gef. C 79.80 H 6.51

[164/66]