

Ferdinand Bohlmann und Ulrich Niedballa

Polyacetylenverbindungen, CXXXI¹⁾

Synthesen der Acetylenverbindungen aus *Dahlia merckii* Lehm.

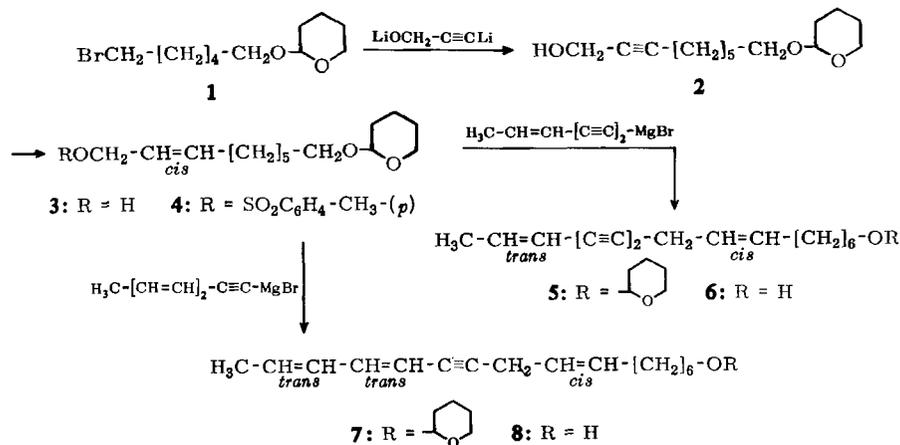
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 9. Januar 1967)

Die Strukturen der C₁₆-Verbindungen **6**, **8**, **13** und **14** aus *Dahlia merckii* Lehm. werden durch Synthese sichergestellt.

Vor einiger Zeit haben wir über das Vorkommen von C₁₆-Verbindungen bei *Dahlia merckii* Lehm. berichtet²⁾. Neben dem Dien-in-dien-alkohol **13** und -acetat **14** enthält diese Pflanze zwei biogenetisch interessante Acetylenverbindungen mit isolierter *cis*-Doppelbindung (**6** und **8**). Da diese Substanzen nur in sehr kleinen Mengen isoliert werden konnten, war eine Synthese notwendig.

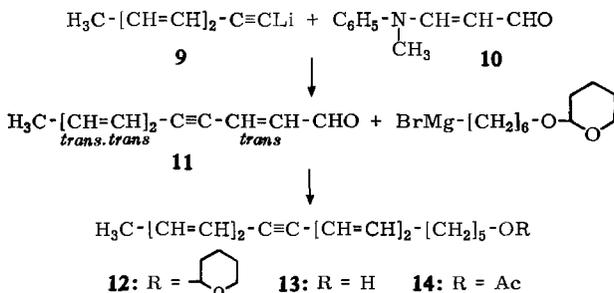
Für den Aufbau von **6** und **8** diente Hexandiol-(1.6) als Ausgangsmaterial, das mit Bromwasserstoff und durch anschließende Umsetzung mit Dihydropyran den geschützten Brom-alkohol **1** ergibt. Mit der Lithiumverbindung des Propargylalkohols liefert **1** in flüssigem Ammoniak den Alkohol **2**, der nach partieller Hydrierung (**3**) in das Tosylat **4** übergeführt wird. Setzt man **4** mit der Grignard-Verbindung von Hepten-(5)-diin-(1.3) bzw. Heptadien-(3.5)-in-(1) um, so erhält man nach Abspaltung der Schutzgruppe die Alkohole **6** und **8**. Der Alkohol **8** stellt jedoch ein *cis,trans*-Isomerenmisch dar. Das gewünschte *trans,trans*-Isomere läßt sich über die Harnstoff-Einschlußverbindung abtrennen. Die aus den beiden Alkoholen **6** und **8** dargestellten Azobenzolcarbonsäureester sind mit denen aus den Naturstoffen identisch.



¹⁾ CXXX. Mitteil.: F. Bohlmann und H. Kapteyn, Chem. Ber. 100, 1927 (1967), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 98, 872 (1965).

Auch der aus *Dahlia merckii* Lehm. isolierte Alkohol **13** läßt sich ausgehend von **1** darstellen. Durch Umsetzung von Decatrien-(2.6.8)-in-(4)-al-(1) (**11**) mit der Grignard-Verbindung von **1** erhält man ein Carbinol, das durch Wasserabspaltung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol zu **12** dehydratisiert werden kann. Nach Abspaltung der Schutzgruppe erhält man den Alkohol **13**, der mit dem Naturstoff identisch ist. Ebenso ist das aus **13** erhaltene Acetat **14** mit dem natürlichen identisch. Der Aldehyd **11** wird durch Umsetzung von Heptadien-(3.5)-in-(1) als Lithiumverbindung (**9**) mit 3-Methylanilino-propenal (**10**) dargestellt.



Somit sind die Strukturen aller C_{16} -Verbindungen aus *Dahlia merckii* Lehm. durch Synthese sichergestellt.

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

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1 und die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9 aufgenommen. Die Chromatographien wurden an Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer) durchgeführt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt, die angegebenen Siedetemperaturen beziehen sich auf die Temperatur des Luftbades. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

cis.trans-Hexadecadien-(7.14)-diin-(10.12)-ol-(1) (**6**): 45.25 g 6-Brom-hexanol-(1) tropfte man zu 22 g Dihydropyran und 0.05 ccm konz. Salzsäure. Nach 12stdg. Rühren nahm man in Äther auf, wusch neutral und dampfte die getrocknete Lösung i. Vak. ein. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Sdp._{0.01} 95°, Ausb. 93% [6-Brom-hexyl]-tetrahydropyranyl-(2)-äther (**1**).

Zu einer Suspension des Amids aus 2.8 g Lithium in flüss. Ammoniak tropfte man 11.2 g Propargylalkohol in 15 ccm THF, gab nach 15 Min. 26.5 g **1** in 25 ccm THF hinzu und rührte 7 Stdn. bei der Temp. des siedenden Ammoniaks. Nach Zugabe von 30 g Ammoniumchlorid wurde das Ammoniak abgedampft und der Rückstand mit Äther digeriert. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Sdp._{0.05} 135°, Ausb. 86% [9-Hydroxy-nonin-(7)-yl]-tetrahydropyranyl-(2)-äther (**2**).

IR: —OH 3630; —C=C— 2240/cm.

19.7 g **2** in 250 ccm Äther hydrierte man mit 2.5 g Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme eines Moläquiv. Wasserstoff. Nach Abfiltrieren des Katalysators destillierte man den Eindampfrückstand i. Vak. Sdp._{0.05} 135°, Ausb. 91% [9-Hydroxy-nonen-(7)-yl]-tetrahydropyranyl-(2)-äther (**3**). **3** wurde durch Chromatographie an 500 g Al_2O_3 von geringen Mengen Verunreinigungen befreit (eluiert mit Äther/Petroläther 1 : 2).

IR: —OH 3630; —CH=CH— 3030, 1665/cm.

23 g **3** in 250 ccm Äther versetzte man mit 30 g gepulvertem *KOH* und fügte unter starkem Rühren und Kühlen auf -5° 19.5 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 150 ccm Äther in 2 Stdn. hinzu. Nach 3stdg. Rühren filtrierte man die Ätherlösung und setzte den Eindampfrückstand (**4**) ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion ein.

Zu einer Grignard-Lösung aus 1.31 g Äthylbromid und 350 mg *Magnesium* in 15 ccm THF tropfte man 1.35 g Hepten-(5)-diin-(1.3)³ in 50 ccm Petroläther. Man rührte 30 Min. bei Raumtemp., destillierte die Hauptmenge des Petroläthers ab und versetzte mit 20 ccm THF sowie 10 mg Kupfer(I)-chlorid. Bei 30° tropfte man unter Rühren 2.0 g **4** in 10 ccm THF hinzu und erwärmte $2\frac{1}{2}$ Stdn. zum Sieden. Die erkaltete Lösung zersetzte man mit Ammoniumchlorid-Lösung und nahm in Äther auf. Die getrocknete Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in 35 ccm Methanol gelöst und mit 1 ccm $2n$ H_2SO_4 versetzt. Nach 12stdg. Rühren nahm man in Äther auf und chromatographierte das Reaktionsprodukt an 60 g Al_2O_3 . Der Alkohol **6** wurde mit Äther/Petroläther (1 : 3) eluiert. Schwach gelbliches Öl, Ausb. 79%.

IR: $-OH$ 3650; $-C\equiv C-$ 2260, *tr*- $CH=CH-$ 955/cm.

Azobenzolcarbonsäureester: 75 mg **6** wurden in Benzol/Pyridin mit 110 mg *Azobenzolcarbonsäurechlorid* 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Der durch Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 9) gereinigte Ester kristallisierte aus Petroläther. Schmp. 46–46.5° (Lit.²): 46°, Ausb. 54%.

IR: $-C\equiv C-$ 2180, $-CO_2R$ 1730; *tr*- $CH=CH-$ 955/cm.

UV: λ_{max} 322.5, 281.3, 265.5, 250.6, 237.3 $m\mu$ ($\epsilon = 23\,800, 25\,750, 28\,100, 22\,150, 20\,400$).

$C_{29}H_{30}N_2O_2$ (438.6) Ber. C 79.50 H 6.85 N 6.40 Gef. C 79.52 H 6.90 N 6.24

cis.trans.trans-Hexadecatrien-(7.12.14)-in-(10)-ol-(1) (**8**): Analog der Darstellung von **6** erhielt man aus Heptadien-(3.5)-in-(1)⁴ und **4** in 77-proz. Ausb. **8** als Isomerenmisch. Zur Trennung gab man 3.6 g **8** zu einer warmen Lösung von 14 g Harnstoff in 70 ccm Methanol. Innerhalb von 24 Stdn. ließ man langsam erkalten und isolierte die ausgefallenen Kristalle. Diese wurden in 70 ccm verd. Schwefelsäure mit Petroläther geschüttelt. Die getrocknete und eingedampfte Petrolätherphase hinterließ 102 mg 7-*cis*-12.14-*trans.trans*-**8**. Sdp._{0.001} 130–135°.

IR: $-OH$ 3640; $-C\equiv C-$ 2230; *tr.tr*- $[CH=CH]_2-$ 3030, 1650, 990/cm.

Azobenzolcarbonsäureester: Schmp. 51–51.5° (aus Petroläther) (Lit.²): 50°.

IR: $-C\equiv C-$ 2230; *tr.tr*- $[CH=CH]_2-$ 1650, 985/cm.

UV: λ_{max} 322.5, 273.5, 263.5 $m\mu$ ($\epsilon = 23\,200, 34\,300, 41\,900$).

$C_{29}H_{32}N_2O_2$ (440.6) Ber. C 79.05 H 7.28 N 6.36 Gef. C 79.13 H 7.26 N 6.32

„all“-*trans*-Hexadecatetraen-(6.8.12.14)-in-(10)-ol-(1) (**13**): Das Amid aus 490 mg Lithium in 150 ccm flüssigem Ammoniak versetzte man mit 6.45 g Heptadien-(3.5)-in-(1) in 40 ccm Äther. Nach 10 Min. Rühren tropfte man 11.25 g 3-Methylanilino-propenal (**10**) in 60 ccm THF hinzu, gab nach 1stdg. Rühren 10 g Ammoniumchlorid hinzu, verdampfte das Ammoniak, nahm nach Zugabe von Wasser in Äther auf und schüttelte die Lösung (200 ccm) 2 Stdn. mit 200 ccm 20-proz. Schwefelsäure. Die neutralgewaschene Ätherlösung wurde eingedampft und chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (10 : 1) eluierte man Decatrien-(2.6.8)-in-(4)-al-(1) (**11**), Ausb. 37%.

IR: *tr.tr*- $[CH=CH]_2-$ 995; *tr*- $CH=CH-$ 965; $-CHO$ 1695/cm.

UV: λ_{max} 342, 330 $m\mu$.

³ F. Bohlmann und H. G. Viehe, Chem. Ber. **87**, 712 (1954).

⁴ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. **99**, 142 (1966).

5.3 g **1** und 650 mg *Magnesium* wurden in 20 ccm THF in die Grignard-Verbindung übergeführt. Bei 40° tropfte man 1.46 g **11** in 10 ccm THF hinzu und rührte 45 Min. bei der gleichen Temp. Nach Abkühlen zersetzte man mit Ammoniumchlorid-Lösung. Das Reaktionsprodukt wurde chromatographisch gereinigt. Mit Äther/Petroläther (1 : 4) eluierte man 3 g des *Carbinols*, das in 1.5 l absol. Benzol mit 12 ccm einer heiß gesättigten Lösung von *p-Toluolsulfonsäure* zum Sieden erhitzt wurde. Nach 1 Min. wurde abgekühlt, neutral gewaschen und eingedampft. Den Rückstand (**12**) löste man in 60 ccm Methanol und rührte über Nacht mit 5 ccm 2*n* *H₂SO₄*. Das Reaktionsprodukt wurde chromatographiert. Mit Äther/Petroläther (1 : 4) eluierte man **13**. Farblose Blättchen, Schmp. 76–77° (aus Petroläther) (Lit.²): 76–77°). Ausb. 51%.

IR: —OH 3645; —C≡C— 2180 · *tr.tr*-[CH=CH]₂— 1645, 995/cm.

UV: λ_{max} 337.6, 316.3, 303.6 mμ (ε = 48 300, 45 500, 32 500).

C₁₆H₂₂O (230.4) Ber. C 83.49 H 9.56 Gef. C 82.73 H 9.80

„*all-trans-1-Acetoxy-hexadecatetraen-(6.8.12.14)-in-(10)* (**14**): 6 mg **13** wurden in 3 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abdampfen des *Acetanhydrids* reinigte man die Substanz durch *Dünnschichtchromatographie* (SiO₂ HF 254, Äther/Petroläther 1 : 9). **14** kristallisierte aus Petroläther in farblosen Blättchen, Schmp. 52–53°.

IR: —C≡C— 2190; —OAc 1750, 1250; *tr.tr*-[CH=CH]₂— 995/cm.

UV: λ_{max} 338, 316.3, 304 mμ (ε = 48 100, 44 600, 31 500).

C₁₈H₂₄O₂ (272.4) Ber. C 79.49 H 8.83 Gef. C 77.59 H 8.71