

Ferdinand Bohlmann und Gregor Haffer

Polyacetylenverbindungen, CXXXVIII¹⁾

Synthese von Polyinen aus *Cotula coronopifolia* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

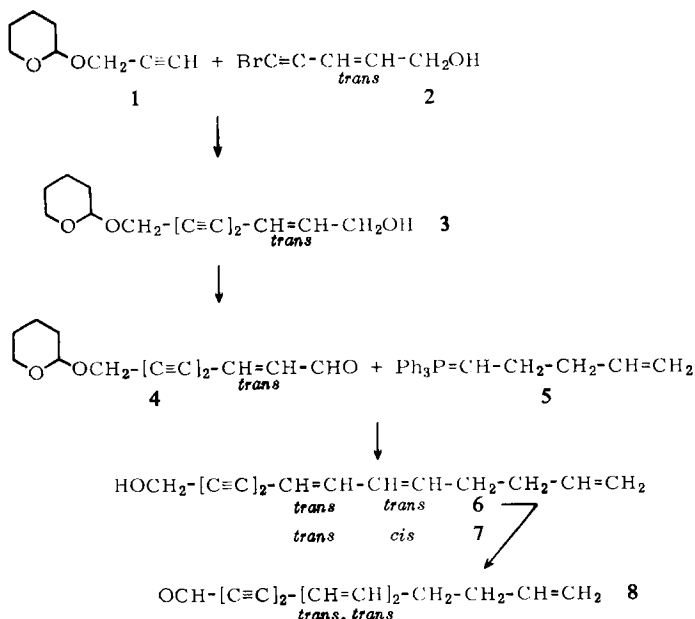
(Eingegangen am 2. Mai 1967)



Für zwei aus *Cotula coronopifolia* L. isolierte C₁₅-Polyin-carbinole wird durch Synthese die Struktur **9** bzw. **10** gesichert.



Aus *Cotula coronopifolia* L. haben wir in sehr kleiner Menge zwei C₁₅-Carbinole isoliert²⁾, deren Strukturen **9** und **10** aus Substanzmangel nicht eindeutig geklärt werden konnten. Es war daher notwendig, die Konstitution dieser Polyine durch Synthese zu sichern.



Ausgehend von Brompenten-in-ol (**2**) erhält man durch *Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung*³⁾ mit **1** das Diin-en **3**. Nach Mangandioxid-Oxydation zum Aldehyd **4**

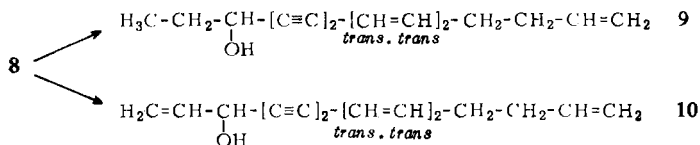
¹⁾ CXXXVII. *Mitteil.*: F. Bohlmann, K.-M. Rode und M. Grenz, Chem. Ber. 100, 3201 (1967).

²⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Chem. Ber. 99, 2828 (1966).

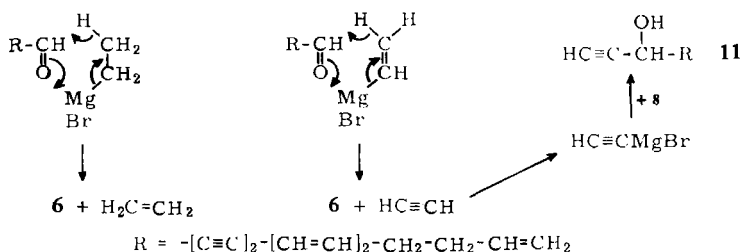
³⁾ W. Chodkiewicz, Ann. Chimie 1957, 867.

liefert die Wittig-Reaktion mit dem Ylen **5** nach Hydrolyse der Schutzgruppe die isomeren Alkohole **6** und **7**. Da das *cis*-Isomere **7** stark überwiegt, ist die Abtrennung des gewünschten *trans.trans*-Isomeren **6** nicht möglich. Durch UV-Isomerisierung läßt sich jedoch das *trans.trans*-Isomere **6** anreichern und durch Chromatographie und Kristallisation rein erhalten. Mangandioxid-Oxydation ergibt den sehr instabilen Aldehyd **8**.

Zur Darstellung der natürlichen Carbinole **9** und **10** muß **8** mit Äthyl- bzw. Vinylmagnesiumbromid umgesetzt werden. Überraschenderweise erhält man in beiden Fällen nur in sehr geringer Ausbeute die gewünschten Polyine **9** bzw. **10**, deren Spektren mit denen der Naturstoffe übereinstimmen.



Hauptprodukt bei den Grignard-Reaktionen ist jeweils das Carbinol **6**. Daneben erhält man bei der Umsetzung von **8** mit Vinylmagnesiumbromid das Carbinol **11**, so daß angenommen werden kann, daß die folgenden Mechanismen die normalen Reaktionen in den Hintergrund treten lassen:



Derartige Reaktionen sind sonst nur bei verzweigten Grignard-Reagenzien zu beobachten. Offenbar liegen bei Acetylenaldehyden besondere Verhältnisse vor. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, welche strukturellen Voraussetzungen derartige Reaktionen begünstigen.

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, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard gemessen. Für die Chromatographien verwandte man SiO_2 bzw. Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II). Die im MS 9 der Firma AEI aufgenommenen Massenspektren verdanken wir Herrn Dr. Schumann.

trans.trans-Tridecatrien-(6.8.12)-diin-(2.4)-ol-(1) (**6**): 56.0 g Tetrahydropyranyl-(2)-äther des Propargylalkohols (**1**) in 50 ccm Methanol/THF versetzte man mit 55 ccm 50proz. Äthylaminlösung, 400 mg Kupfer(I)-chlorid und 8 g Hydroxylamin-hydrochlorid. Unter Rühren und

Einleiten von Stickstoff tropfte man bei 25° 70.95 g *1-Brom-penten-(3)-in-(1)-ol-(5)* (2) in 50 ccm Methanol hinzu und rührte noch 1 Stde. bei 25°. Das Reaktionsprodukt ergab nach Chromatographie (Äther/Petroläther 2 : 3) 55.7 g 3 (63.5%), farbloses, nicht destillierbares Öl.

UV: λ_{\max} 282, 267, 252, 239, 231 m μ .

IR: OH 3615; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1645, 960; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2238/cm.

55.7 g 3 in 700 ccm Äther rührte man 2 Stdn. mit 350 g MnO_2 . Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 6) isolierte man 43.5 g (81%) 4, farbloses, nicht destillierbares Öl.

UV: λ_{\max} 305, 286, 270, 256, 244 m μ .

IR: $-\text{CHO}$ 2750, 1700; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2215, 2150/cm.

31 g *1-Brom-penten-(4)* in 250 ccm Toluol erhitzte man mit 75 g *Triphenylphosphin* 48 Stdn. zum Sieden. Nach Erkalten erhielt man 74.2 g (87%) des Phosphoniumsalzes, Schmp. 198°. Zu 71 g des Salzes, suspendiert in 500 ccm absol. Äther, tropfte man 238 ccm *0.6 n Butyllithium*. Nach 1 Stde. versetzte man bei 0° mit 37.8 g 4 in 300 ccm Äther und erwärmte 1 Stde. zum Sieden. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 10). Ausb. 21 g (45%) des *Tetrahydropranyläthers* von 6/7.

UV: λ_{\max} 311, 293, 236, 226 m μ .

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 995; *trans.cis*-[CH=CH]₂- 965; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920; $-\text{C}-\text{OR}$ 1120, 1040/cm.

21 g des Diin-Gemisches in 50 ccm Aceton rührte man mit 15 ccm *2n H₂SO₄* in 35 ccm Aceton und 20 ccm Methanol 20 Stdn. bei 25°. Das Reaktionsprodukt ergab nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 6) 13.2 g eines Gemisches von 6 und 7 (1 : 2).

6.0 g 6/7-Gemisch in 300 ccm Äther/Petroläther (1:10) bestrahlte man 4 Stdn. mit UV-Licht. Die Chromatographie an 1200 g Al_2O_3 (Äther/Petroläther 1 : 6) ergab eine Fraktion, die hauptsächlich 6 enthielt (3.85 g), aus der bei -30° aus Petroläther 1.6 g farblose Kristalle erhalten wurden (6). Schmp. 42°.

UV: λ_{\max} 309, 294, 237, 226 m μ ($\epsilon = 26800, 33000, 39800, 26700$).

IR: OH 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 995; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920/cm.

NMR: $-\text{[CH}_2\text{]}_2-$ m 7.81 τ (4); $-\text{CH}_2\text{O}$ s 5.63 τ (2); $-\text{CH}=\text{CH}_2$ m 4.0 τ (1) und m 5.0 τ (2); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ d 4.48 τ (1) ($J = 15$), dd 3.30 τ (1) ($J = 14$ und 10) und m 3.7-4.3 τ (2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ (186.2) Ber. C 83.83 H 7.58 Gef. C 83.70 H 7.57

trans.trans-Tridecatrien-(6.8.12)-diin-(2.4)-al-(1) (8): 600 mg 6 in 400 ccm Äther erwärmte man mit 26 g MnO_2 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. zum Sieden. Nach Abfiltrieren des MnO_2 wurde über 10 g Al_2O_3 filtriert und der erhaltene dünnenschichtchromatographisch einheitliche *Aldehyd* wegen seiner Instabilität ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt.

UV: λ_{\max} 350, 330, 317, 299, 260, 250 m μ .

IR: $-\text{CHO}$ 2750, 1660; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200, 2135; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 995; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 925/cm.

NMR: $-\text{CHO}$ s 0.76 τ (1); olef. H m 5.0 τ (2), m 3.8-4.3 τ (3), d 4.40 τ (1) ($J = 15$), dd 3.30 τ (1) ($J = 15$ und 10); $-\text{[CH}_2\text{]}_2-$ m 7.79 τ (4).

trans.trans-Pentadecatrien-(8.10.14)-diin-(4.6)-ol-(3) (9): Zu 6 mMol *Äthylmagnesiumbromid* in 15 ccm THF gab man bei -50° den aus 690 mg 6 erhaltenen *Aldehyd* 8 (ca. 2.7 mMol) in 25 ccm THF. Man rührte zunächst 30 Min. bei 0° und dann 1 Stde. bei 30°, zersetzte mit Eis und Ammoniumchloridlösung und nahm in Äther auf. Das Reaktionsprodukt chromatogra-

phierte man an Al_2O_3 . Man isolierte mit Äther/Petroläther (1:4) 95 mg **6** und aus den etwas unpolaren Fraktionen nach Rechromatographie 61.3 mg (7.7%) **9**, farbloses, nicht destillierbares Öl.

UV: λ_{max} 309, 294, 236, 226 m μ ($\epsilon = 26200, 32000, 35100, 23000$).

IR: OH 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 1640, 995; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 925/cm.

NMR: $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{t}$ 8.98 τ (3) ($J = 7$), dq 8.27 τ (2) ($J = 7$ und 7), t 5.64 τ (1) ($J = 6.5$); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ d 4.53 τ (1) ($J = 15$), dd 3.37 τ (1) ($J = 15$ und 10), m 3.79–4.39 τ (2), m 7.82 τ (4), m ~ 4 τ (1), m 5.02 τ (2).

UV-, IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen des Naturstoffs überein.

Massenspektrum: M^+ 214.135 (ber. 214.136); $\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ *m/e* 173; $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$ *m/e* 185; $\text{M} - \text{CH}_3$ *m/e* 199.

Azobenzolcarbonsäureester: Ausb. 58%, Schmp. 49–49.5° (aus Petroläther).

UV: λ_{max} 310, 296, 236, 226 m μ ($\epsilon = 54600, 51800, 46200, 38200$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1735; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 1640, 995; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920/cm.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (422.5) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63 Gef. C 79.44 H 6.23 N 6.52

trans.trans-Pentadecatetraen-(1.8.10.14)-diin-(4.6)-ol-(3) (**10**): 6 mMol *Vinylmagnesiumbromid* in 15 ccm THF gab man bei -15° zu ca. 2.7 mMol **8** in 25 ccm THF, rührte 3 Stdn. bei 0° und chromatographierte das Reaktionsprodukt an Al_2O_3 (Äther/Petroläther 1:4). Neben 41 mg **6** erhielt man ein Gemisch von **10** und **11** [IR: 3310/cm; NMR: $\equiv\text{CH}$ d 7.09 τ (1) ($J = 2$)], das in Methanol mit 0.06 mMol ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt wurde. Nach Abzentrifugieren des Silbersalzes versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Der Eindampfdruckstand ergab nach Chromatographie 13.8 mg **10** (1.75%) als Öl.

UV: λ_{max} 309, 294, 236, 226 m μ ($\epsilon = 25900, 30300, 33500, 22000$).

IR: OH 3615; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 1640, 995; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920/cm.

NMR: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ m 5.02 τ (4), m 4.0 τ (2); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_2-$ d 4.52 τ (1) ($J = 15$), dd 3.36 τ (1) ($J = 15$ und 10), m 3.7–4.8 τ (2), m 7.82 τ (4).

Massenspektrum: M^+ 212.121 (ber. 212.120); $\text{M} - \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ *m/e* 171.

Die UV-, IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen des Naturstoffs überein.

Azobenzolcarbonsäureester: Ausb. 69%, Schmp. 44.5–46° (aus Petroläther).

UV: λ_{max} 310, 295, 236, 226 m μ ($\epsilon = 54800, 52300, 44700, 36400$).

IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1735; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2235; *trans.trans*-[CH=CH]₂- 1640, 990; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920/cm.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (420.5) Ber. C 79.97 H 5.75 N 6.66 Gef. C 80.03 H 5.77 N 6.42

Das mit KCN-Lösung zersetzte Silbersalz gab nach Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1:2) 8 mg **11**, farbloses Öl.

UV: λ_{max} 309, 294, 236, 226 m μ .

IR: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3310/cm.