

Ferdinand Bohlmann und Reinhard Mieth

Polyacetylenverbindungen, CXLII¹⁾

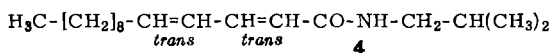
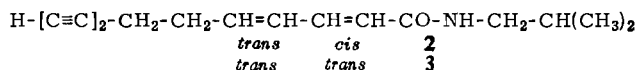
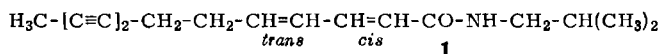
Synthese verschiedener natürlich vorkommender Polyinsäure-isobutylamide

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 23. Juni 1967)

Die Struktur der aus *Echinacea*-Arten sowie aus *Chrysanthemum frutescens* isolierten Isobutylamide wird durch Synthese endgültig gesichert.

Vor einiger Zeit haben wir aus *Echinacea angustifolia* DC und *E. purpurea* Moench. die Isobutylamide **1** und **2** isoliert und ihre Struktur geklärt²⁾. Auch aus *Chrysanthemum frutescens* L. konnten zwei derartige Amide (**3** und **4**) isoliert werden³⁾.



Für die Synthese von **1** haben wir zunächst den Aldehyd **8** dargestellt. Durch Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung⁴⁾ von 1-Brom-propin-(1) (**5**) mit Pentin-(4)-ol-(1) (**6**) erhält man das Diin **7**, das mit Dimethylsulfoxid⁵⁾ zum Aldehyd **8** dehydriert werden kann. Die Umsetzung mit Äthoxyacetylenmagnesiumbromid liefert das Carbinol **9**, das nach Alanat-Reduktion in den α,β -ungesättigten Aldehyd **10** übergeführt wird. Letzterer ergibt bei der Wittig-Reaktion mit dem Phosphoniumsalz **11** die beiden *cis-trans*-isomeren Amide **1** und **12**, die durch Chromatographie trennbar sind. Das *trans.cis*-Isomere **1** ist in allen Eigenschaften identisch mit dem Naturstoff.

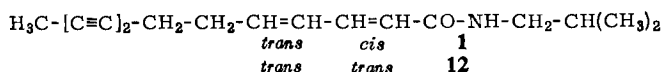
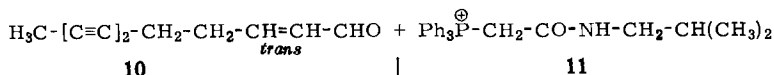
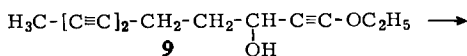
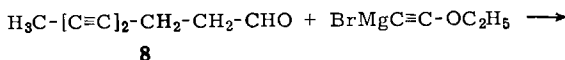
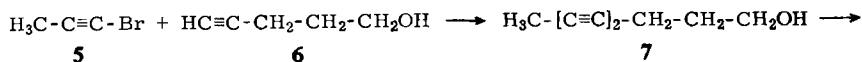
¹⁾ CXLI. Mitteil.: F. Bohlmann, D. Schumann, H. Bethke und C. Zdero, Chem. Ber. **100**, 3706 (1967).

²⁾ F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. **99**, 3197 (1966).

³⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. **100**, 104 (1967).

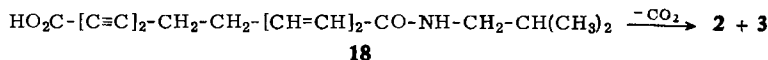
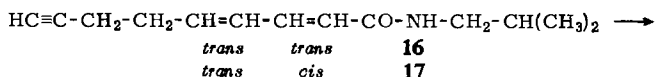
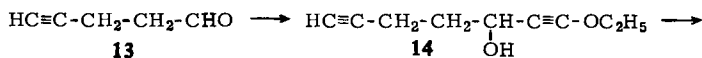
⁴⁾ W. Chodkiewicz, Ann. Chimie [15] **2**, 819 (1957).

⁵⁾ K. Pfitzner und J. G. Moffatt, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3027 (1963); F. W. Sweat und W. Epstein, J. org. Chemistry **32**, 835 (1967).



Die Strukturen und Konfigurationen aller Verbindungen folgen eindeutig aus den NMR-Spektren (s. Versuchsteil).

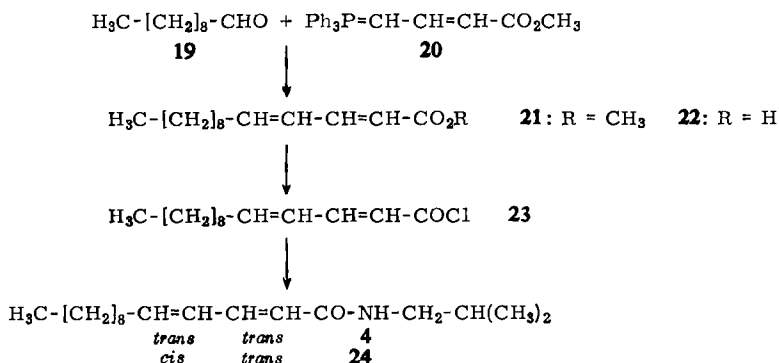
Für den Aufbau der Amide **2** und **3** muß ein etwas anderer Weg beschrieben werden, da der **8** entsprechende Desmethylaldehyd zu instabil ist. Ausgehend von Pentinol (**6**) erhält man wiederum durch Oxydation mit Dimethylsulfoxid den Aldehyd **13**, der wie oben in den α,β -ungesättigten Aldehyd **15** überführbar ist. **15** ergibt mit dem Ylen aus **11** die *cis-trans*-isomeren Amide **16** und **17**, die durch Dünnschichtchromatographie getrennt werden können. Zur Überführung von **16** und **17** in die Diene **2** und **3** wird das Gemisch mit Brompropionsäure gekuppelt, die erhaltenen Säuren werden anschließend decarboxyliert⁶⁾. Nach chromatographischer Auftrennung der Reaktionsprodukte erhält man so die isomeren Amide **2** und **3**, die in allen Eigenschaften mit den Naturstoffen übereinstimmen.



Für die Darstellung des Amids **4** haben wir zunächst den Ester **21** dargestellt. Die Wittig-Reaktion von Decanal mit dem Ylen aus Bromcrotonester ergibt den Ester **21**, der nach Verseifung in das Säurechlorid **23** übergeführt wird. Durch Um-

⁶⁾ F. Bohlmann, W. Sucrow und I. Queck, Chem. Ber. **97**, 2586 (1964).

setzung mit Isobutylamin erhält man die *cis-trans*-isomeren Amide **24** und **4**, die relativ schwer chromatographisch trennbar sind. Das *trans.trans*-Isomere ist identisch mit dem Naturstoff.



Die Konfiguration des *cis.trans*-Amids **24** folgt eindeutig aus dem NMR-Spektrum [$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ dt 4.39 τ ($J = 11$ und 7), t 3.99 ($J = 11$), dd 2.61 ($J = 15$ und 11), d 3.96 ($J = 15$)]. Damit sind die Strukturen der vier natürlich vorkommenden Amide **1–4** endgültig gesichert.

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

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 bzw. CHCl_3 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 bzw. CDCl_3 im Varian HA 100 oder A 60 mit TMS als innerem Standard gemessen. Die Massenspektren wurden mit dem MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Die Analysen verdanken wir unserer Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heitzschmikroskop der Firma Leitz bestimmt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt, die angegebenen Siedetemperaturen sind die des Luftbades. Für die Säulenchromatographien verwandte man Al_2O_3 (sauer, Akt.-St. II oder III) und für die Dünnschichtchromatographien Kieselgel HF 254.

Octadiin-(4,6)-ol-(1) (**7**): Zu einer Lösung von 960 mg Kupfer(1)-chlorid, 5,6 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 13,4 g Pentin-(4)-ol-(1) (**6**) und 240 ccm 50proz. Äthylamin-Lösung in 200 ccm Methanol wurde eine Lösung von 1-Brom-propin-(1) (**5**) in 200 ccm Methanol (hergestellt durch Umsetzung von 10 g Propin in 200 ccm Methanol bei -20° mit einer Lösung aus 25 g Natriumhydroxid, 50 ccm Wasser, 125 g Eis und 14 ccm Brom) bei 0° unter Stickstoff innerhalb einer halben Stde. zugetropft. Nach 1 stdg. Rühren fügte man 4 g Kaliumcyanid in 200 ccm Wasser zu, sättigte mit Kaliumchlorid und extrahierte mit Äther. Die Ätherextrakte wurden mit $2n$ H_2SO_4 , mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wurde der Rückstand destilliert. Farbloses Öl, Sdp._{0.001} 80° , Ausb. 75% (**7**).

IR: $-\text{CH}_2\text{OH}$ 3650/cm.

UV: λ_{\max} 250, 235, 230, 222.5, 211.5 m μ ($\epsilon = 210, 420, 370, 390, 240$).

Massenspektrum: $M^+ m/e$ 122 (80%); $M - CH_3$ 107 (30%); $- H_3O$ 103 (80%); $- CH_2OH$ 91 (30%); $- CH_2CH_2OH$ 77 (100%); $- CH_2CH_2CH_2OH$ 63 (30%); $- C\equiv C - CH_2CH_2CH_2 - OH$ 39 (25%).

$C_8H_{10}O$ (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 77.75 H 8.16

Octadiin-(4.6)-al-(1) (8): Zu einer Lösung von 4 g 7 und 21 g *Dicyclohexylcarbodiimid* in 200 ccm absol. Äther wurden 1.7 g kristallisierte *Phosphorsäure* in 100 ccm *Dimethylsulfoxid* getropft, wobei das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach weiterem 4stdg. Erhitzen wurden 100 ccm 4*n* H_2SO_4 zugesetzt. Man saugte den ausgefallenen *N.N'*-*Dicyclohexyl-harnstoff* ab und wusch mit Äther. Die neutralgewaschene und getrocknete Ätherphase dampfte man ein und destillierte den Rückstand i. Vak. Farbloses Öl, Sdp._{0,001} 60°, Ausb. 73% 8.

IR: $-CHO$ 2730, 1740/cm.

Massenspektrum: $M^+ m/e$ 120 (11%); $M - H$ 119 (10%); $- CHO$ 91 (100%); $- CH_2CHO$ 77 (20%); $- CH_2CH_2CHO$ 63 (15%).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 132° (aus Äthylacetat/Petroläther).

$C_{14}H_{12}N_4O_4$ (300.3) Ber. C 55.99 H 4.03 N 18.66 Gef. C 55.89 H 3.97 N 19.32

1-Äthoxy-decatriin-(1.6.8)-ol-(3) (9): Zu einer aus 600 mg Magnesium und 2.6 g *Äthylbromid* in 20 ccm absol. THF bereiteten Grignard-Lösung wurden bei 0° unter N_2 1.6 g *Äthoxyacetylen* in 10 ccm absol. THF getropft. Nach 1stdg. Rühren bei 20° versetzte man unter Eiskühlung mit 2.6 g 8 in 10 ccm absol. THF. Nach 3stdg. Rühren bei 20° versetzte man mit Ammoniumchlorid-Lösung und nahm in Äther auf. Die neutralgewaschene und getrocknete Ätherphase wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Farbloses Öl, Sdp._{0,001} 80°, Ausb. 46% 9.

IR: $-OH$ 3630, $-C\equiv C -$ 2280/cm.

NMR: $CH_3C\equiv s$ 8.11 τ (3); $-CH_2CH_2CHOH$ m 7.63 (2), m 8.0 (2), t 5.50 (1) ($J = 6$); $-OCH_2CH_3$ q 5.92 (2) ($J = 7$), t 8.62 (3) ($J = 7$).

*Decen-(2*t*)-diin-(6.8)-al-(1)* (10): Zu 1.9 g 9 in 30 ccm absol. THF wurden bei Raumtemp. portionsweise 400 mg *Lithiumalanat* gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, sodann bei 0° mit 5 ccm Äthylacetat, 50 ccm Äther und 10 ccm 4*n* H_2SO_4 versetzt. Nach Abtrennung der organischen Phase ätherte man nochmals aus, wusch die vereinigten Ätherphasen neutral, trocknete und dampfte ein. Der Rückstand kristallisierte aus Petroläther (30–50°) und ergab 1.3 g 10 (89%). Farblose Kristalle, Schmp. 61° (aus Petroläther).

IR: $-CH=CH-CHO$ 2760, 1705, 985/cm.

UV: λ_{\max} 212.5 m μ ($\epsilon = 17400$).

NMR: $CH_3C\equiv s$ 8.09 τ (3); $-CH_2-CH_2-$ m 7.47 (4); $-CH=CH-CHO$ dt 3.12 (1) ($J = 15$ und 6), dd 3.84 (1) ($J = 14$ und 7.5), d 0.46 (1) ($J = 7.5$).

Massenspektrum: $M^+ m/e$ 146 (30%); $M - H$ 145 (19%); $- CH_3$ 131 (10%); $- CH_2-CH=CH-CHO$ 77 (100%).

$C_{10}H_{10}O$ (146.2) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.68 H 7.13

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 181° (aus Äthylacetat/Petroläther).

$C_{16}H_{14}N_4O_4$ (326.3) Ber. C 58.89 H 4.32 N 17.17 Gef. C 58.53 H 4.25 N 16.99

Triphenylphosphonio-essigsäure-isobutylamid (Chlorid, entspr. 11): Eine Lösung von 30.5 g *Chloressigsäure-isobutylamid* und 58 g *Triphenylphosphin* in 250 ccm absol. Benzol

wurde 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das beim Erkalten ausfallende Phosphoniumsalz wurde abgesaugt und mit kaltem Petroläther gewaschen: 61.5 g farblose Kristalle, die i. Vak. bei 50° getrocknet wurden. Ausb. 74%, Schmp. 206°.

$C_{24}H_{27}NOPCl$ (411.9) Ber. C 69.98 H 6.61 N 3.40 Gef. C 69.92 H 6.71 N 3.45

Dodecadien-(2.4)-diin-(8.10)-säure-(1)-isobutylamide (1 und 12): Zu 4.5 g 11 in 15 ccm absol. Methanol gab man 4.5 ccm 2.1 n methanolische Natriummethylat-Lösung und 1.3 g 10 in 10 ccm absol. Methanol. Danach wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an 50 g Al_2O_3 chromatographiert. Mit Äther/Petroläther (1 : 4) wurden 275 mg (13%) *Dodecadien-(2c.4t)-diin-(8.10)-säure-(1)-isobutylamid* (1) und mit Äther/Petroläther (1 : 3) 825 mg (39%) *Dodecadien-(2t.4t)-diin-(8.10)-säure-(1)-isobutylamid* (12) erhalten.

Dodecadien-(2c.4t)-diin-(8.10)-säure-(1)-isobutylamid (1): Schmp. 88° (aus Äther/Petroläther) (Lit.²⁾: 86°.

IR: —CONHR 3460, 1670, 1525; *trans.cis*-CH=CH—CH=CH— 1610, 970/cm.

UV: λ_{max} 253.5 m μ ($\epsilon = 32600$).

NMR: $CH_3C \equiv s$ 8.11 τ (3); —CH₂CH₂— m 7.62 (4); —CH=CH—CH=CH— dt 4.03 (1) ($J = 15$ und 6), dd 2.50 (1) ($J = 15$ und 11), t 3.63 (1) ($J = 11$), d 4.46 (1) ($J = 11$); —CONHCH₂CH(CH₃)₂ m 4.18 (1), t 6.88 (2) ($J = 6.5$), m 8.22 (1), d 9.08 (6) ($J = 6.5$).

Massenspektrum: M^+ m/e 243 (33%); $M - NHCH_2CH(CH_3)_2$ 171(26%); —H₃C[C \equiv C]₂-CH₂ 166 (95%); —H₃C[C \equiv C]₂CH₂CH₂ 152 (100%); —CONHCH₂CH(CH₃)₂ 143 (62%); H₃C[C \equiv C]₂CH₂ 77 (72%).

$C_{16}H_{21}NO$ (243.4) Ber. C 78.98 H 8.70 N 5.76 Gef. C 78.53 H 8.95 N 5.95

Dodecadien-(2t.4t)-diin-(8.10)-säure-(1)-isobutylamid (12): Schmp. 146° (aus Äther/Petroläther).

IR: —CONHR 3460, 1670, 1530; *trans.trans*-CH=CH—CH=CH— 1620, 1005/cm.

UV: λ_{max} 249 m μ ($\epsilon = 36400$).

NMR: $CH_3C \equiv s$ 8.13 τ (3); —CH₂CH₂— m 7.66 (4); —CH=CH—CH=CH— m 3.63—4.05 (2), dd 2.84 (1) ($J = 15$ und 10), d 4.17 (1) ($J = 15$); —CONHCH₂CH(CH₃)₂ m 4.09 (1), t 6.87 (2) ($J = 6.5$), m 8.21 (1), d 9.10 (6) ($J = 6.5$).

$C_{16}H_{21}NO$ (243.4) Ber. C 78.98 H 8.70 N 5.76 Gef. C 78.74 H 8.84 N 5.62

Pentin-(4)-al-(1) (13): Zur siedenden Lösung von 15.0 g *Pentin-(4)-ol-(1)* (6) und 110 g *Dicyclohexylcarbodiimid* in 300 ccm absol. Äther wurden 8.8 g kristallisierte *Phosphorsäure*, gelöst in 60 ccm absol. *Dimethylsulfoxid* getropft. Nach weiterem 4stdg. Erhitzen gab man 100 ccm 4 n H₂SO₄ hinzu, saugte den ausgefallenen *N.N'-Dicyclohexyl-harnstoff* ab und wusch mit Äther. Die Ätherlösung wurde neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand destillierte man i. Vak.: Ausb. 10.1 g 13 (70%), Sdp.₅₀ 70°.

IR: HC \equiv C— 3320, 2280, 2130; —CHO 2735, 1735/cm.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 129° (aus Äthylacetat/Petroläther) (Lit.⁷⁾: 130°.

$C_{11}H_{10}N_4O_4$ (262.2) Ber. C 50.38 H 3.84 N 21.37 Gef. C 50.55 H 3.71 N 21.92

1-Äthoxy-heptadiin-(1.6)-ol-(3) (14): Zu der aus 5 g Magnesium und 20 g *Äthylbromid* in 70 ccm absol. THF hergestellten Grignard-Lösung wurden bei 0° 11.5 g *Äthoxyacetylen* in 30 ccm absol. THF getropft. Nach 1/2stdg. Rühren bei 20° ließ man diese Lösung bei 0° zu 10.1 g 13 in 100 ccm absol. THF tropfen. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. zersetzte man

⁷⁾ M. Durand und L. Piaux, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **248**, 2763 (1959).

mit gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung und nahm in Äther auf. Das Produkt destillierte man i. Vak.: Farbloses Öl, Sdp._{0.01} 70°, Ausb. 35% **14**.

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2270, 2120; $-\text{CHOH}-$ 3630; $\text{HC}\equiv\text{C}-$ 3320/cm.

NMR: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{C}\equiv\text{C}-$ t 8.25 τ (1) ($J = 2.5$), m 7.52–7.85 (2), m 8.03–8.40 (2), t 5.59 (1) ($J = 6$), s 7.01 (1); $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ q 5.93 ($J = 7$), t 8.64 ($J = 7$).

*Hepten-(2*t*)-in-(6)-al-(1)* (**15**): Zu 6.6 g **14** in 100 ccm absol. THF wurden 1.7 g *Lithiumalanat* portionsweise zugegeben. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde wie oben mit verd. Schwefelsäure umgesetzt und aufgearbeitet. Farbloses Öl, Sdp.₂₀ 80° (Lit.⁸⁾; Sdp.₁₀ 76°), Ausb. 90% **15**.

IR: $\text{HC}\equiv\text{C}-$ 3320, 2135; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 3060, 3010, 2750, 1705, 1645, 980/cm.

UV: λ_{max} 212.5 m μ ($\epsilon = 15800$).

NMR: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ t 7.96 τ (1) ($J = 2.5$), m 7.53 (4); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ dt 3.14 (1) ($J = 16$ und 6.5), ddt 3.71 (1) ($J = 16, 7.5$ und 1), d 0.52 (1) ($J = 7.5$).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 153° (aus Äthylacetat/Petroläther).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ (288.3) Ber. C 54.16 H 4.20 N 19.44 Gef. C 53.59 H 4.42 N 19.53

Nonadien-(2,4)-in-(8)-säure-(1)-isobutylamid (**16** und **17**): 12.0 g **11** in 50 ccm absol. Methanol wurden mit 9.2 ccm 2.8*n* methanol. *Natriummethylat*-Lösung und 4.2 g **15** in 25 ccm absol. Methanol versetzt. Nach 2stdg. Erwärmen auf 65° wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an 100 g Al_2O_3 chromatographiert. Das Amidgemisch (**16** und **17**) wurde mit Äther/Petroläther (1 : 4 bis 1 : 3) eluiert: 3.7 g Amidgemisch **16** und **17**. Zur Charakterisierung wurde ein Teil des Gemisches durch präparative Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 4 : 1) aufgetrennt, wobei 30% *2-cis*- und 70% *2-trans*-Amid erhalten wurden. Gesamtausb. 46%.

*Nonadien-(2*c*,4*t*)-in-(8)-säure-(1)-isobutylamid* (**17**): Farbloses Öl, Sdp._{0.01} 90°.

IR: $-\text{CONHR}$ 3455, 1655, 1520; $\text{HC}\equiv\text{C}-$ 3310, 2120; *trans.cis*- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 1605, 965/cm.

UV: λ_{max} 251 m μ ($\epsilon = 28400$).

NMR: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ t 8.03 τ (1) ($J = 2$ Hz), m 7.67 (4); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ dt 4.02 (1) ($J = 15$ und 6.5), ddd 2.46 (1) ($J = 15, 11$ und 1), t 3.64 (1) ($J = 11$), d 4.42 (1) ($J = 11$); $-\text{CONHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ m 3.92 (1), t 6.89 (2) ($J = 6.5$), m 8.20 (1), d 9.09 (6) ($J = 6.5$).

*Nonadien-(2*t*,4*t*)-in-(8)-säure-(1)-isobutylamid* (**16**): Farblose Kristalle, Schmp. 93° (aus Äther/Petroläther) (Lit.⁸⁾; 91°).

IR: $-\text{CONHR}$ 3460, 1670, 1530; $\text{HC}\equiv\text{C}-$ 3320, 2130; *trans.trans*- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 1620, 1005/cm.

UV: λ_{max} 248.5 m μ ($\epsilon = 34600$).

NMR: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ t 8.04 τ (1) ($J = 2$ Hz), m 7.68 (4); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ m 3.89 (2), dd 2.82 (1) ($J = 15$ und 10), d 4.16 (1) ($J = 15$); $-\text{CONHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ m 4.11 (1), t 6.85 (2) ($J = 6.5$), m 8.20 (1), d 9.09 (6) ($J = 6.5$).

Undecadien-(2,4)-diin-(8,10)-säure-(1)-isobutylamid (**2** und **3**): Zu 2.5 g *Amidgemisch* (**16** und **17**) in 35 ccm Methanol wurden 25 mg *Kupfer(I)-chlorid*, 350 mg *Hydroxylaminhydrochlorid* und 3 ccm 50proz. *Äthylamin* gegeben. Dazu wurden bei 30° 1.8 g *Brompropion-säure* und 1.5 ccm 50proz. *Äthylamin*, gelöst in 20 ccm Methanol, getropft. Nach 20 Min. versetzte man mit Wasser und ätherte die Neutralanteile aus. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde die erhaltene Säure ausgeäthert. Man überführte sie aus Äther in 120 ccm Aceton,

⁸⁾ L. Crombie und M. Manzoor-I-Khuda, J. chem. Soc. [London] 1957, 2767.

versetzte mit 6 g Kupfer(II)-tetramin-sulfat und erhitze 15 Min. unter Rückfluß. Nach Filtration wurde an 100 g Al_2O_3 chromatographiert. Mit Äther/Petroläther (1 : 3) wurden 135 mg (30%) **2** und mit Äther/Petroläther (1 : 2) 315 mg (70%) **3** erhalten. Gesamtausb. 16%.

Undecadien-(2c.4t)-diin-(8.10)-säure-(1)-isobutylamid (2): Farblose Kristalle, Schmp. 66° (aus Petroläther) (Lit. 2): 60–61°.

IR: $-\text{CONHR}$ 3460, 1680, 1510; $\text{H}[\text{C}\equiv\text{C}]_2-$ 3320, 2230; *trans.cis*- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 3070, 3030, 1610, 970/cm.

UV: λ_{max} 253 m μ ($\epsilon = 32\,300$).

NMR: $\text{H}[\text{C}\equiv\text{C}]_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ s 8.15 τ (1), m 7.61 (4); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ dt 4.13 (1) ($J = 15$ und 6 Hz), ddd 2.48 (1) ($J = 15, 11$ und 1), t 3.74 (1) ($J = 11$), d 4.51 (1) ($J = 11$); $-\text{CONHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ m 3.93 (1), t 6.95 (2) ($J = 6.5$), m 8.23 (1), d 9.09 (6) ($J = 6.5$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}$ (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11 Gef. C 79.64 H 8.40 N 5.84

Undecadien-(2t.4t)-diin-(8.10)-säure-(1)-isobutylamid (3): Farblose Kristalle, Schmp. 102° (aus Äther/Petroläther) (Lit. 3): 99–100°.

IR: $-\text{CONHR}$ 3460, 1670, 1525; $\text{H}[\text{C}\equiv\text{C}]_2-$ 3320, 2230; *trans.trans*- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 1640, 1000/cm.

UV: λ_{max} 248 m μ ($\epsilon = 36\,400$).

NMR: $\text{H}[\text{C}\equiv\text{C}]_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ s 8.02 τ (1), m 7.63 (4); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ m 3.90 (2), dd 2.83 (1) ($J = 15$ und 10 Hz), d 4.18 (1) ($J = 15$); $-\text{CONHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ m 4.32 (1), t 6.84 (2) ($J = 6.5$), m 8.20 (1), d 9.08 (6) ($J = 6.5$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}$ (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11 Gef. C 78.96 H 8.38 N 6.09

Tetradecadien-(2.4)-säure-(1)-isobutylamid (4 und 24): Zu 26 g Triphenylphosphoniumsalz aus γ -Brom-crotonsäure-methylester in 80 ccm absol. Methanol wurden 16 ccm einer 2.8 n methanol. Natriummethylat-Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde $1/2$ Stde. nachgerührt. Darauf wurden 7.0 g *n-Decanal* in 30 ccm absol. Methanol zugetropft und 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf, trocknete die organische Phase und chromatographierte den Eindampfrückstand an 50 g Al_2O_3 , wobei mit Äther/Petroläther (1 : 20) das Estergemisch **21** eluiert wurde. Man löste es in 30 ccm Petroläther und schüttelte mit einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxid in 50 ccm Wasser und 150 ccm Methanol 20 Stdn. Nach Abtrennung der Neutralanteile wurde mit Salzsäure angesäuert und die Säuren **22** mit Äther extrahiert. Den Eindampfrückstand rührte man mit 10 ccm Thionylchlorid in 10 ccm absol. Benzol 3 Stdn. bei Raumtemp., fügte 20 ccm absol. Benzol und bei 0° 5 ccm Isobutylamin in 5 ccm absol. Benzol zu, goß nach 30 Min. in Wasser und extrahierte mit Äther. Die Ätherextrakte wurden mit 5proz. Salzsäure und danach mit Wasser neutralgewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde mehrmals an 200 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Äther/Petroläther (1 : 5) erhielt man 865 mg (45%) **24** und mit Äther/Petroläther (1 : 4) 1.055 g (55%) **4**. Gesamtausb. 15%.

Tetradecadien-(2t.4c)-säure-(1)-isobutylamid (24): Farbloses Öl, Sdp._{0.001} 150°.

IR: $-\text{CONHR}$ 3460, 1660, 1560; *cis.trans*- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 3090, 3020, 1630, 965/cm.

UV: λ_{max} 255 m μ ($\epsilon = 30\,000$).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_7-\text{CH}_2-$ m 9.13 τ (3), m 8.76 (14), m 7.77 (2); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ dt 4.39 (1) ($J = 11$ und 7 Hz), t 3.99 (1) ($J = 11$), dd 2.61 (1) ($J = 15$ und 11), d 3.96 (1) ($J = 15$); $-\text{CONHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ t 2.38 (1) ($J = 6.5$), t 6.91 (2) ($J = 6.5$), m 8.20 (1), d 9.10 (6) ($J = 6.5$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NO}$ (279.5) Ber. C 77.36 H 11.90 N 5.01 Gef. C 77.71 H 12.20 N 4.95

Tetradecadien-(2t.4t)-säure-(1)-isobutylamid (4): Farblose Kristalle, Schmp. 88° (aus Petroläther) (Lit.³): 84.5°.

IR: —CONHR 3460, 1665, 1560; *trans.trans*-CH=CH—CH=CH— 3100, 3040, 1620, 1005/cm.

UV: λ_{\max} 251.5 m μ ($\epsilon = 34400$).

NMR: H₃C—[CH₂]₇—CH₂—m 9.12 τ (3), m 8.74 (14), m 7.89 (2), —CH=CH—CH=CH—
m 4.01 (2), dd 2.94 (1) ($J = 15$ und 10), d 4.03 (1) ($J = 15$); —CONHCH₂CH(CH₃)₂
t 2.54 (1) ($J = 6.5$), t 6.92 (2) ($J = 6.5$), m 8.18 (1), d 9.09 (6) ($J = 6.5$).

C₁₈H₃₃NO (279.5) Ber. C 77.36 H 11.90 N 5.01 Gef. C 77.40 H 12.43 N 4.91

[281/67]