

Ferdinand Bohlmann, Michael Grenz und Ulrich Niedballa

Polyacetylenverbindungen, CXLIV<sup>1)</sup>

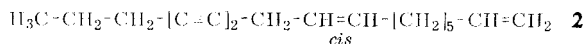
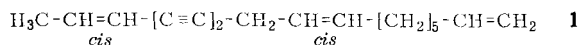
## Über die Polyin-Kohlenwasserstoffe aus *Chrysanthemum frutescens* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 30. August 1967)

Aus den Wurzeln von *Chrysanthemum frutescens* L. werden zwei C<sub>17</sub>-Kohlenwasserstoffe (**1** und **2**) isoliert, die biogenetisch interessant sind. Die Struktur von **2** wird durch Synthese sichergestellt.

Die Wurzeln von *Chrysanthemum frutescens* L. enthalten zahlreiche phenyl-substituierte Polyine<sup>2)</sup>. In sehr kleiner Menge findet man jedoch auch zwei Kohlenwasserstoffe, die nur sehr schwierig rein darstellbar sind. Durch mehrfache Chromatographie und Vakuumdestillation gelingt es schließlich, eine Fraktion zu isolieren, die dünn-schichtchromatographisch einheitlich ist. Das NMR-Spektrum zeigt jedoch, daß nach wie vor ein Gemisch aus zwei Kohlenwasserstoffen vorliegen muß. Dieses wird durch das Massenspektrum bestätigt. Man beobachtet zwei Molpeaks bei *m/e* 226 und 228, so daß als Summenformeln nur C<sub>17</sub>H<sub>22</sub> und C<sub>17</sub>H<sub>24</sub> möglich sind. Da sowohl im IR- als auch im NMR-Spektrum das Vorliegen einer Vinylgruppe klar zu erkennen ist und weiterhin das UV-Spektrum den Diin-en-Chromophor anzeigt, während aus dem NMR-Spektrum die Gruppierung H<sub>3</sub>C—CH=CH—C≡C— sowie ≡C—CH<sub>2</sub>—CH= zu entnehmen ist, muß einer der Kohlenwasserstoffe mit dem schon früher isolierten C<sub>17</sub>-En-diin-dien **1** identisch sein<sup>3)</sup>. Alle NMR-Signale von **1** findet man in der Tat in dem des Gemisches. Zusätzlich beobachtet man jedoch ein Triplett bei 9.03 τ (*J* = 6 Hz) und bei 7.80 τ (*J* = 6 Hz) sowie ein Dublett bei 7.04 τ (*J* = 5 Hz), das gegenüber dem entsprechenden Signal von **1** (d 6.96 τ) deutlich erkennbar ist. Das ist am besten vereinbar mit der Annahme der Struktur **2** für den zweiten Kohlenwasserstoff.



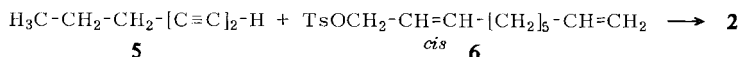
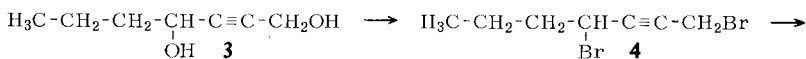
<sup>1)</sup> CXLIII. Mitteil.: F. Bohlmann und K.-M. Rode, Chem. Ber. 101, 525 (1968), vorstehend.

<sup>2)</sup> F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 95, 602 (1962).

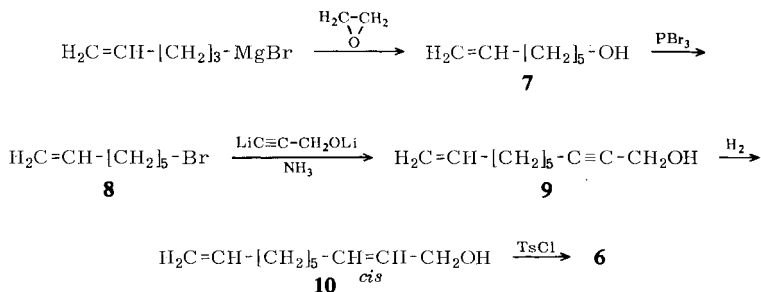
<sup>3)</sup> F. Bohlmann, H. Mönch und U. Niedballa, Chem. Ber. 99, 586 (1966).

Um sicherzustellen, daß die Lage der Diin-Gruppierung richtig ist, haben wir das Gemisch von **1** und **2** mit Persäure oxydiert, wobei bevorzugt die isolierte *cis*-Doppelbindung reagiert. Nach saurer Hydrolyse zum Diol erhält man nach Hydrierung und Perjodat-Spaltung nur Octanal-(1) und Nonanal-(1), was nur mit den Strukturen **1** und **2** vereinbar ist.

Zur endgültigen Sicherung der Struktur **2** haben wir diesen Kohlenwasserstoff synthetisch dargestellt. Durch Umsetzung von Butyraldehyd mit der Grignard-Verbindung aus Propargylalkohol erhält man das Diol **3**, das nach Überführung in das Dibromid **4** mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak das Diin **5** liefert. Die Grignard-Verbindung von **5** ergibt mit dem Tosylat **6** das Diin **2**, das im NMR-Spektrum übereinstimmt mit den Signalen des Gemisches, die **2** zuzuordnen sind. Damit ist die Struktur des zweiten Kohlenwasserstoffs sichergestellt.



Das Tosylat **6** läßt sich einfacher als nach der früheren Methode<sup>4)</sup> auf folgendem Wege darstellen:



Die Isolierung von **1** und **2** aus den Wurzeln von *Chrysanthemum frutescens* L. ist biogenetisch interessant, weil damit gezeigt wird, daß auch hier neben den C<sub>13</sub>-Verbindungen C<sub>17</sub>-Verbindungen vorkommen, die in enger Beziehung zur Ölsäure stehen, die, wie kürzlich gezeigt werden konnte<sup>5)</sup>, in dieser Pflanze in die Phenylpolyine übergeführt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen 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<sub>4</sub> im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> mit TMS als innerem Standard im Varian HA 100 aufgenommen. Für die Säulenchromatographie verwandte man Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie SiO<sub>2</sub>HF 254.

<sup>4)</sup> F. Bohlmann, U. Niedballa und J. Schneider, Chem. Ber. **98**, 3010 (1965).

<sup>5)</sup> F. Bohlmann, R. Jente, W. Lucas, J. Laser und H. Schulz, Chem. Ber. **100**, 3183 (1967).

*Isolierung der Polyin-Kohlenwasserstoffe 1 und 2:* Die bei der Chromatographie eines Extraktes aus 2 kg Wurzeln von *Chrysanthemum frutescens* L.<sup>2)</sup> erhaltene Petroläther-Fraktion (2 g) wurde zunächst rechromatographiert und alle Fraktionen mit einem Diin-en-Spektrum ( $\lambda_{\max} = 280, 264, 251 \text{ m}\mu$ ) vereinigt. Den Eindampfrückstand destillierte man i. Vak.: Sdp<sub>0,001</sub> 100° (Badtemp.). Man erhielt 60 mg eines Gemisches von **1**<sup>3)</sup> und **2** (ca. 1 : 1), das nicht getrennt werden konnte.

Massenspektrum:  $M^+ m/e$  226 und 228 (MS 9).

25 mg des Gemisches wurden in Äther mit 195 mg *Monoperphthalsäure* 15 Stdn. bei 20° stehengelassen. Nach Chromatographie (Petroläther/1% Äther) erhielt man 20 mg *Epoxid-Gemisch* (Massenspektrum:  $M^+ m/e$  242 und 244), das in Dioxan mit 2n  $H_2SO_4$  1 Stde. bei 20° stehengelassen wurde. Das erhaltene *Diol-Gemisch* hydrierte man in Äther mit Pd/BaSO<sub>4</sub> (5proz.) und spaltete das gesättigte Diol mit *Perjodsäure* in Dioxan/Wasser (3 : 2). Den gebildeten *Aldehyd* nahm man nach Zusatz von Wasser in Petroläther (30–50°) auf und identifizierte gaschromatographisch (Perkin-Elmer F 7, Carbowachs-Säule, H<sub>2</sub> als Trägergas) *n-Octanal* und *n-Nonanal* im Verhältnis 1 : 1.

*cis-Heptadecadien-(1.8)-diin-(11.13) (2):* Zu einer Grignard-Lösung aus 31.9 g *Propargylalkohol* in 450 ccm absol. THF tropfte man unter Eiskühlung 36 g *Butyraldehyd* in 250 ccm absol. THF. Anschließend erwärmte man 30 Min. auf 50° und zersetzte nach dem Erkalten mit Ammoniumchlorid-Lösung. Das Reaktionsprodukt nahm man in Äther auf und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak., farbloses Öl, Sdp<sub>0,001</sub> 105°. Ausb. 64% *Heptin-(2)-diol-(1.4) (3)*.

40.75 g **3** in 300 ccm absol. Äther und 0.1 ccm *Pyridin* versetzte man bei 0° mit 26 ccm *Phosphortribromid*. Anschließend erwärmte man 30 Min. zum Sieden und zersetzte nach dem Erkalten mit Eis und Natriumhydrogencarbonat. Die Ätherphase wurde eingedampft und der Rückstand, in Petroläther gelöst, über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert. Man erhielt nach Eindampfen 42.3 g rohes *1.4-Dibromheptin-(2) (4)*, das man, in 100 ccm absol. Äther gelöst, zu einer *Natriumamid-Suspension* (aus 10 g Na) in 500 ccm flüss. Ammoniak tropfte. Nach 10 Min. zersetzte man mit 30 g Ammoniumchlorid, ließ das Ammoniak verdampfen, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf und destillierte den Eindampfrückstand bei 12 Torr in eine Kühlfalle. Ausb. 58% *Heptadiin-(1.3) (5)* (farbloses Öl).

IR:  $-C\equiv CH$  3315;  $-C\equiv C-$  2235/cm.

3.3 g **5** in 40 ccm absol. THF tropfte man bei 20° zu der ber. Menge *Äthylmagnesiumbromid* in 20 ccm THF. Anschließend erwärmte man 1 Stde. zum Sieden, versetzte nach Erkalten mit 50 mg  $Cu_2Cl_2$  und tropfte 6.05 g **6** in 40 ccm THF hinzu. Nach 2stdg. Erhitzen zum Sieden ließ man erkalten, zersetzte mit Ammoniumchlorid-Lösung und nahm in Äther auf. Der Eindampfrückstand wurde durch Dünnschichtchromatographie mit Petroläther gereinigt. Man erhielt in 67proz. Ausb. **2**. Farbloses Öl, Sdp<sub>0,0001</sub> 90° (Badtemp.).

IR:  $-C\equiv C-$  2205;  $-CH=CH-$  1645;  $-CH=CH_2$  918/cm.

UV:  $\lambda_{\max}$  252, 238.5, 226, 212.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 254, 470, 486, 434$ ).

NMR:  $H_3C-CH_2CH_2C\equiv C-$  t 9.03  $\tau$  (3) ( $J = 6$  Hz), tq 8.35 (2) ( $J = 6$  und 6), t 7.80 (2) ( $J = 6$ );  $\equiv C-CH_2CH=CH-$  d 7.04 (2) ( $J = 5$ ), m 4.6 (2);  $-[CH_2]_5-CH=CH_2$  m 7.95 (4), m 8.6 (6), m 4.2–4.6  $\tau$  (1), dm 5.10 (1) ( $J = 17$ ), dm 5.03 (1) ( $J = 10$ ).

$C_{17}H_{24}$  (228.3) Ber. C 89.40 H 10.60 Gef. C 89.22 H 10.81

Die Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit denen des Naturstoffs überein.

*cis-Decadien-(2.9)-yl-tosylat (6) (vgl. l. c.<sup>4)</sup>):* Zu einer Grignard-Lösung aus 8 g *Magnesium* und 47.3 g *Penten-(4)-yl-bromid* in 150 ccm absol. THF tropfte man bei 0° 30 ccm *Äthylen-*

*oxid* in 100 ccm absol. THF, rührte  $1/2$  Stde. bei  $5^\circ$  und erwärmte anschließend  $1/2$  Stde. zum Sieden. Das nach Zersetzen mit Ammoniumchlorid-Lösung und Ausäthern erhaltene Reaktionsprodukt destillierte man i. Vak., farbloses Öl, Sdp.<sub>12</sub>  $76^\circ$ , Ausb. 53% *Hepten-(6)-ol-(1)*(7).

23 g 7 in 150 ccm absol. Äther und 0.1 ccm *Pyridin* versetzte man bei  $0^\circ$  mit 9 ccm *Phosphortribromid*, erwärmte 30 Min. zum Sieden und destillierte nach Zersetzen mit Eis und Hydrogencarbonat das Reaktionsprodukt i. Vak.; Sdp.<sub>10</sub>  $64^\circ$ , Ausb. 46% *1-Brom-hepten-(6)* (8).

16.4 g 8 in 50 ccm absol. THF tropfte man zu einer Lösung der Dilithiumverbindung von 11.2 g *Propargylalkohol* in 150 ccm flüss.  $NH_3$  und 50 ccm absol. THF. Nach 12stdg. Rühren zersetzte man mit Ammoniumchlorid, verdampfte das Ammoniak, nahm in Äther auf und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak.; Sdp.<sub>0.01</sub>  $70-74^\circ$ , Ausb. 65% *Decen-(9)-in-(2)-ol-(1)* (9)<sup>4</sup>. 9.1 g 9 hydrierte man in 150 ccm Äther in Gegenwart von 1.5 g Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von einem Äquiv. *Wasserstoff*. Nach Destillation i. Vak., farbloses Öl, Sdp.<sub>0.01</sub>  $70^\circ$ , Ausb. 95% *Decadien-(2.9)-ol-(1)* (10).

9.0 g 10 in 50 ccm absol. Äther versetzte man mit 20 g gepulvertem *KOH*, tropfte unter Rühren bei  $-5^\circ$  11.5 g *Tosylchlorid* in 100 ccm absol. Äther hinzu, ließ die Temp. in 4 Stdn. auf  $10^\circ$  ansteigen, filtrierte über eine mit Seesand bedeckte Nutsche und dampfte ein. Der schwach gelbliche Rückstand (6)<sup>4</sup> (17.4 g) war für die weitere Umsetzung genügend rein.

[393/67]