

Ferdinand Bohlmann und Gregor Haffer

Polyacetylenverbindungen, 155¹⁾

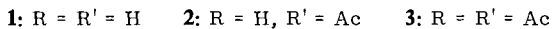
Synthese einiger aus *Cotula coronopifolia* L. isolierter Polyine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 23. Februar 1968)

Die Struktur der aus *Cotula coronopifolia* L. isolierten Diin-diene **1–3** wurde durch die Synthese ihrer Racemate sichergestellt.

Aus *Cotula coronopifolia* L. haben wir vor einiger Zeit die Diin-diene **1–3** isoliert²⁾. Zur endgültigen Sicherung ihrer Strukturen haben wir **1–3** synthetisch dargestellt.



Als Ausgangsmaterial ist das bereits früher synthetisierte Diol **4**³⁾ geeignet. Durch partielle Acetylierung erhält man das Monoacetat **5**. Nach vielen, wenig befriedigenden Versuchen zur Überführung von **5** in das In-dien **7** haben wir schließlich das von Eiter und Mitarbb.⁴⁾ entwickelte Verfahren benutzt. Die Ausbeute ist auch hier nicht sehr befriedigend, jedoch ist der Anteil an *cis*-Isomeren sehr gering.

Durch Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung mit dem Brompentin-ol **8** erhält man das bereits weitgehend einheitliche Hydroxyacetat **2**, das noch mit geringen Mengen des 4-*cis*-Isomeren **9** verunreinigt ist. Durch Verseifung erhält man jedoch das Diol **1**, das durch Kristallisation rein erhalten werden kann. Die partielle bzw. völlige Acetylierung liefert dann die *trans.trans*-Isomeren **2** und **3**.

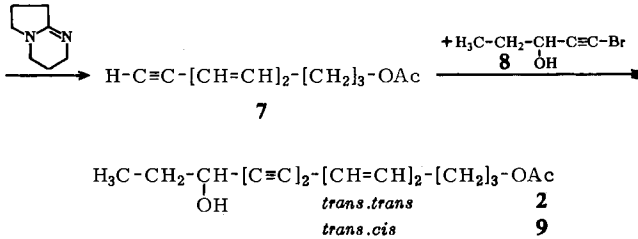
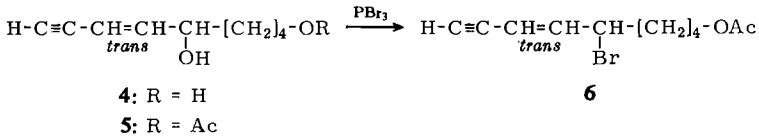
Die IR-, UV- und NMR-Spektren der dargestellten racemischen Diin-diene sind identisch mit denen der Naturstoffe.

¹⁾ 154. Mitteil.: F. Bohlmann, L. Fanghänel, M. Wotschokowsky und J. Laser, Chem. Ber. **101**, 2510 (1968).

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

³⁾ F. Bohlmann und G. Florentz, Chem. Ber. **99**, 990 (1966).

⁴⁾ K. Eiter, E. Truscheit und H. Boness, Liebigs Ann. Chem. **709**, 29 (1967).



Dem ERP-Sondervermögen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft 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 bzw. CHCl_3 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 bzw. CDCl_3 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Für die Chromatographien verwandte man Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer).

1-Acetoxy-nonadien-(4.6)-in-(8) (**7**): 30 g **4** in 300 ccm absol. Benzol und 300 ccm absol. Pyridin versetzte man unter Rühren innerhalb von 20 Min. bei 0° mit 16.9 g *Acetylchlorid* in 300 ccm absol. Benzol. Nach 2stdg. Rühren bei 20° zersetzte man mit Eis und wusch mit verd. Schwefelsäure neutral. Den Eindampfrückstand chromatographierte man an 900 g Al_2O_3 und erhielt mit Petroläther/30% Äther 30 g **5** (78%), farbloses Öl.

IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3320, 2120; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 3030, 1640, 965; $-\text{OAc}$ 1755, 1250/cm.

30 g **5** in 120 ccm absol. Äther und 0.1 ccm Pyridin versetzte man unter Rühren bei -10° mit 42 g *Phosphortribromid* in 100 ccm absol. Äther. Anschließend rührte man 1 Stde. bei 20° . Die Ätherlösung wurde neutralgewaschen und der Eindampfrückstand chromatographiert (600 g Al_2O_3). Mit Petroläther/Äther (20:1) eluierte man 28 g **6** (70.5%) farbloses Öl.

IR: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3320, 2120; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1640, 965; $-\text{OAc}$ 1755, 1250/cm.

NMR: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-$ d τ 7.09 (1) ($J = 2$ Hz), dd 4.39 ($J = 15$ und 2), dd 3.73 ($J = 15$ und 9), dt 5.55 ($J = 9$ und 6.5); $-\text{[CH}_2\text{]}_2-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$ m 8.1–8.5 (4), t 6.00 (2) ($J = 6.5$), s 8.01 (3).

10.0 g **6** in 30 ccm absol. Äther versetzte man mit 9 g *1.5-Diaza-bicyclo[4.3.0]nonen-(5)* und erwärmte $2\frac{1}{2}$ Stdn. zum Sieden. Nach Zersetzen mit verd. Schwefelsäure nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand. Mit Petroläther eluierte man 1.25 g **7** (18.2%) farbloses Öl.

IR: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3320, 2110; $-\text{[CH}=\text{CH]}_2-$ 3035, 1645, 990; $-\text{OAc}$ 1755, 1250/cm.

NMR: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-$ d τ 7.16 (1) ($J = 2$ Hz), dd 4.59 (1) ($J = 15$ und 2), dd 3.45 (1) ($J = 15$ und 10), dd 3.91 (1) ($J = 15$ und 10), dt 4.26 (1) ($J = 15$ und 6.5); $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ q 7.82 (2) ($J = 6.5$), Quintett 8.30 (2) ($J = 6.5$), t 6.01 (2) ($J = 6.5$), s 8.04 (3).

1-Acetoxy-12-hydroxy-tetradecadien-(4trans.6trans)-diin-(8.10) (2): Zu 1.25 g **7** in 70 ccm Methanol/Tetrahydrofuran (1 : 1) gab man 375 mg *Hydroxylamin-hydrochlorid*, 45 mg Cu_2Cl_2 und 4.5 ccm 50proz. *Äthylamin-Lösung*. Unter Stickstoff und Rühren tropfte man bei 0° 1.5 g *1-Brom-pentin-(1)-ol-(3)* (**8**) in 40 ccm Methanol innerhalb von 30 Min. hinzu und rührte noch 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei 20°. Das Reaktionsprodukt chromatographierte man an 150 g Al_2O_3 und eluierte mit Äther/Petroläther (1 : 1) 1.18 g **2** (64.6%), das noch kleine Mengen **9** enthält. Reines **2** erhielt man durch partielle Acetylierung (s. o.) von **1**. Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 309, 294, 236, 226 m μ ($\epsilon = 27500, 33700, 40900, 26500$).

IR: —OH 3620; —C \equiv C— 2230; —[CH=CH] $_2$ — 1640, 1595, 995; —OAc 1755, 1250/cm.

NMR: $H_3C-CH_2-CH(OH)-C\equiv t \tau$ 9.00 (3) ($J = 7$ Hz), dq 8.30 (2) ($J = 7$ und 6.4), t 5.67 (1) ($J = 6.4$), s (br) 7.90 (1); $\equiv C-CH=CH-CH=CH-$ d 4.53 (1) ($J = 15$), dd 3.38 (1) ($J = 15$ und 10), dd 3.89 (1) ($J = 15$ und 10), dt 4.21 (1) ($J = 15$ und 6.5); —CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ -OCOCH $_3$ dt 7.81 (2) ($J = 6.5$), tt 8.40 (2) ($J = 6.5$), t 5.99 (2) ($J = 6.5$), s 8.01 (3).

$C_{16}H_{20}O_3$ (260.4) Ber. C 73.81 H 7.74 Gef. C 74.00 H 7.93

Tetradecadien-(4trans.6trans)-diin-(8.10)-diol-(1.12) (1): 980 mg **2** wurden mit 250 mg KOH in 25 ccm Methanol 1 Stde. bei 20° gerührt. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Äther/Petroläther, farblose Kristalle, Schmp. 55°, Ausb. 86%.

UV: λ_{max} 309, 294, 236, 226 m μ ($\epsilon = 29000, 35300, 41600, 26000$).

IR: —OH 3610; —C \equiv C— 2230; —[CH=CH] $_2$ — 1640, 1595, 995/cm.

NMR: $H_3C-CH_2-CH(OH)-C\equiv t \tau$ 9.01 (3) ($J = 7$ Hz), dq 8.27 (2) ($J = 7$ und 6.2), t 5.61 (1) ($J = 6.2$), s (br) 7.65 (1); $\equiv C-CH=CH-CH=CH-$ d 4.51 (1) ($J = 15$), dd 3.33 (1) ($J = 15$ und 10), dd 3.86 (1) ($J = 15$ und 10), dt 4.15 (1) ($J = 15$ und 6.5); —CH $_2$ CH $_2$ -CH $_2$ OH dt 7.78 (2) ($J = 6.5$), tt 8.35 (2) ($J = 6.5$), t 6.38 (2) ($J = 6.5$), s (br) 6.75 (1).

$C_{14}H_{18}O_2$ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 77.27 H 8.28

1.12-Diacetoxy-tetradecadien-(4trans.6trans)-diin-(8.10) (3): 100 mg **1** in 5 ccm *Acetanhydrid* erhitzte man 1 Stde. auf 80°. Nach Chromatographie mit Äther/Petroläther (1 : 4) erhielt man **3** (80%), farbloses Öl.

UV: λ_{max} 309, 294, 236, 226 m μ ($\epsilon = 29100, 35400, 40700, 25900$).

IR: —C \equiv C— 2230; —[CH=CH] $_2$ — 1640, 1595, 995; —OAc 1755, 1250/cm.

NMR: $H_3C-CH_2-CH(OCOCH_3)-C\equiv t \tau$ 8.96 (3) ($J = 7$), dq 8.26 (2) ($J = 7$ und 6), t 4.66 (1) ($J = 6$), s 8.02 (3); $\equiv C-CH=CH-CH=CH-$ d 4.51 (1) ($J = 15$), d 3.35 (1) ($J = 15$ und 10), dd 3.87 (1) ($J = 15$ und 10), dt 4.21 (1) ($J = 15$ und 6.5); —CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ -OCOCH $_3$ dt 7.83 (2) ($J = 6.5$), tt 8.28 (2) ($J = 6.5$), t 6.00 (2) ($J = 6.5$), s 8.00 (3).

$C_{18}H_{22}O_4$ (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 Gef. C 71.72 H 7.35