

Ferdinand Bohlmann, Christa Zdero und Ulrich Niedballa

Polyacetylenverbindungen, 156¹⁾

Struktur und Synthese der Acetylenverbindungen aus *Erodiophyllum elderi* F. v. Müller

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 20. März 1968)

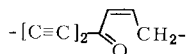


Aus einer *Erodiophyllum*-Art isoliert man mehrere biogenetisch interessante Diacetylenverbindungen, die im Hinblick auf die Biogenese des in diesem Tribus weitverbreiteten Lachnophyllumesters wichtig sind. Durch Synthese werden die Strukturen sichergestellt.



Die zum Tribus *Astereae* gehörende *Erodiophyllum elderi* F. v. Müller enthält im Gegensatz zu vielen Vertretern dieses Tribus keinen Lachnophyllumester (**21**). Dagegen findet man in kleinen Mengen mehrere offensichtlich noch nicht bekannte Verbindungen, die z. B. sehr schwer trennbar sind. Bei der unpolarsten Substanz handelt es sich um ein Keton mit UV-Maxima bei 294, 278 und 264 μ , dessen UV- und IR-Spektren große Ähnlichkeit mit denen des Dehydrofalcarinons²⁾ (**1**) aufweisen. Das NMR-Spektrum zeigt jedoch sofort, daß ein anderes System vorliegen muß. Vorhanden ist zwar die isolierte Vinylgruppe [$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ m τ 7.88 (**2**), ddt 4.26 (**1**) ($J = 17.5, 10$ und 6 Hz), dm 5.07 (**1**) ($J = 17.5$) und dm 5.13 (**1**) ($J = 10$)], es fehlt jedoch die konjugierte Vinylgruppe. Dafür beobachtet man Signale, die einer Propyl-Endgruppe zugeordnet werden müssen: t τ 8.97 (**3**) ($J = 7$ Hz), tq 8.42 (**2**) ($J = 7$ und 6.7) und t 7.66 (**2**) ($J = 6.7$). Die Lage des letzten Signals spricht für eine einer Diingruppe benachbarten Methylengruppe.

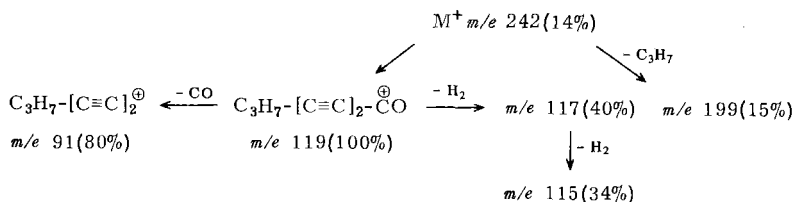
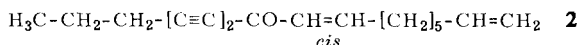
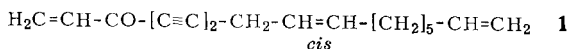
Ein schmales Multiplett bei τ 3.88 (**2**) sowie eines bei 7.38 (**2**) sind zusammen mit dem UV- und IR-Spektrum am besten mit der folgenden Gruppierung vereinbar:



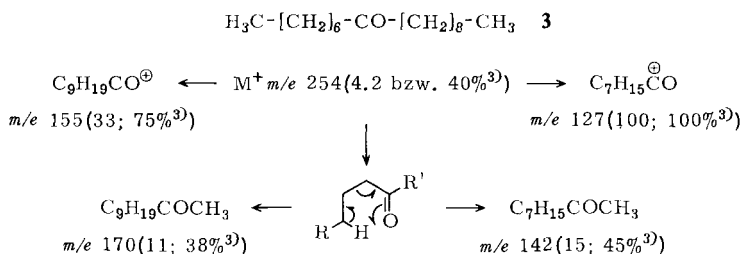
Das Massenspektrum ergibt die Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$. Base peak ist m/e 119, ein Fragment der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}$, das unter Abspaltung von CO in C_7H_7 [m/e 91 (80%)] übergeht. Dieses Ergebnis läßt sich zusammen mit den übrigen Daten am besten mit der Struktur **2** deuten:

¹⁾ 155. Mitteil.: F. Bohlmann und G. Haffer, Chem. Ber. 101, 2738 (1968).

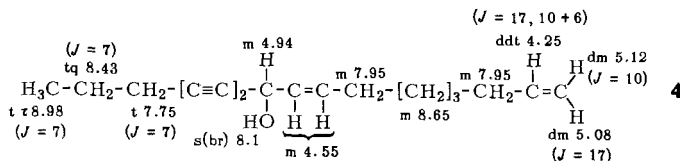
²⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski, H. Jastrow und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 95, 1320 (1962).



Die Perhydrierung des Ketons liefert entsprechend n-Heptadecanon-(8) (**3**), wie aus dem Massenspektrum eindeutig zu entnehmen ist:



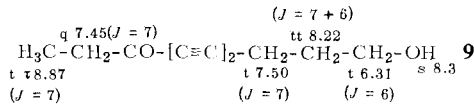
Bei den polareren Anteilen handelt es sich um ein Gemisch mehrerer Alkohole, die auch durch Dünnschichtchromatographie nicht völlig trennbar sind. Eine Auftrennung ist jedoch durch partielle Mangandioxid-Oxydation möglich. Zunächst erhält man nur ein Keton, das mit **2** identisch ist, so daß das Carbinol **4** ebenfalls als Naturstoff vorliegt. Durch Boranat-Reduktion liefert **2** ein Carbinol zurück, dessen NMR-Spektrum nur mit Struktur **4** vereinbar ist:



Die nicht mit MnO_2 oxydierten Carbinole lassen sich durch Dünnschichtchromatographie in zwei Komponenten trennen. Die unpolare Substanz besitzt praktisch kein UV-Spektrum. Das IR-Spektrum läßt die Anwesenheit einer $-\text{OH}$ - sowie einer $-\text{C}\equiv\text{C}$ - und $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppe erkennen. Das Massenspektrum liefert die Sum-

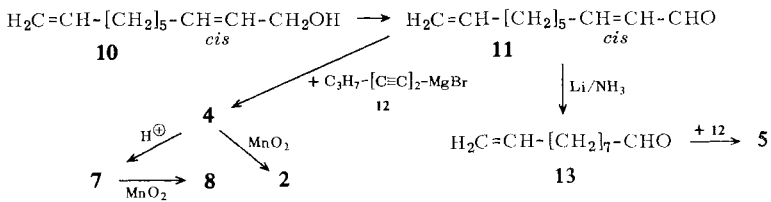
³⁾ Bei 9 eV.

1680/cm) sowie eine OH-Gruppe erkennen. NMR- und Massenspektrum sind nur vereinbar mit der Struktur **9**:

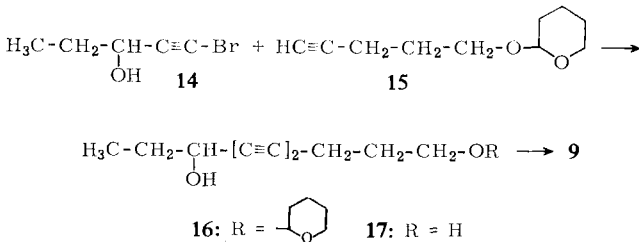


Durch Synthese werden die Strukturen **2**, **4**, **5**, **7**, **8** und **9** endgültig bestätigt.

Für die Darstellung von **2**, **4**, **5** und **7** haben wir den durch Mangandioxid-Oxydation von **10**⁴⁾ darstellbaren Aldehyd **11** eingesetzt. Durch Umsetzung mit der Grignard-Verbindung aus Heptadiin-(1.3) (**12**) erhält man **4**, das mit MnO_2 das Keton **2** liefert. Die Allylumlagerung von **4** ergibt das Carbinol **7**, das mit MnO_2 **8** liefert. Reduziert man den Aldehyd **11** mit Lithium in Ammoniak, so erhält man den Aldehyd **13**, der dann mit der Grignard-Verbindung **12** das Carbinol **5** liefert. Die IR- und NMR-Spektren der synthetischen Verbindungen stimmen mit denen der Naturstoffe völlig überein.

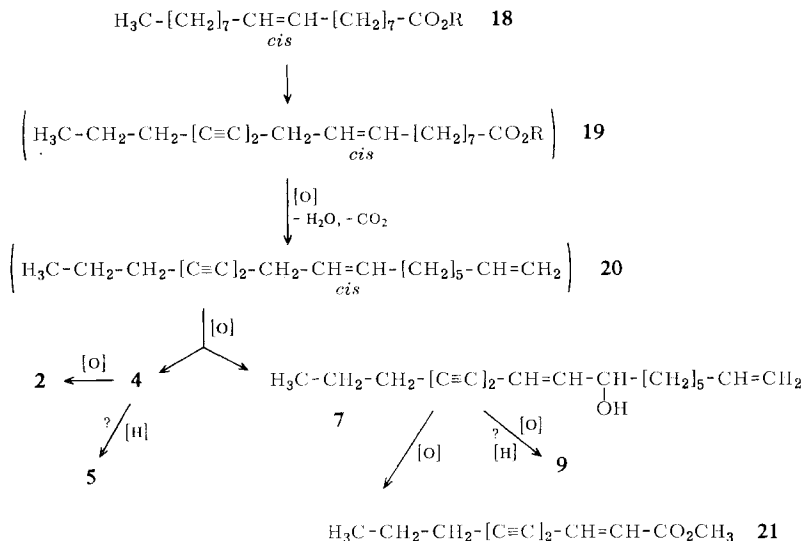


Für die Synthese des Ketoalkohols **9** stellt man am besten zunächst durch Cadiot-Chodkiewicz-Kopplung von **14** mit **15** den Tetrahydropyranyläther **16** her, der nach Hydrolyse und Mangandioxid-Oxydation **9** liefert. Das synthetische Keton ist in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff identisch.



Die Inhaltsstoffe der untersuchten *Erodiohyllum*-Art sind biogenetisch interessant. Offenbar fehlen dieser Pflanze bestimmte Enzyme, die notwendig sind für die Biogenese des sonst in diesem Tribus sehr verbreiteten Lachnophyllumesters (**21**), dessen Bildung vermutlich über einige der gefundenen Verbindungen als Vorstufen verläuft, wobei man folgendes Schema annehmen könnte:

⁴⁾ F. Bohlmann, M. Grenz und U. Niedballa, Chem. Ber. **101**, 532 (1968).



Nicht ganz klar ist jedoch die Bildung von **5** und **9**, die möglicherweise auch aus Dihydro-**20** durch verschiedene Oxydationsschritte entstehen könnten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung eines Massenspektrometers.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Die Summenformeln aller wesentlichen Fragmente und der Molpeaks wurden durch Hochauflösung bestimmt. Für die Säulenchromatographie benutzte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 HF 254. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt; die angegebenen Sdp. beziehen sich auf die Luftbadtemperatur.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Erodiphyllum elderi F. v. Müller: 340 g frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) und chromatographierte den Extrakt an 100 g Al_2O_3 . Mit Petroläther/Äther (20:1) eluierte man 3 mg **2** und mit Petroläther/Äther (4:1) 80 mg eines Gemisches von **4**, **5** und **7**. Dieses wurde in 10 cm Äther mit 0.5 g MnO_2 15 Min. bei 25° gerührt. Man erhielt nach DC (Äther/Petroläther 1:10) 50 mg **2** und als polarere Zone ein Gemisch von 2 mg **7** und 6 mg **5**. Dieses Gemisch konnte nach erneuter DC (Äther/Petroläther 1:1) getrennt werden.

Mit Äther/Petroläther (1:1) eluierte man 15 mg **9**, das durch DC (Äther/Petroläther 1:1) gereinigt wurde.

Der Extrakt aus 45 g Wurzeln ergab ca. 1 mg **2** und 2 mg **7**.

Heptadecadien-(9c.16)-diin-(4.6)-on-(8) (2): Farbloses Öl. UV: λ_{\max} 294, 278, 264 μ . ($\epsilon = 13100, 14900, 13000$). IR: $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3080, 1830, 915; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240, 2150; $-\text{CO}-$ 1655; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1610/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ Ber. 242.167 Gef. 242.166

Durch MnO_2 -Oxydation von 4 erhielt man ebenfalls ein nach UV-, IR- und NMR-Spektrum mit 2 identisches Keton.

5 mg 2 hydrierte man in 5 ccm Äther unter Zusatz von 0.05 ccm Eisessig mit Palladium/ BaSO_4 (5proz.). Das Hydrierungsprodukt ließ sich massenspektroskopisch als *n-Heptadecanon-(8)* (3) identifizieren.

Heptadecadien-(9c.16)-diin-(4.6)-ol-(8) (4): Farbloses Öl (erhalten durch Boranat-Reduktion von 2). IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}=\text{C}-$ 2250; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1640, 920/cm. Massenspektrum: M^+ *m/e* 244.183 (0.7%) (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ 244.183), $-\text{C}_2\text{H}_5$ *m/e* 215 (5%); 215 $-\text{H}_2\text{O}$ *m/e* 197 (1.5%); $-\text{C}_3\text{H}_7$ *m/e* 201 (7.7%), $\text{C}_3\text{H}_7-[\text{C}\equiv\text{C}]_2-\text{CH}=\text{OH}$ *m/e* 121 (97%); *m/e* 91 (121 $-\text{CH}_2\text{O}$) (100%).

Heptadecen-(16)-diin-(4.6)-ol-(8) (5): Farbloses Öl. IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2260; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3080, 1645, 920/cm. Massenspektrum: M^+ *m/e* 246.199 (0.7%) (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$ 246.198); $-\text{CH}_3$ *m/e* 231 (1.1%); $-\text{C}_2\text{H}_5$ *m/e* 217 (4.5%); $-\text{C}_3\text{H}_7$ *m/e* 203 (5.7%); 217 $-\text{H}_2\text{O}$ *m/e* 199 (3.3); 203 $-\text{H}_2\text{O}$ *m/e* 185 (4.3%); $\text{C}_3\text{H}_7-[\text{C}\equiv\text{C}]_2-\text{CH}=\text{OH}$ *m/e* 121 (100%); 121 $-\text{CH}_2\text{O}$ *m/e* 91 (40%); $^{\oplus}\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ *m/e* 41 (60%).

5 mg 5 hydrierte man in 5 ccm Äther unter Zusatz von 0.1 ccm Eisessig mit Palladium/ BaSO_4 (5proz.). Das Hydrierungsprodukt wurde massenspektroskopisch als *n-Heptadecanol-(8)* (6) identifiziert.

Heptadecadien-(8t.16)-diin-(4.6)-ol-(10) (7): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl. UV: λ_{\max} 282, 266, 252 μ .

Durch 1stdg. Rühren in 5 ccm Äther mit 50 mg MnO_2 erhielt man *Heptadecadien-(8t.16)-diin-(4.6)-on-(10)* (8), Ausb. ca. 60%. UV: λ_{\max} 309, 292, 227 μ . Massenspektrums. theoret. Teil.

Decadiin-(4.6)-ol-(1)-on-(8) (9): Farbloses Öl. UV: λ_{\max} 282.5, 267, 253, 240 μ . ($\epsilon = 5500, 7100, 5200, 3100$). IR: $-\text{OH}$ 3645; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2245, 2155; $-\text{CO}-$ 1685/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. 164.084 Gef. 164.084

Azobenzolcarbonsäureester: Orangefarbene Kristalle aus Äther, Schmp. 99–100°, identisch nach Misch-Schmp., UV- und IR-Spektrum mit synthetischem Material.

Decadien-(2c.9)-al-(1) (11): 6.4 g 10^4 in 250 ccm Äther rührte man 4 Stdn. mit 70 g MnO_2 . Das Reaktionsprodukt reinigte man durch Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 20) und erhielt 6.0 g 11. IR: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ 3090, 980, 920; $-\text{CHO}$ 2745, 1705/cm.

NMR: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ dm τ 5.08 (1) ($J = 17$ Hz); dm 5.13 (1) ($J = 11$); ddt 4.25 (1) ($J = 17, 11$ und 6); m 7.98 (2); $-\text{[CH}_2\text{]}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ m 8.6 (6); m 7.4 (2); dt 3.49 (1) ($J = 11$ und 7); ddt 4.14 (1) ($J = 11, 7$ und 0.8); d $-\text{O.02}$ (1) ($J = 7$).

Synthese von 4 und 2: Zu einer Grignard-Lösung aus 2.76 g *Heptadiin-(1.3)* (12) in 60 ccm absol. THF tropfte man bei 0° 3.04 g 11 in 30 ccm absol. THF. Nach 15 Min. zersetzte man mit *Ammoniumchlorid*-Lösung, nahm in Äther auf und chromatographierte das Reaktionsprodukt (Äther/Petroläther 1 : 10), Ausb. 2.68 g farbloses Öl (4) (55%); Sdp._{0.001} 140°; IR- und NMR-Spektren übereinstimmend mit denen des Naturstoffs.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ (244.4) Ber. C 83.55 H 9.90 Gef. C 83.34 H 10.10

250 mg **4** oxydierte man in 50 ccm Äther 30 Min. mit 2.5 g MnO_2 . Nach Chromatographie (s. o.) erhielt man 147 mg **2** (59%).

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

$C_{17}H_{22}O$ (242.4) Ber. C 84.24 H 9.15 Gef. C 83.87 H 9.31

Synthese von 5: 500 mg *Decadien-(2c.9)-al-(1)* (**11**) in 50 ccm absol. Äther tropfte man bei -35° zu einer Lösung von 130 mg *Lithium* in 100 ccm flüss. NH_3 . Nach 15 Min. goß man in 200 ccm konz. *Ammoniumchlorid*-Lösung, nahm in Äther auf und filtrierte den Eindampfrückstand mit Äther/Petroläther (1 : 10) über 20 g Al_2O_3 . Das eingedampfte Eluat destillierte man i. Vak., Sdp.₁₂ 120° (Badtemp., Kugelrohr). Man erhielt 230 mg *Decen-(9)-al-(1)* (**13**), das nach dem IR- und NMR-Spektrum noch durch etwas **11** verunreinigt war.

NMR: $-CH_2CHO$ m τ 7.7 (2), t 0.28 (1) ($J = 1.7$ Hz); $H_2C=CHCH_2-[CH_2]_5-$ m 5.1 (2), m 4.3 (1), m 7.95 (2), m 8.65 (10). IR: $-CHO$ 2730, 1735; $H_2C=CH-$ 3080, 1830, 1645, 915/cm.

230 mg rohes **13** in 5 ccm absol. Äther versetzte man mit der Grignard-Lösung aus 2 mMol *Heptadiin-(1.3)* (**12**). Nach 15 Min. zersetzte man mit verd. Schwefelsäure, nahm in Äther auf und rührte den Eindampfrückstand zur Entfernung des in kleiner Menge entstandenen Carbinols **4** 15 Min. in 5 ccm Äther mit 500 mg MnO_2 . Anschließend reinigte man durch Chromatographie an Al_2O_3 . Mit Petroläther/Äther (3 : 1) eluierte man **5**, farbloses Öl, Ausb. 64%. Identisch nach IR- und NMR-Spektrum mit natürlichem Material.

$C_{17}H_{26}O$ (246.4) Ber. C 82.85 H 10.63 Gef. C 82.63 H 10.81

Synthese von 7: 500 mg **4** wurden in 20 ccm Dioxan und 1 ccm Methanol 4 Stdn. mit 5 ccm $2n H_2SO_4$ bei 60° gerührt. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und chromatographierte das Reaktionsgemisch. Mit Äther/Petroläther (1 : 10) erhielt man 350 mg **7** (70%), farbloses Öl, Sdp._{0.001} 140° .

UV: λ_{max} 282, 266, 252, 239, 227 m μ ($\epsilon = 17200, 23200, 15800, 8200, 4800$).

IR: $-OH$ 3620; $-C\equiv C-$ 2245; *trans*- $CH=CH-$ 1630, 960; $-CH=CH_2$ 3080, 1645, 918/cm.

NMR: $CH_3CH_2CH_2-C\equiv C-$ t τ 8.99 (3) ($J = 7$ Hz); tq 8.41 (2) ($J = 7$ und 7); t 7.72 (2) ($J = 7$); $-C\equiv C-CH=CH-CH(OH)-[CH_2]_4-CH_2-CH=CH_2$ dm 3.38 (1) ($J = 16$); dd 3.81 (1) ($J = 16$ und 5.5); m 5.92 (1); m 6.92 (1); m 8.65 (8); m 7.98 (2); ddt 4.25 (1) ($J = 17, 10$ und 6); dm 5.08 (1) ($J = 17$), dm 5.12 (1) ($J = 10$).

$C_{17}H_{24}O$ (244.4) Ber. C 83.55 H 9.90 Gef. C 83.49 H 9.93

Heptadecadien-(8t.16)-diin-(4.6)-on-(10) (**8**): 130 mg **7** in 25 ccm Äther rührte man 1 Stde. mit 1.5 g MnO_2 . Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 20) erhielt man 98 mg **8** (76%), farbloses Öl, Sdp._{0.001} 135° .

UV: λ_{max} 310, 292.5, 227, 219 m μ ($\epsilon = 19400, 19400, 22700, 19300$).

IR: $-CH=CH_2$ 3085, 1645, 918; $-C\equiv C-$ 2235, 2185, 2145; *trans*- $CH=CH-$ 1595, 960; $-CO-$ 1700, 1685/cm.

NMR: $CH_3CH_2CH_2C\equiv C-$ t τ 8.97 (3) ($J = 7$ Hz); tq 8.38 (2) ($J = 7$ und 7); t 7.67 (2) ($J = 7$); $-C\equiv C-CH=CHCOCH_2-[CH_2]_3-CH_2CH=CH_2$ s 3.47 (2); t 7.55 (2) ($J = 6.7$); m 8.65 (6); m 7.97 (2); ddt 4.26 (1) ($J = 16.5, 10$ und 6); dm 5.07 (1) ($J = 16.5$), dm 5.12 (1) ($J = 10$).

$C_{17}H_{22}O$ (242.4) Ber. C 84.24 H 9.15 Gef. C 84.21 H 9.62

NMR- und IR-Spektrum übereinstimmend mit dem des Naturstoffs.

Synthese von 9: Zu 504 mg *1-[Tetrahydropyranyl-(2)-oxy]-pentin-(4)* (**15**), 20 mg Cu_2Cl_2 und 200 mg *Hydroxylaminhydrochlorid* in 20 ccm Methanol/THF (1 : 1) und 1.8 ccm 50proz.

Äthylamin-Lösung tropfte man unter Rühren bei 25° 550 mg 1-Brom-pentin-(1)-ol-(3) (**14**) in 10 ccm Methanol. Nach 2stdg. Rühren versetzte man mit Wasser, nahm in Äther auf und chromatographierte den Rückstand. Die mit Äther/Petroläther (1:1) eluierte Fraktion löste man in 10 ccm Dioxan und erwärmte mit 5 ccm 2*n* H₂SO₄ 15 Min. auf 60°. Das Reaktionsprodukt gab nach Chromatographie 200 mg **17**, farbloses Öl, Sdp._{0.005} 65° (Badtemp., Kugelrohr). **17** rührte man in 10 ccm Äther 2 Stdn. mit 2 g MnO₂. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1:1) erhielt man 130 mg **9**; nach UV-, IR- und NMR-Spektrum identisch mit natürlichem **9**.

Azobenzolcarbonsäureester: Orangefarbene Kristalle aus Äther, Schmp. 99—100°.

UV: λ_{\max} 323, 281.5, 265, 250, 226.5 m μ ($\epsilon = 27500, 14700, 12300, 9900, 14200$). IR: —C≡C— 2240, 2150; —CO₂R 1730; —CO— 1685/cm.

NMR: CH₃CH₂CO— t τ 8.88 (3) ($J = 7$ Hz); q 7.45 (2) ($J = 7$); ≡C—CH₂CH₂CH₂OCOR t 7.40 (2) ($J = 7$); tt 7.91 (2) ($J = 7$ und 6.3); t 5.54 (2) ($J = 6.3$); —COC₆H₄N=NC₆H₅ d 1.80 (2) ($J = 8.5$), dm 2.05 (4) ($J = 8.5$), m 2.46 (3).

C₂₃H₂₀N₂O₃ (372.4) Ber. C 74.18 H 5.41 N 7.52 Gef. C 74.29 H 5.61 N 7.39

[116/68]