

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

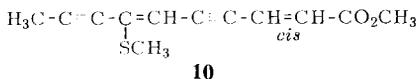
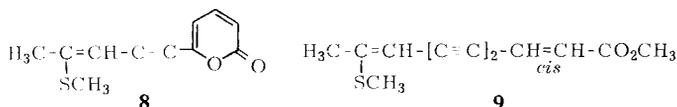
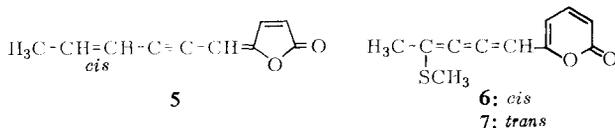
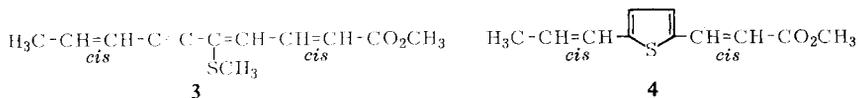
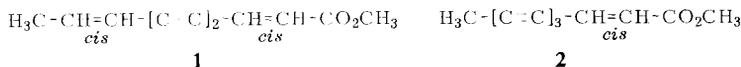
Polyacetylenverbindungen, 195¹⁾

Notiz über ein weiteres Kumulen aus *Anthemis austriaca* Jacq.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 9. Dezember 1970)

Vor einigen Jahren haben wir bereits aus den Wurzeln von *A. austriaca* Jacq. die C₁₀-Verbindungen **1** bis **8** isoliert²⁾ und festgestellt, daß in der äußerst schwer trennbaren Esterfraktion wahrscheinlich weitere Verbindungen vorliegen. Deshalb wurde der Wurzelextrakt dieser Pflanze erneut untersucht und die **3** und **4** enthaltende Fraktion weiter aufgetrennt.



Nach Abtrennung von **4** erhält man chromatographisch als polarere Zone ein komplexes Gemisch mehrerer Ester, das nicht weiter zerlegt werden konnte. Die Dünnschichtchromatographie (DC) lieferte jedesmal eine unpolare Zone, die nach der IR-Bande bei 2045/cm ein Kumulen enthalten muß, das jedoch sehr rasch in ein Gemisch aus zwei isomeren Kumulen übergeht. Das Massenspektrum ergibt die Summenformel C₁₂H₁₂O₂S, so daß zu vermuten ist, daß ein C₁₀-Kumulenester mit einer S-Methylgruppe vorliegt. Das NMR-Spektrum läßt erkennen, daß ein 1:1-Gemisch zweier Isomeren vorliegt, so daß eine eindeutige Interpretation im Hinblick auf die Stellung der S-Methylgruppe Schwierigkeiten bereitet. Das daraus erhaltene Hydrierungsprodukt läßt sich durch Vergleich mit authentischem Material massenspektroskopisch eindeutig als 9-Methylmercapto-caprinsäure-methylester identifizieren. Damit ist die Stellung der S-Methylgruppe sichergestellt.

¹⁾ 194. Mitt.: F. Bohlmann, Ch. Zdero, J. Trénel, P. Hänel und M. Grenz, Chem. Ber. 104, 1322 (1971), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und Ch. Arndt, Liebi s Ann. Chem. 694, 149 (1966).

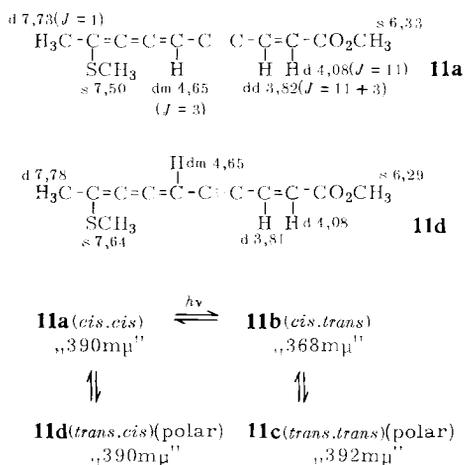
Aus dem NMR-Spektrum kann man entnehmen, daß in beiden Isomeren die Gruppierung $=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ vorliegt. Somit kommen nur die *cis-trans*-isomeren Strukturen **11a** und **11d** für die beiden Kumulene in Betracht.

Zur Klärung der Isomerieverhältnisse haben wir **11a** mit UV-Licht bestrahlt. Dabei erhält man zwei durch DC trennbare neue Isomere, die beide bei DC jeweils wiederum zwei trennbare Isomere ergeben, von denen zwei mit **11a** und **11d** übereinstimmen. Offenbar liegen alle vier theoretisch möglichen Isomeren vor.

In Analogie zur Konfigurationszuordnung bei **6** und **7**²⁾ nehmen wir an, daß von den Δ^2 -*cis*-Isomeren **11d** das polarere ist. Erst durch UV-Bestrahlung bilden sich die Δ^2 -*trans*-Isomeren **11b** und **11c**, die sich durch ihre UV-Spektren deutlich unterscheiden. Das unpolarere Isomere zeigt ein breites Maximum bei 368 m μ , während alle anderen Isomeren Maxima bei ca. 390 m μ aufweisen.

Das sehr breite Maximum bei 368 m μ läßt sich eventuell so deuten, daß in diesem Fall die beiden Partialchromophore (Thioenolätherkumulene- bzw. Inen-ester-Gruppierung) nicht voll in Resonanz treten. Diese Schlußfolgerung ist nach Betrachtung an Stuart-Kalotten die wahrscheinlichste. Leider lassen sich die Extinktionen in den UV-Spektren wegen der Instabilität der Kumulene nicht quantitativ auswerten.

Wenn man die Hypothese akzeptiert, würde dem bei der UV-Bestrahlung entstehenden weniger polaren Kumulen die Konfiguration **11b** zukommen, so daß folgendes Schema aufgestellt werden kann, wobei die Zuordnung der NMR-Signale nicht völlig sicher ist:

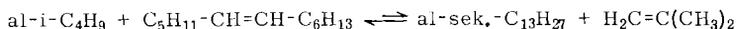


Der nach mehrfacher DC verbleibende polare Anteil enthält nach dem NMR-Spektrum immer noch ein Gemisch von wenig **11d**, **3**, **9** und **10**.

Dem *ERP-Sondervermögen* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Bei der Übertragung der vorwiegend am Beispiel der *n*-Octene untersuchten Reaktion auf höhermolekulare Olefine (*n*-Undecene bis *n*-Hexadecene) traten verschiedene Schwierigkeiten auf. So reagierten z. B. bei der Umsetzung von *n*-Tridecen-(6) mit Diisobutylaluminiumhydrid nur zwei Mol des Olefins mit der aluminiumorganischen Verbindung. Außerdem fand erst nach einer sehr langen Reaktionszeit (24 Stdn.) eine zudem nur ca. 80proz. Isomerisierung der zuerst gebildeten *sekundären* aluminiumorganischen Verbindung zur *primären* statt.

Dies liegt einmal daran, daß bei Einsatz von Olefinen mit einer C-Zahl >8 das Reaktionsgemisch bei der Reaktionstemperatur von 120° nicht zum Sieden kommt und das bei der Verdrängungsreaktion freiwerdende Isobuten aus dem ohnehin ganz auf der linken Seite liegenden Gleichgewicht



nicht restlos entfernt werden kann.

Man muß daher die Umsetzung in bekannter Weise bei soweit vermindertem Druck durchführen, daß das eingesetzte Olefin bei der Reaktionstemperatur von 120–130° unter Rückfluß siedet und das Isobuten so vollständig aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird⁵⁾.

Weiterhin ist es gerade für die Reaktion mit den höhermolekularen Olefinen sehr ungünstig, daß der Titankatalysator in einer schnell verlaufenden Nebenreaktion irreversibel verbraucht wird. Hier sollte nun durch kontinuierliche Dosierung der Titanverbindung während der Reaktion eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute erreicht werden können, da dadurch die notwendige Katalysatorkonzentration im Reaktionsgemisch dauernd aufrecht gehalten wird⁴⁾. Unter diesen Bedingungen lassen sich höhermolekulare Olefine (>C₁₀) mit innenstehender Doppelbindung in der titankatalysierten Reaktion mit befriedigenden Ergebnissen (Tabelle) umsetzen.

Titankatalysierte Reaktion zwischen höhermolekularen Olefinen mit innenstehender Doppelbindung und Diisobutylaluminiumhydrid^{a)}

Olefin	<i>trans</i> - <i>n</i> -Undecen-(4)	<i>n</i> -Dodecen-Isomerengemisch ^{b)}	<i>n</i> -Tri-decen-(6)	<i>n</i> -Tetradecen-Isomerengemisch ^{b)}	<i>n</i> -Hexadecen-Isomerengemisch ^{c)}
Rkt.-Zeit (Stdn.)	2	2	4	2	2
Temperatur	120°	120°	120°	120°	131–140°
Druck (Torr)	80	45	25	17	8
Umsatz ^{d)} (%)	91	91	95	84	80
Isomerisierung zum primären Produkt (%)	91	93	80	90	97

a) Konstante Reaktionsbedingungen:

Ansatz: 0,06 Mol Al(*i*-C₄H₉)₂H, 0,36 Mol Olefin

Katalysatorkonzentration: 3 Mol-% Ti(OC₄H₉)₄ (bezogen auf Al(*i*-C₄H₉)₂H), gelöst in wenig Olefin, innerhalb von 40 Min. zugetropft.

b) Mit 5% α -Olefin.

c) Mit 13% α -Olefin.

d) Bezogen auf die drei Valenzen des Aluminiums in Al(*i*-C₄H₉)₂H.

⁵⁾ K. Ziegler, H. Martin und F. Krupp, Liebigs Ann. Chem. **629**, 14 (1960); vgl. auch H. Lehmkuhl und K. Ziegler in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band XIII/4, S. 39f., Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1970.