

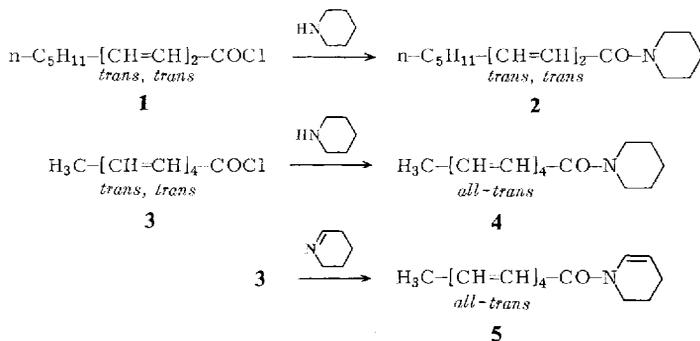
Notiz über die Synthese natürlicher Polyencarbonsäure-amide

Ferdinand Bohlmann* und Chrysostomos Wesdemiotis

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 9. Februar 1973

Kürzlich berichteten wir über die Isolierung einiger neuer Polyencarbonsäure-amide aus *Achillea*-Arten¹⁾. Da das massenspektroskopische Verhalten dieser Verbindungen Besonderheiten aufweist, haben wir zur weiteren Untersuchung derartiger Substanzen drei solche Amide aus den entsprechenden Säurechloriden und der Amin-Komponente dargestellt.



2 ist in allen Eigenschaften identisch mit denen des Naturstoffs, während **5** nicht völlig mit dem isolierten Tetraenamid übereinstimmt. Offenbar ist der Naturstoff kein *all-trans*-Isomeres. Da nur die Δ^2 -Doppelbindung als *trans*-konfiguriert sicher zuzuordnen ist, läßt sich aus dem NMR-Spektrum des Naturstoffs nicht ableiten, welches Isomere vorliegt. Auch im Spektrum von **5** ist nur das β -H nach 1. Ordnung interpretierbar. Die UV-Spektren von **4** und **5** unterscheiden sich charakteristisch. Während **4** ein strukturiertes Spektrum zeigt, ist das etwas längerwellige von **5** unstrukturiert. Über die Massenspektren der Amide wird gesondert berichtet²⁾.

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CDCl_3 im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) gemessen. Die Analysen, die im Hewlett-Packard-C,H,N-Analyzer ausgeführt wurden, verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

2t,4t-Decadiensäure-piperidid (**2**): 50 mg *2t,4t-Decadiensäure* (**1**)³⁾ versetzte man mit 0.2 ml Oxalylchlorid in 1 ml absol. Benzol. Nach 15 min wurde eingedampft, das entstandene Säurechlorid in 2 ml Benzol mit 0.1 ml Piperidin in 1 ml Benzol versetzt. Nach 30 min

1) F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 106, 1328 (1973).

2) H. Schwarz und F. Bohlmann, Organic Massspectroscopy (im Druck).

3) L. Crombie, J. Chem. Soc. 1955, 1007.

versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Die neutralgewaschene Ätherphase wurde eingedampft und der Rückstand durch DC (Äther/Petroläther 1:3) gereinigt. Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 34°C (Ausb. 50%).

UV: λ_{\max} 250 nm ($\epsilon = 30200$). — IR: Ungesätt. Amid 1657, 1630, 1610, 1000 cm^{-1} . — NMR: Identisch mit dem des Naturstoffs¹⁾.

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}$ (235.4) Ber. C 76.55 H 10.70 N 5.96 Gef. C 76.12 H 10.63 N 6.17

2t,4t,6t,8t-Decatetraensäure-piperidid (4): 0.5 g *2t,4t,6t,8t-Decatetraensäure* (3)⁴⁾ suspendierte man in 3 ml absol. Benzol und erwärmte mit 1 ml Oxalylchlorid 30 min zum Sieden. Das erhaltene Säurechlorid wurde wie oben in Benzol mit Piperidin umgesetzt und das Reaktionsprodukt nach Filtration über Al_2O_3 (Akt.-St. II) aus Äther/Petroläther kristallisiert. Gelbliche Kristalle, Schmp. 121°C (Ausb. 60%).

UV: λ_{\max} 337, 323, 311 nm ($\epsilon = 53100, 64600, 49400$). — IR: Ungesätt. Amid 3025, 1650, 1640, 1620, 1600, 1580, 1010 cm^{-1} . — NMR: β -H dd τ 2.68 (1) ($J = 15 + 10$ Hz); olefin. H m 3.3–4.4 (7); NCH_2 m 6.42 (4); $\text{H}_3\text{CCH} = \text{d}$ 8.19 (3) ($J = 6.3$); $[\text{CH}_2]_3$ m 8.37 (6).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}$ (231.3) Ber. C 77.88 H 9.15 N 6.06 Gef. C 77.88 H 8.93 N 6.12

2t,4t,6t,8t-Decatetraensäure-piperideid (5): 0.5 g 3 wurden wie oben in das Säurechlorid übergeführt und dieses in 5 ml absol. Benzol 30 min mit 0.5 g Tripiperidein zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser wurde in Äther aufgenommen, das Reaktionsprodukt durch Filtration über Al_2O_3 (Akt.-St. II) gereinigt und aus Äther/Petroläther kristallisiert. Gelbliche Kristalle, Schmp. 112.5°C (Ausb. 35%).

UV: λ_{\max} 332 nm ($\epsilon = 73500$). — IR: Ungesätt. Amid 3040 (1665), 1640, 1618, 1595, 1573, 1010 cm^{-1} . — NMR: β -H dd τ 2.67 (1) ($J = 15 + 10$ Hz); olefin. H m 3.25–4.4 (8); $\text{N}-\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ m 5.05 (1), m 7.98 (2), m 8.25 (2); NCH_2 m 6.33 (2); $\text{H}_3\text{CCH} = \text{d}$ 8.24 (3) ($J = 6.3$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}$ (229.3) Ber. C 78.57 H 8.35 N 6.12 Gef. C 78.97 H 8.42 N 6.20

⁴⁾ R. Kuhn und C. Grundmann, Ber. Deut. Chem. Ges. 71, 2274 (1938).

[40/73]

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1973 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Telefon (06201) 4031, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 480.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 50.— (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. —

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Erscheint monatlich. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.