

Stammlösung werden wiederum auf 100 ccm aufgefüllt und für die Messungen verwendet (=  $2.2 \cdot 10^{-6}$  mol. Lösung).

b) Aldehydlösung: 16.29 mg 5-Furyl-pentadienal (Mol.-Gew. 148.1) werden in 1 ccm Dimethylformamid gelöst und unter Zusatz von 200 mg Dibenzylsulfid mit Methanol auf 50 ccm aufgefüllt (=  $2.2 \cdot 10^{-8}$  mol. Lösung).

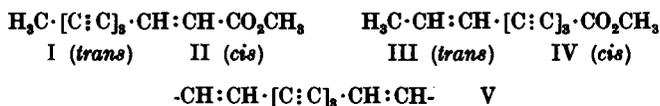
5 ccm Reagenslösung a) und 5 ccm Aldehydlösung b) werden mit 1 ccm methanol. Salzsäure (1 Vol.-Tl. konz. Salzsäure + 1 Vol.-Tl. Methanol) versenigt und gegen eine gleichartige Lösung, jedoch ohne AHS, gemessen. Man ermittelt zunächst beim Absorptionsmaximum die Bildungsgeschwindigkeit und mißt im Zeitraum konstanter Extinktion das Spektrum aus.

## 66. Ferdinand Bohlmann und Heinz-Jürgen Mannhardt: Polyacetylenverbindungen, VIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Zur Konstitution des Dehydro-matricariaesters aus *Artemisia vulgaris*

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]  
(Eingegangen am 10. Januar 1955)

Auf Grund der UV-Spektren synthetisch dargestellter Polyester wird für den von K. Stavholt und N. A. Sörensen<sup>2)</sup> aus *Artemisia vulgaris* isolierten Ester die Konstitution eines *cis*-Decatriin-(4.6.8)-en-(2)-säure-methylesters (II) wahrscheinlich gemacht.

Aus den Wurzeln von *Artemisia vulgaris*, dem gewöhnlichen Beifuß, haben K. Stavholt und N. A. Sörensen<sup>2)</sup> neben anderen Polyacetylenverbindungen einen Dehydro-matricariaester vom Schmp. 113° isoliert. Aus den Wurzeln von *Matricaria inodora*<sup>3)</sup> wurde dagegen ein offensichtlich isomerer Ester vom Schmp. 105° gewonnen, der mit dem synthetisch erhaltenen *trans*-Decatriin-(4.6.8)-en-(2)-säure-methylester<sup>3,4)</sup> (I) identisch war.



Für die Konstitution des Esters vom Schmp. 113° kamen demnach die Strukturen II, III und IV in Betracht. Ester vom Typ III waren bisher noch nicht bekannt, so daß man über die UV-Spektren nur Vermutungen aussprechen konnte. Auf Grund eines Vergleichs der Spektren von I mit einem Kohlenwasserstoff vom Typ V kamen N. A. Sörensen und Mitarbb.<sup>3)</sup> zu dem Schluß, daß derartige Ester vom Typ III im kurzwelligen Teil des UV eine langwelligere Hauptabsorption besitzen sollten als die Ester vom Typ I. Da dies beim Ester vom Schmp. 113° nicht zutrifft, kam demnach vor allem die Konstitution II in Betracht.

Es schien wünschenswert, diese Frage durch Synthese entsprechender Ester weiter zu klären. Zunächst wurde der Ester III dargestellt. Als Methode

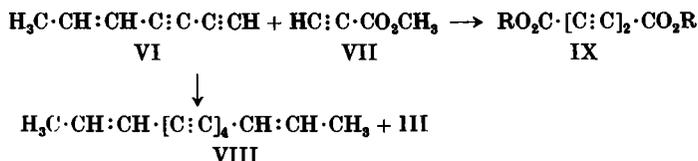
<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: F. Bohlmann, H.-J. Mannhardt u. H.-G. Viehe, Chem. Ber. 88, 361 [1955].    <sup>2)</sup> Acta chem. scand. 4, 1567 [1950].

<sup>3)</sup> N. A. Sörensen u. Mitarbb., Acta chem. scand. 8, 26 [1954].

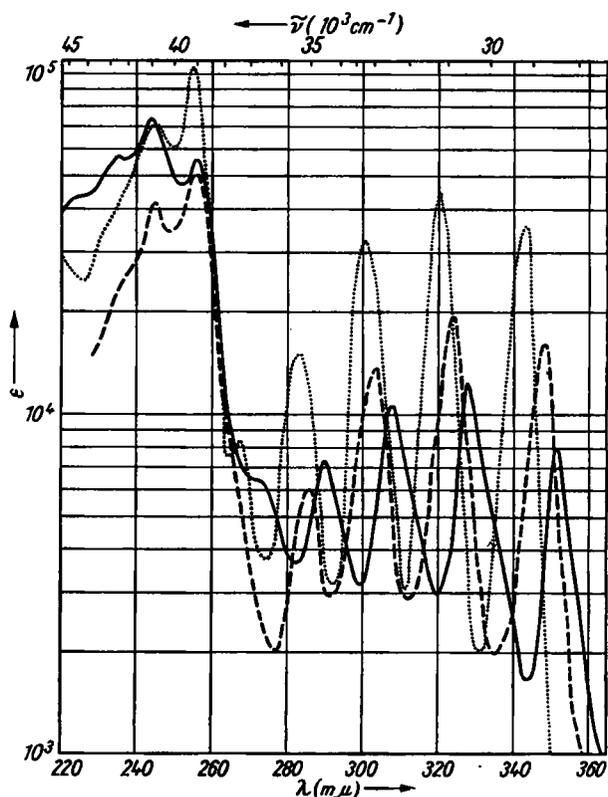
<sup>4)</sup> N. A. Sörensen u. Mitarbb., Acta chem. scand. 6, 602 [1952].

kam hier praktisch nur die gemischte oxydative Dimerisierung von Propenyl-diacetylen (VI) mit Propiolsäureester (VII) in Betracht.

Wie M. C. Whiting<sup>5)</sup> fand, ist es zweckmäßig, Dimerisierungen mit Propiolsäureester bei Temperaturen unter 10° durchzuführen, da sonst Nebenreaktionen auftreten<sup>6)</sup>.



Neben dem Kohlenwasserstoff VIII und Diacetylen-dicarbonsäureester (IX) konnte nach chromatographischer Trennung der Ester III erhalten werden, der nach Umkristallisieren aus Petroläther bei -20° in Form von gelblichen Nadeln vom Schmp. 61° anfiel. Schon auf Grund des niedrigen Schmelzpunktes schied die Struktur III für den fraglichen Ester von Stavholt und



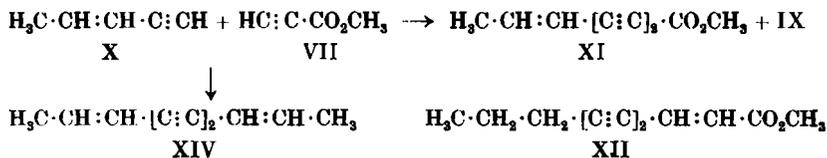
Abbild. 1. UV-Spektren in Petroläther von *trans*-Decatriin-(4.6.8)-en-(2)-säure-methylester<sup>5)</sup> (I) (.....), des synthetischen Esters III (—) und des Dehydro-matricariaesters aus *Artemisia vulgaris*<sup>6)</sup> (---)

<sup>5)</sup> Privatmitteilung.

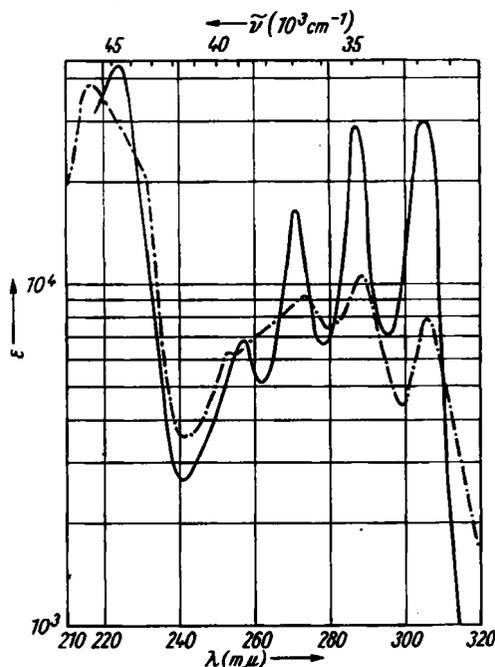
<sup>6)</sup> P. Christensen u. N. A. Sørensen, *Acta chem. scand.* **6**, 893 [1952].

Sörensen<sup>2)</sup> aus. Auch zeigte das UV-Spektrum von III im kurzwelligen Teil eine andere Struktur als die der beiden isomeren natürlich vorkommenden Ester (vergl. Abbild. 1). Überraschenderweise liegt die Hauptbande nicht wie beim Typ V langwelliger, sondern kurzwelliger.

Obwohl also der spektroskopische Vergleich nicht die richtige Voraussage für UV-Spektren vom Typ III erbracht hat, dürfte wohl aus den nunmehr vorliegenden Spektren der Schluß zu ziehen sein, daß für den fraglichen Ester nur die Struktur II in Betracht kommt. Der Kurventyp ist der gleiche wie bei I, nur ist die Extinktion, wie oft bei *cis*-Verbindungen, erniedrigt. Auch die geringfügige Verschiebung der langwelligen Maxima wurde schon beim *cis*-Lachnophyllumester gegenüber der synthetisch erhaltenen *trans*-Verbindung beobachtet<sup>7)</sup>. Um das anomale Verhalten der UV-Spektren von I und III weiter zu klären, wurde noch eine dem Lachnophyllumester (XII) entsprechende Verbindung mit umgekehrter Struktur als Modell dargestellt (XI):



Die Spektren des bei 31° schmelzenden Esters XI und des Lachnophyllumesters (XII) (Abbild. 2) zeigen die gleichen Unterschiede wie die von I und III.



Abbild. 2. UV-Spektren in Hexan von *trans*-Lachnophyllumester<sup>7)</sup> (XII) (—) und von *trans*-Octadiin-(2,4)-en-(6)-säure-methylester (XI) (---)

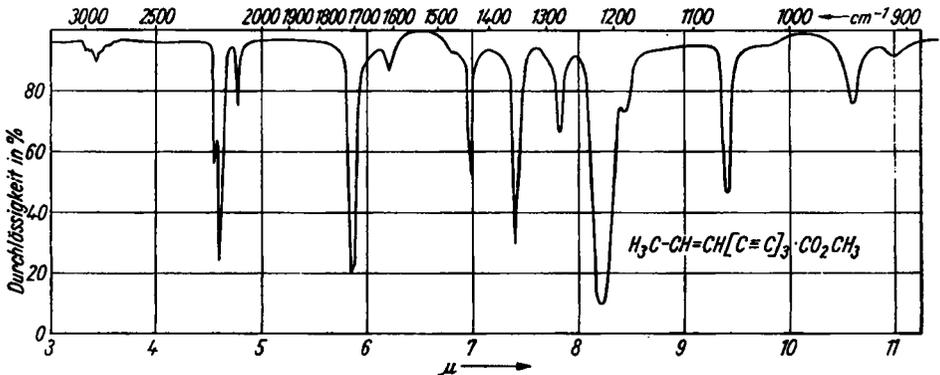
<sup>7)</sup> N. A. Sörensen u. Mitarbb., Acta chem. scand. 4, 850 [1950].

Die kurzwellige Bande ist etwas nach kürzeren Wellen verschoben und vor allem sind die Extinktionsverhältnisse im langwelligen Teil die gleichen wie bei den Spektren von I und III. Verbindungen vom Typ A haben hier wesentlich niedrigere Extinktionen als die vom Typ B (vergl. Abbild. 2):

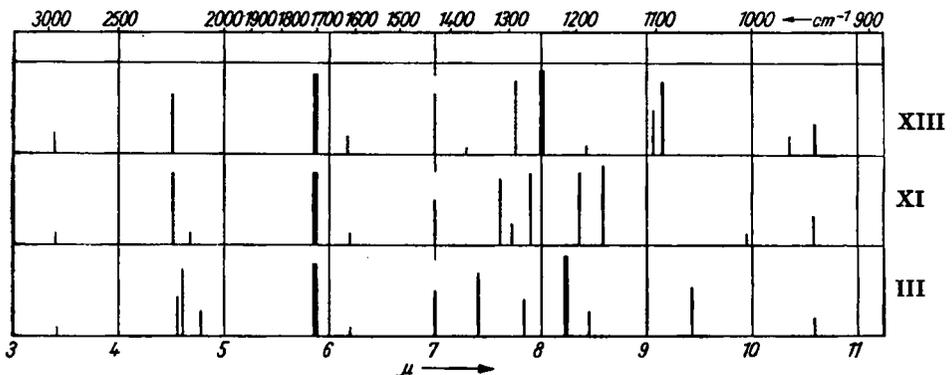


Verbindungen vom Typ A und B sind demnach durch das UV-Spektrum ziemlich sicher zu unterscheiden, so daß man dem Dehydro-matricariaester vom Schmp. 113° wohl die Struktur II zuordnen darf. Auch der etwas höhere Schmp. ist erklärlich, da schon der natürliche *cis*-Lachnophyllumester höher schmilzt als die synthetische *trans*-Verbindung<sup>8)</sup>.

Eine Betrachtung der IR-Spektren führt zu den gleichen Schlußfolgerungen<sup>8)</sup> (vergl. Abbild. 3 und 4). Verbindungen vom Typ B haben eine intensivere C=C-Bande bei etwa 1600 cm<sup>-1</sup> als die vom Typ A<sup>8)</sup>, so daß man auch dieses Hilfsmittel zur Entscheidung heranziehen kann. Auffallend ist die Intensität der C≡C-Bande bei 2200 cm<sup>-1</sup>, die zudem mit zunehmender Zahl



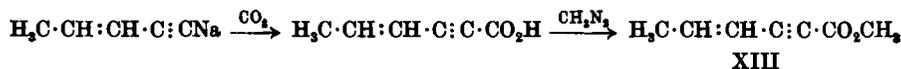
Abbild. 3. IR-Spektrum des synthet. Esters III in Chloroform



Abbild. 4. IR-Maxima der Ester III, XI und XIII in Chloroform

<sup>8)</sup> Privatmitteilung von Prof. Dr. N. A. Sørensen, Trondheim, Norwegen.

konjugierter Dreifachbindungen nach längeren Wellen verschoben wird und stark aufspaltet. Dieses trifft für Kohlenwasserstoffe der Polyin-Reihe nicht zu; offenbar tritt dies erst bei der Konjugation mit einer Carbonylgruppe in Erscheinung. Überraschend ist ferner die stark unterschiedliche Struktur der IR-Spektren von III und XI. Es wurde daher noch zum Vergleich der Ester XIII dargestellt:



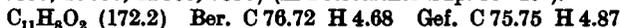
Das IR-Spektrum des bei 10° schmelzenden Esters XIII ist gegenüber dem von XI wieder etwas einfacher, so daß der Gedanke naheliegt, die Symmetrieverhältnisse für die Unterschiede verantwortlich zu machen. Während III relativ symmetrisch gebaut ist, kann man bei XI keine Symmetrieachse durch eine C≡C-Bindung legen.

Hrn. Prof. Dr. N. A. Sørensen, Trondheim, Norwegen, danke ich für die Diskussion der Probleme. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich für die Unterstützung der Arbeit ergebenst danken.

#### Beschreibung der Versuche

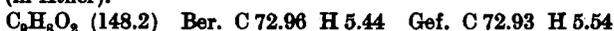
Die UV-Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer und die IR-Spektren im Leitz-IR-Spektrographen gemessen. Die Analysen wurden von Hrn. Dr. A. Schoeller, Kronach, ausgeführt.

*trans*-Decatriin-(2.4.6)-en-(8)-säure-methylester (III): 2 g Heptadiin-(1.3)-en-(5)<sup>1</sup> wurden mit 3 g Propiolsäure-methylester in 60 ccm Methanol gelöst und mit 8 g Kupfer(I)-chlorid, 24 g Ammoniumchlorid und 0,5 ccm Salzsäure in 80 ccm Wasser versetzt. Dann wurde unter Kühlung auf 0° 4 Stdn. ein schwacher Strom von Sauerstoff durchgeleitet. Anschließend wurde ausgeäthert, neutral gewaschen und getrocknet. Der Eindampfrückstand wurde an Aluminiumoxyd (Akt.-Stufe II, Woelm, sauer) chromatographiert. Mit Petroläther wurde zunächst der Kohlenwasserstoff VIII eluiert und dann schon der Ester III. Dieser konnte nach Behandeln der Petrolätherlösung mit Aktivkohle bei -20° in Form von gelblichen Kristallen erhalten werden. Schmp. 61°.  $\lambda_{\text{max}} = 235, 243,5, 256, 273, 290, 308, 328, 352 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 56700, 73800, 55500, 6480, 7350, 10650, 12300, 7850$ ) (in Petroläther Sdp. 30-40°).



Mit Benzolzusatz wurde der Diacetylen-dicarbonsäureester eluiert.  $\lambda_{\text{max}} = 238, 251,5, 266,5, 284 \text{ m}\mu$ . Die Verbindung ist sehr instabil und wurde nicht als solche isoliert.

*trans*-Octadiin-(2.4)-en-(6)-säure-methylester (XI): 3 g Propiolsäure-methylester wurden mit 1,5 g *trans*-Penten-(2)-in-(4) in der oben beschriebenen Weise oxydativ dimerisiert. Nach der Aufarbeitung wurde wiederum durch Chromatographie gereinigt; dabei konnten der Kohlenwasserstoff XIV und der Ester XI nicht getrennt werden. Das Gemisch wurde daher mit 1 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser und 35 ccm Methanol 10 Min. geschüttelt. Nach Abtrennen der Neutralteile wurde angesäuert, die freie Säure mit Äther isoliert und ohne weitere Reinigung mit einem kleinen Überschuß an Diazomethan unter Eiskühlung verestert. Nach 5 Min. wurde der Überschuß mit Essigsäure zerstört, dann wurde neutral gewaschen und eingedampft. Der Ester XI wurde im Kugelrohr bei 0,01 Torr und einer Badtemp. von 63-68° destilliert. Der im Eisschrank kristallisierende Ester lieferte, mehrmals bei -50° aus Petroläther umkristallisiert, weiße Nadeln, Schmp. 32,5°.  $\lambda_{\text{max}} = 217, 253, 273, 288,5, 306 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 39100, 6180, 9300, 10720, 7900$ ) (in Äther).



*trans*-Hexin-(2)-en-(4)-säure: Eine Lösung von 6,6 g *trans*-Penten-(2)-in-(4) in 100 ccm absol. Äther ließ man unter Rühren zu einer Suspension von 3,9 g Natriumamid in 200 ccm Äther tropfen. Anschließend wurde 4 Std. unter Rückfluß gekocht und auf etwa 250 g Kohlensäureeis gegossen. Nach Stehenlassen über Nacht wurde mit Ammoniumchloridlösung zersetzt, die Ätherschicht mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die vereinigten wäßrigen Lösungen mit Phosphorsäure angesäuert, wobei bereits die Hauptmenge der Säure ausfiel. Der Rest wurde mit Äther isoliert. Ausb. nach Umkristallisieren aus Benzol 5,6 g (51% d.Th.); Schmp. 134°.  $\lambda_{\max} = (232), 243 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 12000, 12600$ ) (in Äther).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  (110,1) Ber. C 65,44 H 5,49 Gef. C 65,79 H 5,60

*trans*-Hexin-(2)-en-(4)-säure-methylester (XIII): Die Säure wurde in Äther gelöst und mit einem kleinen Überschuß an Diazomethan wie oben verestert. Der erhaltene Ester wurde i. Vak. destilliert, Sdp.<sub>12</sub> 78–85° (Kugelrohr, Badtemp.), Schmp. 10°.  $\lambda_{\max} = 251 \text{ m}\mu$  (in Methanol).

## 67. Georg Jayme und Werner Demmig: Über eine Synthese von kristallisierbarem D-Glucuron

[Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt]

(Eingegangen am 10. Januar 1955)

Es wird eine Synthese von D-Glucuron, ausgehend von Cellulose, über Cellobiose-oktaacetat, Heptaacetyl-phenyl- $\alpha$ -cellobiosid, Phenyl- $\alpha$ -cellobiosid beschrieben. Die Verseifung von Heptaacetyl-phenyl- $\alpha$ -cellobiosid konnte mit guter Ausbeute vereinfacht werden. Das Phenyl- $\alpha$ -cellobiosid wurde mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  bei 0° oxydiert, das Cellobiuronosid mit Schwefelsäure hydrolysiert und aus dem Hydrolysat Glucuronsäure in Form von kristallisiertem D-Glucuron abgeschieden.

Die Verwendung von Distickstofftetroxyd zur Oxydation von Polysacchariden zu Polyuronsäuren wurde 1941 von E. C. Yackel und W. O. Kenyon<sup>1)</sup> eingeführt und 1942 von K. Maurer und G. Drefahl<sup>2)</sup> zur Oxydation von Zuckern angewandt. Eine Spaltung des Moleküls trat hierbei nicht ein, wenn die reduzierende Gruppe durch Glykosidierung geschützt war. Verf. oxydierten  $\alpha$ -Methyl-D-glucosid mit einer Lösung von  $\text{NO}_2$  in Chloroform und erzielten eine Ausbeute an Ba-D-Glucuronat von 67% der Theorie. Die freie, kristallisierte Glucuronsäure wurde von den Autoren nicht dargestellt.

Zwei weitere Verfahren wurden 1950 von E. A. Peterman<sup>3)</sup> ausgearbeitet. Im ersten Verfahren wurde Methylglucosid mit einer Mischung von  $\text{NO}_2$ -Gas und Sauerstoff und im zweiten Verfahren Äthylglucosid mit einer Lösung von  $\text{NO}_2$  in Chloroform 8 Tage lang bei 20° oxydiert. Die erhaltenen Glucuronoside wurden bei 90° mit 1-proz. Schwefelsäure hydrolysiert.

In einer weiteren Patentschrift berichten D. H. Couch und E. A. Cleveland<sup>4)</sup> über die Herstellung von D-Glucuron durch 9stdg. Oxydation von Methylglucosid mit flüssigem Stickstoffdioxid bei 20°. Die Hydrolyse erfolgte hier durch 16stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure. Die Ausbeute an D-Glucuron betrug 17% d. Theorie.

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. **64**, 121 [1942].

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1489 [1942].

<sup>3)</sup> a) Amer. Pat. 2520255 [1950]; b) Amer. Pat. 2520256 [1950]; C. A. **45**, 1161 [1951].

<sup>4)</sup> Amer. Pat. 2592249 [1952]; C. A. **47**, 604 [1953].