

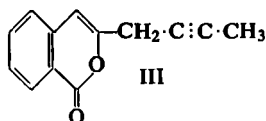
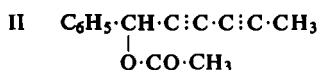
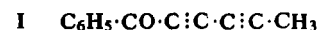
FERDINAND BOHLMANN und KÄTHE-MARIE KLEINE

Polyacetylenverbindungen, XXXVI¹⁾Über neue Polyintypen aus *Chrysanthemum frutescens* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 3. August 1961)

Aus den Wurzeln von *Chrysanthemum frutescens* L. werden 5 neue Polyine isoliert und in ihrer Konstitution aufgeklärt. In allen Fällen handelt es sich um *o*-Methoxybenzoesäureester, die in 6-Stellung verschieden substituierte Seitenketten mit Diacetylengruppierung enthalten. Zwei dieser Verbindungen haben überraschenderweise eine Acetylenwasserstoff-Endgruppe.

Vor kurzem haben wir über Inhaltsstoffe der auf Teneriffa heimischen *Chrysanthemum frutescens* L. berichtet. Neben kleinen Mengen I und III ist das Hauptpolyin das Capillolacetat (II):



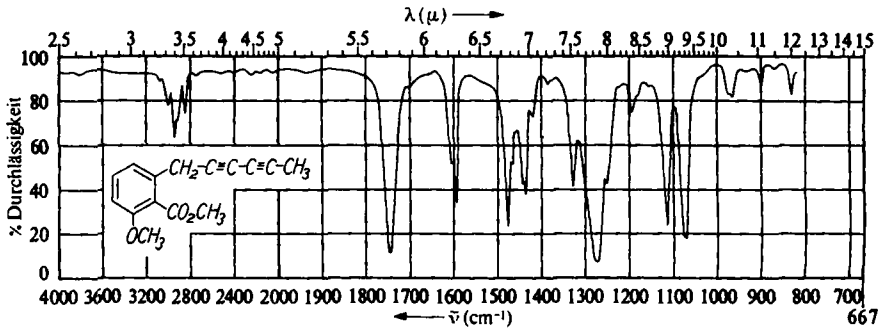
Die Struktur der polaren Polyine ist wegen Substanzmangel ungeklärt geblieben. Da jedoch bereits die vorläufige Untersuchung dieser Verbindungen erkennen ließ, daß es sich um interessante neue Typen, z. T. mit freiem Acetylenwasserstoff, handelt, haben wir die Strukturauflklärung mit etwas mehr Material erneut in Angriff genommen. Aus 9 kg lufttrockener Wurzeln erhält man 120 g Rohextrakt, der durch mehrfache Chromatographie in zahlreiche reine Verbindungen zerlegt werden kann. Neben Substanzen ohne Acetylenbindung, die nicht weiter untersucht worden sind, erhält man zunächst folgende Fraktionen, die Polyine enthalten:

- | | | | |
|------------------------------|------------|----------------------------|---------|
| 1. Petroläther/Äther (100:1) | I | 4. Petroläther/Äther (6:1) | C und D |
| 2. Petroläther/Äther (50:1) | II und III | 5. Petroläther/Äther (4:1) | E |
| 3. Petroläther/Äther (20:1) | A und B | | |

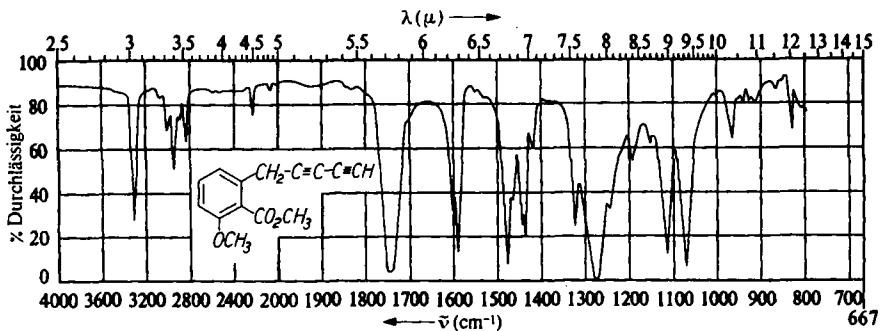
Die 3. Fraktion enthält zwei Polyine, die chromatographisch nicht trennbar sind. Durch Kristallisation läßt sich jedoch eine Verbindung rein abtrennen. Die bei 67° schmelzenden Kristalle (A) zeigen im IR-Spektrum (s. Abbild. 1) nur eine sehr schwache Acetylenbande, während die Mutterlaugen nach den IR-Spektren neben A eine Verbindung mit freiem Acetylenwasserstoff enthalten. Diese läßt sich über das Silber-salz isolieren. Nach chromatographischer Reinigung erhält man farblose Kristalle, die bei 68.5° schmelzen (B). Das IR-Spektrum dieser Substanz ist dem von A sehr ähnlich (s. Abbild. 2), jedoch deutet die scharfe Bande bei 3300/cm eindeutig auf das Vorliegen eines Polyins mit freiem Acetylenwasserstoff hin.

¹⁾ XXXV. Mittel.: F. BOHLMANN und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 95, 39 [1962].

Die UV-Spektren von A und B sind praktisch identisch und zeigen nur eine Bande bei $280 \text{ m}\mu$ ($\epsilon \sim 3000$). Die C,H-Analysen stimmen auf $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (A) bzw. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (B). Demnach unterscheiden sich die beiden Verbindungen nur durch eine Methylen-Gruppe.



Abbild. 1. IR-Spektrum von IV (A) in Tetrachlorkohlenstoff



Abbild. 2. IR-Spektrum von VIII (B) in Tetrachlorkohlenstoff

A gibt bei der Hydrierung mit Palladium auf Bariumsulfat unter Aufnahme von 4 Moll. Wasserstoff eine ölige Verbindung mit praktisch unverändertem UV-Spektrum, deren analytische Zusammensetzung zu $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ ermittelt wird. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Hydrierung eine Diingruppierung abgesättigt wird, die offenbar nicht in Konjugation zum übrigen Molekül steht.

Das IR-Spektrum gibt gewisse Anhaltspunkte über die Natur des im UV bei $280 \text{ m}\mu$ absorbierenden Chromophors. Die starke Bande bei $1610/\text{cm}$ deutet auf einen durch polare Gruppen substituierten Benzolring hin, während die Bande bei $1750/\text{cm}$ einer Estergruppe zuzuordnen ist, da die Verbindung nicht mit Boranat reduzierbar ist. Die scharfe Bande bei $2800/\text{cm}$ ist evtl. mit einer Methoxygruppe vereinbar. Die Methoxylbestimmung liefert die für zwei OCH_3 -Gruppen berechneten Werte, so daß die Annahme eines Methoxybenzoesäure-methylesters gerechtfertigt erscheint. Für die Seitenkette bleibt dann unter Berücksichtigung der Summenformel und der nicht vorhandenen Konjugation nur die Gruppe $-\text{CH}_2-[\text{C}:\text{C}]_2-\text{CH}_3$ übrig.

Die Lage der drei Substituenten am Benzolkern läßt sich durch Vergleich des UV-Spektrums mit denen entsprechender Benzoessäureester wahrscheinlich machen (s. Tab.).

UV-Maxima substituierter Benzoessäureester in Äther

	λ_{\max} (e)			
<i>o</i> -Methoxybenzoessäureester	290	(3200)	227.5	(7300)
<i>m</i> -Methoxybenzoessäureester	293	(2900)	233	(7500)
<i>p</i> -Methoxybenzoessäureester			252	(18500)
<i>o</i> -Toluylsäureester	277	(1300)	227.5	(10000)
A (IV)	280	(2900)		—

Wie man sofort erkennt, scheidet für A die Struktur eines *p*-Methoxybenzoessäureesters aus. Aber auch die Spektren der *o*- und *m*-Methoxybenzoessäureester sind von denen des Polyins A und seines Hydrierungsproduktes stark verschieden. Bemerkenswert ist vor allem das Fehlen der Bande bei ca. 230 μ , die für Benzoessäureester typisch ist. Wenn man jedoch annimmt, daß alle drei Substituenten benachbart stehen, dann werden sterische Resonanzbehinderungen wirksam, wie man aus Kalottenmodellen leicht entnehmen kann. Das Herausdrehen der Estergruppe aus der Ebene des Benzolringes führt offenbar zum Nichtauftreten der Bande bei ca. 230 μ und zur Verschiebung der Bande bei 290 μ ins Kurzwellige. Es verbleiben jedoch immer noch zwei Möglichkeiten für die Anordnung der Reste in A: Entweder steht die Methoxylgruppe in *o*- oder in *m*-Stellung zur Estergruppe. Die Klärung dieser Frage und die Bestätigung der obigen Betrachtungen bringen zwei Abbaureaktionen.

Die Permanganat-Oxydation von A liefert *o*-Methoxy-phthalsäure, die als Anhydrid durch Vergleich mit einem authentischen Präparat identifiziert wird.

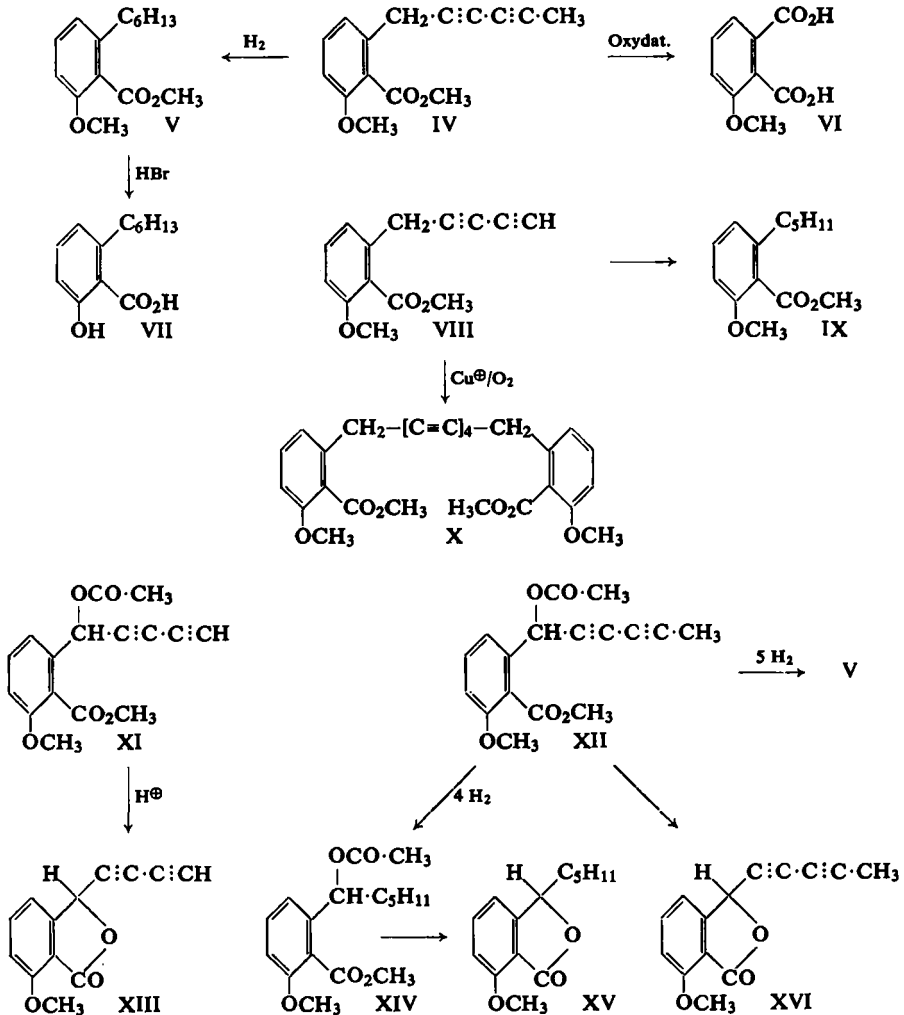
Entmethyliert man das Hydrierungsprodukt von A mit Bromwasserstoff in Eisessig, so erhält man eine kristalline Säure, die eine positive Salicylsäure-Reaktion gibt. Es muß sich daher um eine 6-Alkyl-salicylsäure handeln. Demnach stehen tatsächlich alle drei Reste benachbart, und zwar befindet sich die Methoxylgruppe in *o*-Stellung zur Estergruppe.

Zu den gleichen Ergebnissen gelangt man, wenn man von B ausgeht. Zusätzlich ist hier noch die oxydative Dimerisierung von Interesse. Mit Kupfer(I)-chlorid und Sauerstoff liefert B ein kristallines Polyin mit dem typischen UV-Spektrum eines Tetra-ins. Die Strukturen von A und B sind damit geklärt (IV und VIII). Die Reaktionen sind auf Seite 605 schematisch wiedergegeben.

Wir möchten IV als „Frutescin“ und entsprechend VIII als „Desmethylfrutescin“ bezeichnen.

Die stärker polaren Polyine C und D lassen sich ebenfalls nicht chromatographisch trennen. Während D durch Kristallisation rein abgetrennt werden kann, muß C wiederum über das Silbersalz isoliert werden. Man erhält so nach chromatographischer Reinigung eine bei 78° schmelzende Substanz, die nach dem IR-Spektrum eine $-C:CH-$ Gruppe enthält. Die oxydative Dimerisierung ergibt wiederum ein Tetra-in, wie aus dem UV-Spektrum zu entnehmen ist. Die IR-Spektren von C und D sind denen von VIII bzw. IV sehr ähnlich, lediglich die Carbonylbanden sind intensiver. Die

C,H-Analysen der optisch aktiven Polyine stimmen auf $C_{16}H_{14}O_5$ (C) bzw. $C_{17}H_{16}O_5$ (D). Aus diesen Summenformeln und den IR-Spektren kann man schließen, daß wahrscheinlich eine zusätzliche Acetoxygruppe im Vergleich mit IV bzw. VIII vorhanden ist. Die größere Intensität der Acetylenbande im IR-Spektrom von D deutet darauf

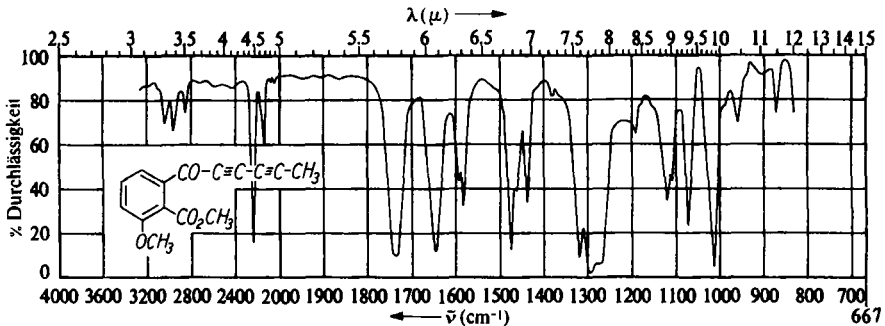


hin, daß diese am Benzyl-C-Atom steht, da der gleiche Unterschied auch beim Vergleich der IR-Spektren von Capillen und Capillolacetat zu beobachten ist¹⁾. Diese Annahme wird durch das Ergebnis der sauren Umesterung von D bestätigt. Man erhält ein kristallines, optisch aktives Fünfringlacton der Summenformel $C_{14}H_{10}O_3$. Ganz entsprechend liefert auch C ein Fünfringlacton. Wird D zuerst hydriert und dann umgeestert, erhält man das optisch aktive Lacton mit gesättigter Seitenkette. Die energische Hydrierung von D liefert schließlich durch hydrogenolytische Benzylester-

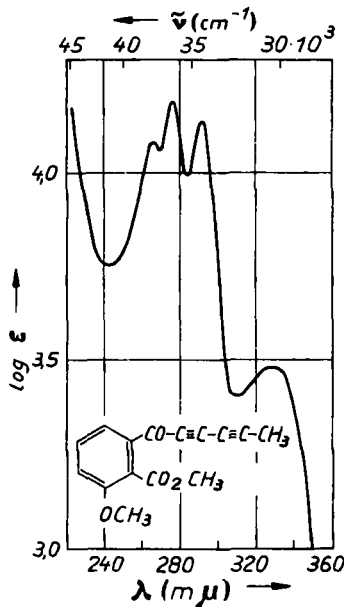
spaltung den auch aus IV erhaltenen Ester V. Damit dürften den Polyinen C und D die Strukturen XI und XII zukommen, die demnach mit „Frutescinolacetat“ (XII) und „Desmethylfrutescinolacetat“ (XI) zu benennen wären. Die Reaktionen sind in dem Schema auf Seite 605 aufgezeigt.

Interessant ist die Tatsache, daß die UV-Spektren der Lactone (XIII, XV und XVI) jetzt die Benzoesäureester-Banden bei ca. 230 m μ erkennen lassen. Auch die zweiten Banden liegen jetzt wieder langwelliger, denn die zwangsläufige Einebnung des Systems hebt die sterische Resonanzbehinderung auf.

Das letzte Polyin (E) erhält man nach mehrfacher Chromatographie kristallin. Das IR-Spektrum (s. Abbild. 3) und auch das UV-Spektrum (s. Abbild. 4) der bei



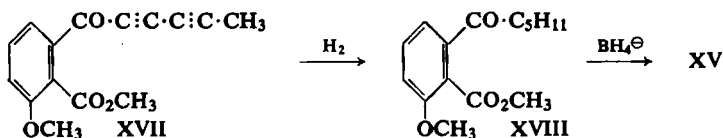
Abbild. 3. IR-Spektrum von XVII in Chloroform



Abbild. 4
UV-Spektrum
von XVII in Äther

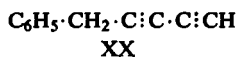
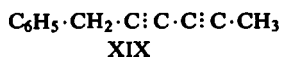
121° schmelzenden Kristalle deuten auf das Vorliegen eines Chromophors vom Typ Ph·CO·C:C·C·C·R hin. Die Bande bei 330m μ dürfte auf die Konjugation des Polyin-

Chromophors mit dem schon in IV bzw. XII vorhandenen Benzolchromophor zurückzuführen sein. Die C,H-Bestimmung gibt auf $C_{15}H_{12}O_4$ stimmende Werte. Die Hydrierung liefert einen Ketoester, der nach Boranat-Reduktion das racemische



Fünfringlacton XV ergibt. Das IR-Spektrum dieses kristallin erhaltenen Lactons ist identisch mit dem des optisch aktiven Lactons aus XII. E unterscheidet sich also von IV nur durch eine Ketogruppe an Stelle der Benzylmethylengruppe. Dem Polyin muß also die Struktur XVII zukommen. Wir möchten es daher „Frutescino“ nennen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Polyine aus *Chrysanthemum frutescens* L. offenbar biogenetisch recht nahe verwandt sind. Das Vorliegen von IV und VIII bzw. XI und XII nebeneinander wirft, wie schon bei den Polyinen aus *Artemisia Dracunculus* L. (XIX und XX), die Frage auf, wie die Eliminierung der Methylgruppen erfolgt.



Ob alle diese Polyine aus gemeinsamen Vorstufen entstehen, ist naturgemäß vorläufig nicht zu entscheiden. Die große Ähnlichkeit der Verbindungen dürfte jedoch sehr für eine derartige Annahme sprechen. Interessant wäre die Frage, ob hier wie in anderen Fällen²⁾ offenkettige Polyine als biogenetische Vorläufer anzunehmen sind. Bisher sind keine derartigen Verbindungen isoliert worden. 6-alkylierte Salicylsäure-Derivate, wie sie in den neuen Polyinen vorliegen, sind schon wiederholt aus Mikroorganismen und höheren Pflanzen isoliert worden³⁾. Allerdings enthalten alle diese Naturstoffe nur gesättigte oder olefinische Alkylgruppen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, im Beckman IR 4 in Tetrachlorkohlenstoff und die UV-Spektren im Beckman DK 1 in Äther gemessen. Die Schmp. bestimmte man unter dem Leitz-Heiztischmikroskop. Die Drehwerte wurden im Leitzpolarimeter LEP bestimmt. Für die Chromatographien verwandte man, wenn nicht anders angegeben, Kieselgel der Akt.-St. II. Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. FAASS ausgeführt.

Isolierung der Polyine: 9 kg trockene, im Mai des Jahres auf Teneriffa gesammelte Wurzeln von *Chrysanthemum frutescens* L. wurden zerkleinert und zweimal mit Äther kalt extrahiert.

²⁾ Vgl. F. BOHLMANN und H. J. MANNHARDT, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 14, 57 [1957].

³⁾ Vgl. W. KARRER, Konstitution und Vorkommen d. organischen Pflanzenstoffe, S. 364, Birkhäuser Verlag, Basel 1958.

Der i. Vak. eingedampfte Extrakt (120 g) wurde in Äther gelöst und mit 300 g Aluminiumoxyd (Akt.-St. II) versetzt. Nach Verdampfen des Äthers i. Vak. brachte man den so auf das Adsorbens aufgetragenen Extrakt auf eine Säule mit 1.7 kg Aluminiumoxyd.

Mit Petroläther eluierte man einen kristallinen Kohlenwasserstoff (4 g) und mit Petroläther/2% Äther 30 g Öl, das I und II enthielt. Mit 3% Äther wurden 20 g Öl, das weiteres II und wenig III enthielt, eluiert. Mit 5% Äther eluierte man 15 g einer Fraktion, die IV und VIII enthielt. Die vereinigten Fraktionen mit 10–25% Äther (30 g) enthielten XI, XII und XVII. Durch Rechromatographie der I und II enthaltenden Fraktionen konnten die beiden Polyline rein isoliert werden¹⁾.

Die mit 5% Äther erhaltenen Eluate wurden erneut an Kieselgel chromatographiert. Man erhielt aus Petroläther/Äther 4.5 g farblose Kristalle (IV). Die Mutterlaugen wurden eingedampft und in Methanol mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt. Das Silbersalz wurde sofort abgesaugt, mit Kaliumcyanidlösung zersetzt und das anfallende Öl in Äther aufgenommen. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man 0.15 g farblose Kristalle (VIII). Die mit 10–25% Äther erhaltenen Eluate wurden mehrfach chromatographiert. Mit Petroläther/15% Äther eluierte man ein Gemisch von XI und XII. XII kristallisierte aus Äther/Petroläther (0.5 g). Aus der Mutterlauge konnte wie oben eine Verbindung mit freiem Acetylenwasserstoff isoliert werden. Nach Chromatographie erhielt man 0.1 g farblose Kristalle (XI). Mit Petroläther/Äther (4:1) eluierte man schließlich mehrere Fraktionen, die XVII enthielten. Durch Kristallisation aus Äther erhielt man 0.1 g XVII.

Frutescin (IV): Farblose Kristalle aus Petroläther/Äther, Schmp. 67°, IR-Spektrum s. Abbild. 1; UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 280 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2900$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (242.3) Ber. C 74.37 H 5.83 OCH_3 2.0

Gef. C 74.23 H 5.88 OCH_3 1.9 Mol.-Gew. 238 (kryoskop. in Benzol)

Katalytische Hydrierung von IV: 113 mg IV wurden in 5 ccm Methanol mit 50 mg Palladium auf Bariumsulfat (5-proz.) hydriert. Es wurden 3.96 Moll. Wasserstoff aufgenommen. Nach Abtrennen des Katalysators und Eindampfen destillierte man im Kugelrohr, Sdp._{0.5} 150–160° (V). IR-Spektrum: –COOR 1750, 1280; Aromat 1605, 1485/cm; UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 279 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2500$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (250.3) Ber. C 71.96 H 8.86 Gef. C 71.97 H 8.89

50 mg V wurden mit 2 ccm 40-proz. Bromwasserstoff/Eisessig 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach dem Eindampfen erhielt man farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 100° (VII). Mit Eisen(III)-chlorid in Methanol ergab sich eine intensive Violettfärbung.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222.3) Ber. C 70.23 H 8.16 Gef. C 69.71 H 8.14

Oxydation von IV: 200 mg IV in 10 ccm Pyridin wurden portionsweise unter Erwärmen auf 50° mit 0.8 g Kaliumpermanganat in 30 ccm Wasser versetzt. Das Filtrat vom Mangandioxydhydrat wurde angesäuert, mit Essigester extrahiert und der Extrakt i. Vak. sublimiert. Farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 161°, identisch mit authent. *o*-Methoxy-phthalsäureanhydrid.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$ (178.1) Ber. C 60.68 H 3.40 Gef. C 60.40 H 3.65

Desmethylfrutescin (VIII): Farblose Kristalle aus Petroläther/Äther, Schmp. 68.5°, IR-Spektrum s. Abbild. 2; UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 280 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2700$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (228.3) Ber. C 73.67 H 5.30

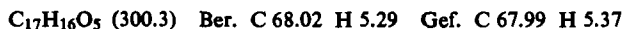
Gef. C 73.41 H 5.23 Mol.-Gew. 224 (kryoskop. in Benzol)

Hydrierung: 45 mg VIII wurden in 5 ccm Methanol mit 50 mg Palladium/Bariumsulfat hydriert. Es wurden 4 Moll. H_2 aufgenommen. Farbloses Öl (IX), IR-Spektrum: COOR 1750; Aromat 1605, 1485/cm.

Dimerisierung: 10 mg VIII wurden in 2 ccm Methanol mit 100 mg Kupfer(I)-chlorid und 300 mg Ammoniumchlorid in 2 ccm Wasser 3 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf, reinigte durch Chromatographie und kristallisierte aus Äther/Petroläther. Die im Licht schnell polymerisierenden Kristalle zersetzten sich ab 150° und zeigten ein UV-Spektrum mit Maxima bei 360, 330, 281, 244, 232, 220 m μ ($\epsilon = 250, 510, 3600, 230000, 180000, 120000$); IR-Spektrum: $-C\equiv C-$ 2240; $-COOR$ 1750; Aromat 1610, 1490/cm (in Chloroform).

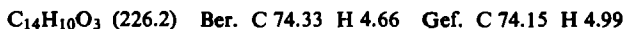
Frutescinolacetat (XII): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 52°, IR-Spektrum: $-C\equiv C-$ 2270; $-COOR$ 1750; Aromat 1600, 1485/cm. UV-Spektrum: $\lambda_{max} = 284$ m μ ($\epsilon = 3200$).

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \begin{array}{ccccc} 578 & 546 & 436 & 405 & 365 \text{ (} c = 1.9, \text{ in Äther)} \\ -10 & -12 & -25 & -37 & -64^{\circ} \end{array}$$



Umesterung: 100 mg XII wurden in 10 ccm Methanol mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten versetzte man mit Wasser und nahm in Chloroform auf. Farblose Kristalle aus Chloroform/Äther, Schmp. 171.5° (XVI). IR-Spektrum: $-C\equiv C-$ 2270; γ -Lacton 1780; Aromat 1620, 1500/cm (in Chloroform); UV-Spektrum: $\lambda_{max} = 296, 290, 229$ m μ ($\epsilon = 5500, 5450, 8600$).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \begin{array}{ccccc} 578 & 546 & 436 & 405 & 365 \text{ (} c = 1.0, \text{ in Chloroform)} \\ -10 & -14 & -58 & -101 & -259^{\circ} \end{array}$$



Hydrierung von XII: 80 mg XII nahmen in 5 ccm Methanol mit 100 mg Palladium auf Bariumsulfat (5-proz.) 4.1 Moll. H₂ auf: Farbloses Öl, IR-Spektrum: $-COOR$ 1750, Aromat 1610/cm (XIV). XIV wurde in 10 ccm Methanol mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 5 Stdn. gekocht. Nach Wasserzusatz nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an Kieselgel. Mit Petroläther/Äther (4:1) eluierte man das Lacton XV. UV-Spektrum: $\lambda_{max} = 296, 289, 238.5, 232$ m μ , IR-Spektrum: γ -Lacton 1780/cm (in Chloroform) (identisch mit XV aus XVII).

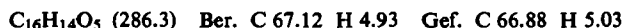
$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \begin{array}{ccccc} 578 & 546 & 436 & 405 & 365 \text{ (} c = 1.1, \text{ in Äther)} \\ +35 & +40 & +56 & +60 & +57^{\circ} \end{array}$$

Energetische Hydrierung von XII: 30 mg XII wurden in 5 ccm Methanol mit 300 mg 5-proz. Palladium/Bariumsulfat 20 Stdn. hydriert. Das IR-Spektrum des chromatographisch gereinigten Hydrierungsproduktes, eines farblosen Öls vom Sdp._{0,1} 150°, war völlig identisch mit dem des Hydrierungsproduktes von IV (V).



Desmethylfrutescinolacetat (XI): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 78°. IR-Spektrum: $-C\equiv CH$ 3300, 2080; $-COOR$ 1750; Aromat 1600, 1485/cm; UV-Spektrum: $\lambda_{max} = 284$ m μ ($\epsilon = 3300$).

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \begin{array}{ccccc} 578 & 546 & 436 & 405 & 365 \text{ (} c = 1.9, \text{ in Äther)} \\ -1.6 & -2.1 & -6.3 & -9.0 & -14.7^{\circ} \end{array}$$



19 mg XI nahmen in 5 ccm Methanol mit Palladium/Bariumsulfat 4.1 Moll. H₂ auf. Das IR-Spektrum war praktisch identisch mit dem von IX.

10 mg XI wurden in 5 ccm Methanol mit 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure 4 Stdn. gekocht. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Chloroform auf und chromatographierte an Kieselgel:

Gelbliche Kristalle aus Äther, die, ohne zu schmelzen, ab 125° polymerisieren. IR-Spektrum: $-C\equiv CH$ 3300; γ -Lacton 1785/cm (in Chloroform) (XIII).

10 mg XI wurden in 2 ccm Methanol mit 100 mg Kupfer(I)-chlorid und 300 mg Ammoniumchlorid in 2 ccm Wasser 3 Std. mit Sauerstoff geschüttelt. Nach Zugabe von verd. Schwefelsäure nahm man in Äther auf und chromatographierte an Kieselgel. Mit Petroläther/Äther (1:1) eluierte man das Tetraïn, schnell dunkelblau werdende Kristalle, die beim Erwärmen restlos polymerisieren. IR-Spektrum: $-C\equiv C-$ 2170, 2100; $-COOR$ 1750/cm (in Chloroform). UV-Spektrum: $\lambda_{max} = 362, 337.5, 286, 248.5, 235.5, 224 \mu\mu$ ($\epsilon = 130, 250, 4800, 80000, 63000, 44000$). Da stets ein Teil polymerisierte, war eine quantitative Messung nicht möglich.

Frutescinon (XVII): Gelbliche Kristalle aus Äther, Schmp. 121°, IR-Spektrum s. Abbild. 3, UV-Spektrum s. Abbild. 4.

$C_{15}H_{12}O_4$ (256.2) Ber. C 70.31 H 4.73 Gef. C 70.45 H 4.76

46 mg XVII wurden in 5 ccm Methanol mit Palladium/Bariumsulfat hydriert. Es wurden 4.2 Moll. H_2 aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt wurde in 5 ccm Methanol mit 100 mg Natriumborantat reduziert. Nach Ansäuern nahm man in Äther auf und chromatographierte an Kieselgel. Mit Petroläther/Äther eluierte man das *Lacton XV*. Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 45.5°. UV-Spektrum: $\lambda_{max} = 296, 289, 238.5, 232 \mu\mu$ ($\epsilon = 4700, 4650, 7000, 8400$). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem von XV aus XII.

$C_{14}H_{18}O_3$ (234.3) Ber. C 71.76 H 7.74 Gef. C 71.61 H 7.91
