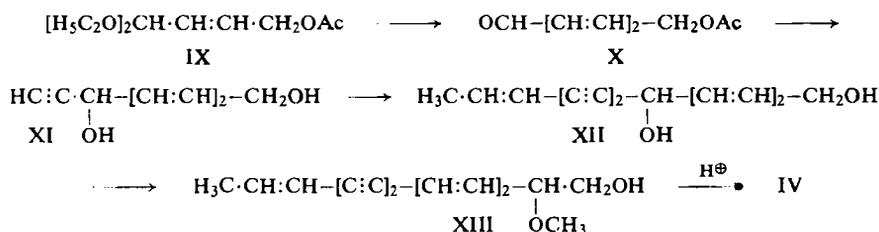
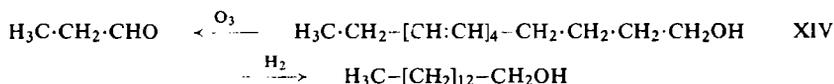


sorbinaldehyd (X), der als Dinitrophenylhydrazon charakterisiert wird. Die Umsetzung von X mit Acetylenmonomagnesiumbromid liefert das Diol XI, das durch Kupplung mit Brom-pentenin das Diol XII ergibt. Die Allylumlagerung wird mit $3n$ H_2SO_4 in 66-proz. Methanol durchgeführt. Man erhält überraschenderweise den Methyläther XIII, der jedoch mit verd. Schwefelsäure spaltbar ist. Das erhaltene Diol ist spektroskopisch vom Naturstoff (IV) nicht zu unterscheiden.



Durch die Synthese der Racemate I--IV sind die Strukturen dieser Polyine endgültig sichergestellt.

Wie wir schon früher²⁾ gefunden haben, enthalten die oberirdischen Teile von *Centaurea ruthenica* Lam. außer Polyinen einen Polyen-ester²⁾, der das gleiche UV-Spektrum aufweist wie das von N. LÖFGREN⁵⁾ beschriebene Centaur Y aus *Centaurea cyanus* L. Die Struktur dieses Polyens konnte bisher nicht völlig geklärt werden. Die ölige, chromatographisch einheitliche Verbindung lieferte bei vorsichtiger Verseifung einen kristallinen Polyenalkohol, bei dem es sich nach dem UV-Spektrum um ein Tetraen handeln muß²⁾. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 1000 und 960/cm, so daß offenbar ein *trans, trans, cis, trans*-Tetraen vorliegt. Die UV-Isomerisierung liefert nun die „*all*“-*trans*-Verbindung, deren Struktur durch Abbau und Synthese sichergestellt ist. Die Perhydrierung ergab n-Tetradecanol, das als Acetat gaschromatographisch identifiziert wurde²⁾. Der Ozonabbau führte zu Propionaldehyd²⁾, so daß die Lage des Tetraen-Chromophors und damit die Struktur des „*all*“-*trans*-Isomeren festgelegt ist.

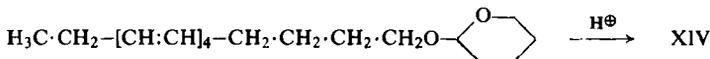
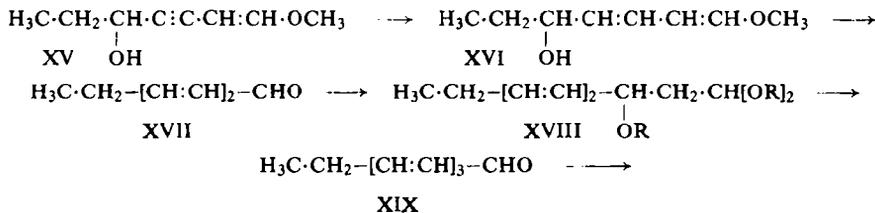


Das „*all*“-*trans*-Tetraen XIV läßt sich auf folgendem Wege synthetisch darstellen. Durch Grignard-Reaktion von Propionaldehyd mit Methoxybutenin erhält man das Carbinol XV, das nach partieller Hydrierung XVI und Allylumlagerung das XVII liefert. Das Acetal von XVII ergibt nach Vinyläther-Kondensation und saurer Spaltung des Äthoxyacetals XVIII das Nonatrienal XIX. Dieses wurde mit dem Ylen aus dem Phosphoniumsalz von 5-Brom-pentanol-tetrahydropyranyläther umgesetzt. Nach Hydrolyse des erhaltenen Äthers XX erhält man den kristallinen „*all*“-*trans*-Alkohol XIV.

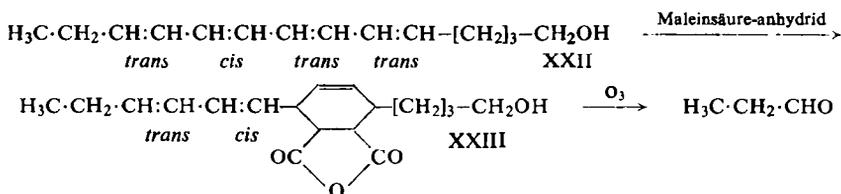
Als einziges Strukturproblem bleibt somit die Lage der *cis*-Doppelbindung im natürlichen Alkohol zu klären. Da *trans*-Diene sehr viel schneller mit Maleinsäure-

⁵⁾ Acta chem. scand. 3, 82 [1949].

anhydrid reagieren als *cis-trans*-Diene, sollte ein *trans, trans, cis, trans*-Tetraen ein eindeutiges Monoaddukt liefern. Der natürliche Alkohol ergibt ein Addukt, dessen



Ozonabbau nach wie vor Propionaldehyd liefert. Somit dürfte im natürlichen Alkohol die Konstitution XXII vorliegen.



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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1 und die IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff im Beckman IR 4 gemessen. Alle Operationen wurden bei möglichst tiefer Temperatur und weitgehendem Ausschluß von Licht ausgeführt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt, die angegebenen Temp. sind die des Luftbades. Die Schmp. wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt. Für die Chromatographien wurde, wenn nicht anders angegeben, Aluminiumoxyd „Giulini“ sauer, Akt.-St. II benutzt. Die Analysen sind in unserer Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. FAASS ausgeführt worden.

1-Acetoxy-octadiin-(5.7)-en-(2)-ol-(4) (VI): Die Mono-Grignard-Verbindung aus 3.3 g *Diacetylen* in absol. Tetrahydrofuran wurde unter Rühren zu 8 g *γ-Acetoxy-crotonaldehyd* (V) in Tetrahydrofuran getropft und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen mit gesätt. Ammoniumchloridlösung wurde das mit Äther extrahierte und getrocknete Reaktionsprodukt an Al_2O_3 chromatographiert. IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3620, 3500; $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3300, 2075; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 975; $-\text{OCOCH}_3$ 1750, 1240/cm.

1-Acetoxy-tridecatetrain-(5.7.9.11)-en-(2)-ol-(4) (VIII): Zu einer Lösung von 30 mg Kupfer(I)-chlorid, 50 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 1.34 g VI in 15 ccm Methanol und 2.5 ccm 38-proz. Äthylaminlösung tropfte man eine Lösung von 1.2 g *Brom-methyldiacetylen* (VII) in 5 ccm Methanol. Die Temperatur hielt sich 60 Min. bei 25°. Es wurde mit 5-proz. H_2SO_4 versetzt, ausgeäthert und getrocknet. Nach Chromatographie des Eindampfrückstandes an Al_2O_3 konnten 800 mg (44% d. Th.) eines farblosen Öls isoliert werden (VIII),

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 239.5, 227.5, 216 \text{ m}\mu$. IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3630, 3500; $-\text{OCOCH}_3$ 1750, 1240; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 975; $-\text{[C}\equiv\text{C]}_4-$ 2240, 2200, 2170/cm.

1-Acetoxy-2-chlor-tridecatetrain-(5.7.9.11)-en-(3) (I): 700 mg VIII, gelöst in wenig absol. Äther, wurden mit 5 ccm reinstem Thionylchlorid 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das überschüss. Thionylchlorid wurde abdestilliert und der Rückstand an 20 g Al_2O_3 chromatographiert. Aus Äther/Petroläther erhielt man 150 mg Kristalle vom Schmp. 57.5–58°.

2-Chlor-tridecatetrain-(5.7.9.11)-en-(3)-ol-(1) (II): 150 mg I, gelöst in 5 ccm Methanol, wurden mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Chromatographie des Reaktionsproduktes an 20 g Al_2O_3 ließen sich mit Äther/Petroläther (1 : 3) 115 mg farblose Kristalle isolieren (II), Schmp. 117.5–118° (aus Cyclohexan). Die UV- und IR-Spektren stimmten völlig mit denen des Naturstoffes überein. (Die UV-Spektren veränderten sich in kurzer Zeit sowohl in Äther als auch in Hexan derart, daß die Banden bei 270 und 257 $\text{m}\mu$ an Intensität abnahmen, während die Banden bei 239 und 229 $\text{m}\mu$ an Intensität zunahmen. Nach 20 Min. war die Extinktion der 270 $\text{m}\mu$ Bande in Hexan um 50% gefallen.)

Tridecatetrain-(5.7.9.11)-en-(3)-epoxyd-(1.2) (III): 130 mg II wurden in 4 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 90 mg KOH in 1 ccm Wasser versetzt. Nach 15 Min. Schütteln unter Stickstoff konnte nach Extraktion mit Äther und Chromatographie an 25 g Al_2O_3 das Epoxyd III kristallin erhalten werden, Schmp. 88–89° (aus Petroläther). Die UV- und IR-Daten waren identisch mit denen des Naturstoffes.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ (180.2) Ber. C 86.65 H 4.48 Gef. C 86.82 H 4.85

Als Nebenprodukt der Synthese trat das 2-Chlor-tridecatetrain-(5.7.9.11)-dien-(1.2) auf (vgl. I. c. 2)).

ϵ -Acetoxyorsobinaldehyd (X): 5 g γ -Acetoxy-crotonaldehyd (V)³⁾ wurden mit 8.1 g Ortho-ameisensäure-äthylester und 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure 25 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Man verdünnte mit Äther und dampfte die neutralgewaschene Ätherlösung ein. Das Acetal wurde mit 1 ccm einer 10-proz. Zinkchlorid-Lösung in absol. Essigester und mit 7 g Vinyläthyläther tropfenweise versetzt. Nach 1 stdg. Erhitzen auf 60–70° wurde neutralgewaschen und der überschüssige Vinyläther i. Vak. abgezogen. Man erhielt 15 g rohes Ätheracetal, das, in 100 ccm Dioxan gelöst, mit 4.5 ccm 85-proz. Phosphorsäure in 30 ccm Wasser 4 Stdn. zum Sieden erhitzt wurde. Dann wurde auf Eis gegossen, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mehrfach ausgeäthert. Der Eindampfrückstand wurde i. Vak. destilliert; Sdp._{0.05} 110–120°, Ausb. 1.1 g X, UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 260 \text{ m}\mu$, IR-Spektrum: $-\text{CHO}$ 2810, 2750, 1700; $-\text{OCOCH}_3$ 1750, 1240; $-\text{[CH}=\text{CH]}_2-$ 1660, 990/cm.

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 171–173° (aus Äthanol).

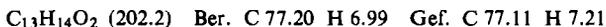
Octadien-(2.4)-in-(7)-diol-(1.6) (XI): Eine Grignard-Lösung aus 2.4 g Magnesium und 18.9 g Äthylbromid in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man portionsweise in eine gesätt. Lösung von Acetylen in absol. Tetrahydrofuran einfließen, wobei der Acetylenstrom nicht unterbrochen wurde. Nach 15 Min. Rühren wurde 1 g X, gelöst in 2 ccm absol. Tetrahydrofuran, zugetropft, 2 Stdn. gerührt und über Nacht stehen gelassen. Mit gesätt. Ammoniumchloridlösung wurde zersetzt, der Kristallbrei mit Äther extrahiert und der Eindampfrückstand an 40 g Al_2O_3 chromatographiert. Mit Äther/Petroläther (3 : 2) ließen sich 250 mg Diol XI isolieren. UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 229 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16200$), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3300, 2150; $-\text{OH}$ 3600, 3400; $-\text{[CH}=\text{CH]}_2-$ 1640, 995/cm.

Tridecatrien-(2.4.11)-diin-(7.9)-diol-(1.6) (XII): 10 mg Kupfer(I)-chlorid, gelöst in 0.5 ccm wäbr. 38-proz. Äthylaminlösung, wurden mit etwas Hydroxylamin-hydrochlorid versetzt und mit 5 ccm Methanol verdünnt. Zu dieser Mischung, versetzt mit 250 mg XI, ließ man tropfenweise eine Lösung von 280 mg 1-Brom-penten-(3)-in-(1) in 5 ccm Methanol einfließen, wobei

die Temperatur bei 30° gehalten wurde. Nach dem Zersetzen mit Kaliumcyanidlösung ließ sich das Produkt durch Chromatographie an 15 g Al₂O₃ reinigen, Ausb. 260 mg XII (70% d. Th.), UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 283, 262, 253, 238, 229, 213.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 11\,500, 15\,200, 13\,200, 19\,500, 20\,200, 36\,200$).

2-Methoxy-tridecadiin-(7.9)-trien-(3.5.11)-ol-(1) (XIII): 250 mg XII wurden in 10 ccm Methanol gelöst und bei 20° mit 1.5 ccm konz. Schwefelsäure in 4 ccm Wasser versetzt. Nach 60 Min. wurde mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Der Eindampfrückstand wurde an 10 g Al₂O₃ chromatographiert, wobei mit Petroläther/Äther (6:1) das Carbinol XIII eluiert wurde, Ausb. 190 mg Öl (76% d. Th.), UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 335, 312.5, 293, 276, 264, 247, 213 \text{ m}\mu$. IR-Spektrum: —OH 3600, 1065; —[CH=CH]₂— 990; —OCH₃ 1110/cm.

Tridecadiin-(7.9)-trien-(3.5.11)-diol-(1.2) (IV): 180 mg XIII, in 20 ccm Dioxan gelöst, wurden mit 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure 15 Min. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde an 8 g Al₂O₃ chromatographiert. Man erhielt aus Chloroform 30 mg des bei 118.5 bis 119° schmelzenden Diols IV. UV- und IR-Spektren waren identisch mit denen des Naturstoffs.



Isomerisierung des Polyenalkohols XXII: 5 mg des natürlichen Polyenalkohols XXII wurden in CCl₄ gelöst und mit einer Spur Jod bei Tageslicht sofort isomerisiert. Die schwerlösliche isomerisierte Verbindung ließ sich aus Äther/Petroläther umkristallisieren, Schmp. 87.5 bis 88.5° (XIV), $\lambda_{\max} = 312.5, 298, 285, 273.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 75\,700, 83\,600, 58\,200, 34\,100$). IR-Spektrum: —OH 3650, 3400, 1070; —(CH=CH)₄— all-trans 1007/cm.

1-Methoxy-heptin-(3)-en-(1)-ol-(5) (XV): Zu einer Grignard-Lösung aus 19 g Magnesium und 84 g Äthylbromid in 200 ccm absol. Äther wurden 51 g Methoxybutenin in 100 ccm absol. Äther getropft und bis zur beendeten Äthanentwicklung gekocht. In das Reaktionsgemisch wurden 36 g Propionaldehyd, gelöst in 30 ccm absol. Äther, tropfenweise gegeben und nach 10 Min. kochen mit gesätt. Ammoniumchloridlösung zersetzt, mit Äther extrahiert und getrocknet. Das eingedampfte Reaktionsprodukt wurde destilliert: Sdp.₁₂ 115–120°, Ausb. 42.5 g XV.

Heptadien-(2.4)-al-(1) (XVII): 42 g XV, gelöst in Methanol, nahmen mit Palladium/Kohle (10-proz.) in 6 Stdn. 6.65 l Wasserstoff auf. 39 g des Reaktionsproduktes wurden in 300 ccm Äther gelöst und mit 400 ccm 2.5-proz. Schwefelsäure 17 Stdn. geschüttelt. Aus der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung ließ sich mit Äther 30 g Rohprodukt isolieren, das nach Fraktionierung mit einer Drehband-Kolonnen 9.75 g XVII (32% d. Th.) ergab, Sdp.₁₂ 78°, Sdp._{0.06} 27–29°. UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 263 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 28\,000$).

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 155°.

Nonatrien-(2.4.6)-al-(1) (XIX): Eine Lösung von 13.6 g XVII und 15.7 g Orthoameisensäure-äthylester ließ man mit 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure 24 Stdn. bei 20° stehen. Nach dem Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde das mit K₂CO₃ getrocknete Rohprodukt über eine Kolonne destilliert, Ausb. 18 g (61% d. Th.), Sdp.₁₂ 96.5–97.5°, $\lambda_{\max} = 227.5 \text{ m}\mu$.

17.7 g des Acetals von XVII, vermischt mit 1 ccm 10-proz. Zinkchlorid-Lösung in absol. Essigester, wurden tropfenweise mit 7.6 g Vinyläther versetzt und das Gemisch 1½ Stdn. auf 50–60° erwärmt. Nach dem Ausschütteln mit 5-proz. NaOH und Wasser isolierte man 25.4 g XVIII, $\lambda_{\max} = 228.5 \text{ m}\mu$.

25.4 g XVIII in 200 ccm Dioxan gelöst, wurden mit 9 ccm 85-proz. Phosphorsäure in 60 ccm Wasser 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das nach Neutralisieren und Ausäthern gewonnene Roh-

produkt wurde nach dem Absaugen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert und chromatographiert, Ausb. 5.2 g XIX, $\lambda_{\max} = 301-311 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 32200$).

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 165°.

Tetradecatetraen-(5.7.9.11)-ol-(1) (XIV): 1.9 g 5-Brom-pentanol-(1) wurden in 1.4 ccm Dihydropyran gelöst und mit 1 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nach 2 Stdn. wurde neutralgewaschen. Nach Destillation i. Vak. erhielt man 2.8 g 5-Brom-pentanol-tetrahydropyranyl-äther (98% d. Th.), (Sdp.₁₂ 130–140°), der, in absol. Äther gelöst, mit Triphenylphosphin, im Bombenrohr bei 100° in das Phosphoniumsalz übergeführt wurde.

347 mg des Phosphoniumsalzes in 5 ccm absol. Äther wurden bis zur weitgehenden Auflösung des Salzes mit Lithiumbutyl-Lösung versetzt (3 Mol), anschließend wurde mit 136 mg Nonatrienal (XIX) in absol. Äther versetzt und 1½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde über 10 g SiO₂ chromatographiert. Mit Petroläther/3% Äther ließ sich der Tetrahydropyranyläther XXI eluieren; $\lambda_{\max} = 312.5, 298, 285, 273.5 \text{ m}\mu$. Etwa 5 mg XXI wurden in 2 ccm Methanol gelöst und mit 2 ccm 2*n* H₂SO₄ 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther extrahiert und der Extrakt über SiO₂ chromatographiert. Die eluierten Kristalle waren im Schmelzpunkt, UV- und IR-Spektrum identisch mit dem isomerisierten Naturstoff (XIV).

Maleinsäureanhydrid-Addukt des Polyenalkohols XXII (XXIII): 8 mg natürlicher Polyenalkohol XXII wurden in 1 ccm Benzol gelöst und mit 1 ccm gesätt. Benzol-Lösung von Maleinsäure-anhydrid bis zum Verschwinden des Polyenspektrums zum Sieden erhitzt (2 Stdn.). Das Reaktionsprodukt wurde eingeengt und das überschüss. Maleinsäure-anhydrid wegsublimiert. Der mit Tetrachlorkohlenstoff mehrfach extrahierte Rückstand zeigte ein UV-Maximum bei 225 m μ . IR-Spektrum: Anhydrid 1850, 1800, 1740; *trans* —CH—CH— 1640, 945/cm.

Ozonisierung des Maleinsäureanhydrid-Adduktes XXIII: 10 mg des Adduktes XXIII wurden in absol. Essigester gelöst und ozonisiert. Nach reduktivem Aufarbeiten mit Zinkstaub in Wasser konnte der Aldehyd im Wasserdampfdestillat als 2.4-Dinitrophenylhydrazon gefällt werden und durch Dünnschichtchromatographie eindeutig als Propionaldehyd-dinitrophenylhydrazon identifiziert werden.
