

FERDINAND BOHLMANN, LUDWIG FANGHÄNEL,
KÄTHE-MARIE KLEINE, HORST-DIETER KRAMER, HEINZ MÖNCH
und JÜRGEN SCHUBER

Polyacetylenverbindungen, LXXXI¹⁾

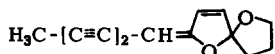
Über neue Polyine der Gattung *Chrysanthemum* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 20. Februar 1965)

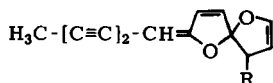
Aus verschiedenen Vertretern der Gattung *Chrysanthemum* L. werden mehrere neue Polyine isoliert, in ihrer Struktur aufgeklärt und teilweise auch synthetisch dargestellt. Die biogenetischen Beziehungen werden diskutiert.

Die große Gattung *Chrysanthemum* L. ist nicht nur botanisch recht stark differenziert, sondern auch im Hinblick auf die Inhaltsstoffe. Bemerkenswert ist das häufige Vorkommen von Enolätherspiroketal-polyinen vom Typ I–VI^{2a–f)}:



I: *cis*

II: *trans*



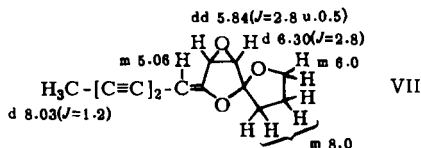
cis III: R = H

trans V: R = H

IV: R = OAc

VI: R = OAc

Die Wurzeln von *Chrysanthemum parthenifolium* Pers. enthalten ebenfalls I und II. Daneben isoliert man jedoch eine polarere Verbindung mit dem typischen UV-Spektrum eines Diin-en-enoläthers (λ_{max} 293, 279, 266.5, 224 m μ). Das IR-Spektrum läßt neben Banden für Dreifachbindungen (2250 und 2160/cm) eine intensive C=C-Valenzschwingung bei 1660/cm erkennen, die einer Enolätherdoppelbindung zugeordnet werden muß. Weitere Zuordnungen für Sauerstofffunktionen lassen sich jedoch nicht treffen, obwohl die Elementaranalyse auf C₁₃H₁₂O₃ stimmende Werte ergibt. Entscheidende Aufschlüsse über die Struktur der gut kristallisierenden Substanz liefert das NMR-Spektrum³⁾, das nur mit Struktur VII vereinbar ist.

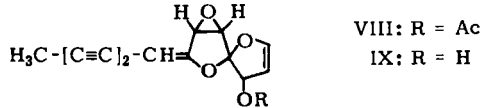


1) LXXX. Mitteil.: F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und C. ARNDT, Chem. Ber. **98**, 2236 [1965].

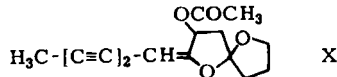
2) a) F. BOHLMANN, P. HERBST, C. ARNDT, H. SCHÖNOWSKY und H. GLEINIG, Chem. Ber. **94**, 3193 [1961]; b) F. BOHLMANN und K.-M. KLEINE, ebenda **95**, 39, 602 [1962]; c) F. BOHLMANN, P. HERBST und I. DOHRMANN, ebenda **96**, 226 [1963]; d) F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI, K.-M. KLEINE und P. HERBST, ebenda **97**, 1179 [1964]; e) F. BOHLMANN, W. V. KAP-HERR, L. FANGHÄNEL und C. ARNDT, ebenda **98**, 1411 [1965]; f) F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und C. ARNDT, Liebigs Ann. Chem. **668**, 51 [1963].

3) Die NMR-Spektren wurden im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard in CCl₄ bzw. CDCl₃ gemessen. Die beobachteten Signale sind zugeordnet in die Formeln eingezeichnet; in Klammern Kopplungskonstanten in Hertz.

Damit liegt in VII ein Epoxyd von II vor. Derartige Epoxyde haben wir schon häufiger neben den entsprechenden Polyinen aufgefunden. So isoliert man z. B. das Epoxyd VIII aus *Chrysanthemum leucanthemum* L. ^{2f)}, das auch aus den oberirdischen Teilen von *Chrysanthemum ircutianum* Turcz. gewonnen werden kann. Daneben findet man eine polarere Verbindung, die ebenfalls das chromophore System eines Diin-en-oläthers aufweist. Die nach mehrfacher Chromatographie kristallin erhaltene Substanz ist identisch mit dem aus dem Acetat VIII erhaltenen Alkohol IX.



Eine weitere Verbindung mit dem UV-Spektrum eines Diin-en-oläthers ließ sich nur in sehr geringer Menge isolieren. Jedoch haben wir die gleiche Substanz neben III, IV, VI und VIII aus den Wurzeln von *Chrysanthemum maximum* Ramond. erhalten. Die nach mehrfacher Chromatographie kristallisierende, optisch aktive Substanz schmilzt bei 133° und ist identisch mit einer schon früher isolierten Verbindung, deren Struktur aus Substanzmangel nicht völlig geklärt werden konnte ^{2a)}. Die Substanz gab auf C₁₅H₁₆O₄ hinreichend stimmende Werte und führte nach Verseifung mit Mangandioxyd zu einem Keton, so daß die Struktur X als möglich erachtet wurde:



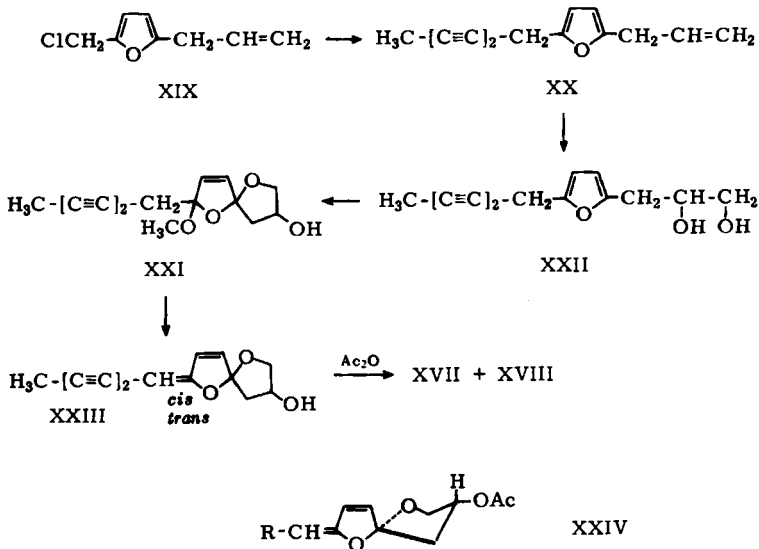
Das NMR-Spektrum ist jedoch unvereinbar mit dieser Formel. Zunächst einmal erkennt man sofort, daß kein *O*-Acetat vorliegt. Weiterhin lassen sich die Signale dd 5.58 τ (*J* = 2.7 und 0.4) und d 5.83 τ (*J* = 2.7) zweifellos einer Epoxydgruppierung zuordnen. Daneben findet man jedoch Signale für vier olefinische Protonen sowie komplizierte Signale für zwei olefinische Methylgruppen, so daß die Summenformel auf jeden Fall nicht C₁₅H₁₆O₄ sein kann, da das IR-Spektrum das Vorliegen einer Estergruppe erfordert. Eine erneute Überprüfung ergab, daß die Elementaranalyse mit C₁₈H₁₆O₅ vereinbar ist. Wenn man die wahrscheinliche Annahme macht, daß das Grundgerüst das eines C₁₃-Enolätherpolyins ist, müßte die Verbindung mit einer C₅-Säure verestert sein. Die genaue Analyse des NMR-Spektrums ergibt, daß es sich nur um einen Angelicasäureester handeln kann. Einen derartigen Ester haben wir kürzlich aus *Aster Novi Belgii* L. isoliert ⁴⁾. Die beobachteten Signale, die dem Esterrest zugeordnet werden müssen, stimmen sehr gut mit den dort gefundenen überein. Unter Berücksichtigung der übrigen Signale und aller anderen Daten kommt für den neuen Ester nur die Struktur XI in Betracht.

Das früher nach Verseifung, Methanolyse und Oxydation erhaltene Keton dürfte aus XII gebildet werden. Zur endgültigen Sicherung der Struktur XI haben wir IX mit Angelicasäure nach der Methode von STAAB ⁵⁾ verestert. Die so erhaltene Substanz ist identisch mit dem Naturstoff.

4) F. BOHLMANN, K.-M. KLEINE und C. ARNDT, Chem. Ber. 97, 3469 [1964].

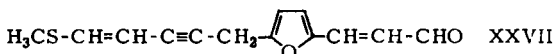
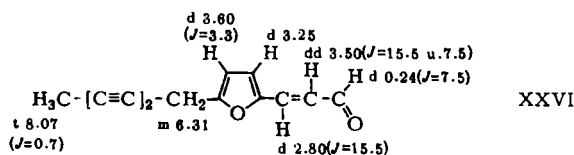
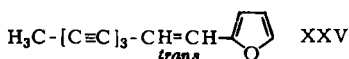
5) H. STAAB, Angew. Chem. 74, 407 [1962].

Damit liegt also in dem neuen Ester das *cis*-Isomere des kürzlich beschriebenen Esters XVIII aus *Chrysanthemum parthenium* Bernh.^{2e)} vor. Wie dort ist auch im NMR-Spektrum von XVII die Lage des Protons am Acetoxy-substituierten C-Atom bemerkenswert. Zur Sicherung der Strukturen haben wir daher eine eindeutige Synthese durchgeführt. In Analogie zu früheren Synthesen⁷⁾ haben wir ausgehend vom Allylfuran XIX das Furanderivat XX dargestellt. Nach Hydroxylierung mit Osmiumtetroxyd erhält man bei der Bromierung in Methanol und anschließender protonenkatalysierter Methanolabspaltung nach Acetylierung ein Isomergemisch, aus dem nach präparativer Dünnschichtchromatographie zwei Isomere abgetrennt wurden, die von natürlichem XVII bzw. XVIII im IR-Spektrum und dünnschichtchromatographisch nicht zu unterscheiden sind. Damit dürften die Strukturen der beiden Naturstoffe endgültig sichergestellt sein, so daß zur Deutung des erwähnten NMR-Signals die schon früher vermutete relativ starre Konstellation XXIV mit quasi-äquatorialer Acetoxygruppe angenommen werden muß.

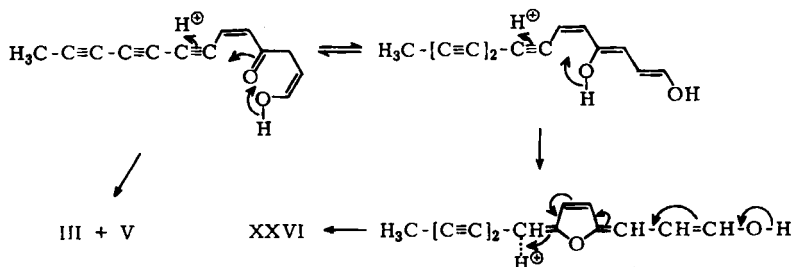


Aus den Wurzeln von *Chrysanthemum silvaticum* Hoffm. L. K. haben wir neben dem Furanderivat XXV und den Enolätherpolyinen III und IV eine Verbindung isoliert, die nach mehrfacher Chromatographie kristallin erhalten wurde. Das IR-Spektrum dieser Substanz zeigt die Anwesenheit einer konjugierten Aldehydgruppe (2815, 2730, 1690/cm) und einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung (1630, 964/cm), während die Dreifachbindungsbanden bei 2265 und 2220/cm sehr schwach sind. Das UV-Spektrum mit einem Maximum bei 317.5 m μ deutet auf das Vorliegen eines Furylacrolein-Chromophors. Die Analyse gibt auf C₁₃H₁₀O₂ stimmende Werte und das NMR-Spektrum zeigt, daß für den Aldehyd nur die Struktur XXVI in Betracht zu ziehen ist.

⁷⁾ F. BOHLMANN, H. JASTROW, G. ERTINGSHAUSEN und D. KRAMER, Chem. Ber. **97**, 801 [1964].

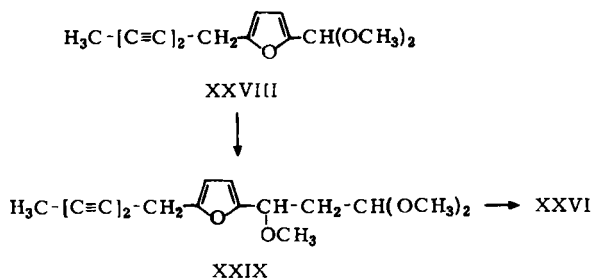


XXVI steht somit als wahrscheinliche Vorstufe in enger biogenetischer Beziehung zu dem bereits früher aus *Chrysanthemum coronarium* L. isolierten Thioäther XXVII^{2d}. Die Tatsache, daß XXVI und III nebeneinander vorkommen, läßt vermuten, daß beide aus einer gemeinsamen Vorstufe entstehen. Eine Möglichkeit wäre die folgende:



Die Bildung aller sauerstoffreicheren Derivate wäre biogenetisch leicht verständlich.

Die Struktur von XXVI haben wir durch eine eindeutige Synthese sichergestellt. Ausgehend von Chlormethylfurfurolacetal erhält man mit Pentadiin-magnesiumbromid das Acetal XXVIII, das nach Vinylätherkondensation und anschließender saurer Spaltung glatt einen Aldehyd ergibt, der identisch ist mit dem Naturstoff.

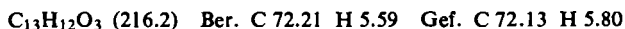


Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem ERP-SONDERVERMÖGEN und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1 in Äther und die IR-Spektren im Beckman IR 4 oder IR 9 in CCl_4 gemessen. Die optischen Drehungen bestimmte man in Äther im Leitz LEP 1. Für die Chromatographien verwandte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographien Kieselgel HF 254. Die zerkleinerten Pflanzenteile wurden jeweils zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) extrahiert und die Extrakte schonend i. Vak. eingedampft. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

Isolierung von VII aus Chrysanthemum parthenifolium Pers.: 1.3 kg zerkleinerte Wurzeln ergaben einen Extrakt, der nach chromatographischer Auftrennung 750 mg I, 100 mg II und 30 mg VII lieferte. Nach mehrfacher Rechromatographie (Petroläther/8% Äther) erhielt man farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 126° (VII). λ_{max} 293, 279, 266.5, 224 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 16500, 19700, 14200, 33000$); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2250, 2160; $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ 1660; Epoxyd 870/cm.



Isolierung der Polyine aus Chrysanthemum ircutianum Turcz.: Der aus 6.4 kg oberirdischen Teilen erhaltene Extrakt (9 g) wurde durch mehrfache Chromatographie in folgende Substanzen aufgetrennt: 15 mg XVI, 10 mg *trans-Dehydromatricariaester*, 60 mg XIV, 6 mg XI, 11 mg Umbelliferon-methyläther, 50 mg XV und 20 mg IX.

Der Extrakt aus 5.6 kg Wurzeln ergab nach mehrfacher Rechromatographie 5 mg XXV, 1.5 g III, 2 mg Artemisiaketon, 1.2 g V, 150 mg IV und 150 mg VI.

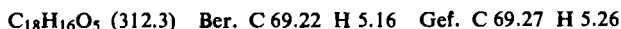
Isolierung der Polyine aus Chrysanthemum maximum Ramond.: Der Extrakt aus 7.4 kg Wurzeln lieferte nach säulenchromatographischer und dünnschichtchromatographischer Auftrennung 1.8 g III, 20 mg VI, 1.1 g IV, 550 mg VIII und 240 mg XI.

trans.trans-Hexadecatrien-(1.6.8)-triin-(10.12.14) (XVI): Farblose Kristalle, die bei Raumtemperatur schmelzen; λ_{max} 348, 325, 305, 288, 269, 258 $\text{m}\mu$; IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230, 2190; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 1640, 990; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 924/cm.

5 mg XVI hydrierte man mit Pd/BaSO₄ (5-proz.) in Äther/Eisessig. Das Hydrierungsprodukt wurde gaschromatographisch als *n-Hexadecan* identifiziert (Beckman GC 2, Säule 70007, 130° , Wasserstoff als Trägergas).

Angelicasäureester XI: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 133° ; λ_{max} 292, 277, 264, 222 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 15100, 18000, 12800, 36600$); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2180; $\text{>C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$ 1730, 1630; $\text{>C}=\text{C}-\text{O}-$ 1670/cm.

CH_3	λ 578	546	436	405	364 $\text{m}\mu$	($c = 1.2$)
$[\alpha]^{20}$:	$+36.1^\circ$	$+47.6^\circ$	$+145.2^\circ$	$+225^\circ$	$+267^\circ$	



Synthese von XI: Zu einer Lösung von 73 mg Carbonyldiimidazol und 40 mg Angelicasäure in 2 ccm THF gab man nach einer Stde. 44 mg IX in 20 ccm THF und 0.005 ccm einer 30-proz. Dispersion von Natriumamid in Toluol. Nach 3stdg. Rühren versetzte man mit verd. Schwefelsäure und nahm in Äther auf. Nach Eindampfen der neutralgewaschenen und getrockneten Ätherlösung erhielt man 62 mg XI, aus Äther/Petroläther Schmp. 133° , identisch nach UV- und IR-Spektrum sowie Misch-Schmp. mit dem Naturstoff.

trans.trans-Tridecadien-(3.5)-triin-(7.9.11)-ol-(1) (XV): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 104°, identisch nach UV- und IR-Spektrum sowie Misch-Schmp. mit dem Verseifungsprodukt aus XIV.

Enolätherepoxyd IX: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 139°, λ_{\max} 292, 277, 264, 223 $m\mu$ ($\epsilon = 16500, 19700, 14100, 28800$); IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3600; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2250, 2150; $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ 1665/cm. NMR-Spektrum: CH_3- d 8.0 τ ($J = 1.3$) (3); $\text{HC}-\text{CH}$ d 5.92 τ ($J = 2.9$), d 5.49 τ ($J = 2.9$) (2); $\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ m 5.0 τ (1); $\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ dd 3.32 τ ($J = 3.1$ und 2.0) (1); $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ dd 4.62 τ ($J = 3.0$ und 2.0) (1); $-\text{CH}=\text{m}$ 4.60 (1).

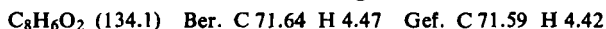
$$[\alpha]_{20}^{\lambda}: \frac{\lambda \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \quad 365 \text{ m}\mu}{-123.5^\circ \quad -145.5^\circ \quad -269^\circ \quad -331^\circ \quad -476^\circ} \quad (c = 0.3)$$

Die Verbindung ist nach UV- und IR-Spektrum sowie Misch-Schmp. identisch mit dem Verseifungsprodukt von VIII.

Isolierung von XVII aus Chrysanthemum mawii Hook.: Der Extrakt aus 3.9 kg oberirdischen Teilen ergab nach mehrfacher Chromatographie 200 mg I, 200 mg II und 25 mg XVII. Durch zweimalige präparative Dünnschichtchromatographie erhielt man ein einheitliches Acetat (XVII), das nicht kristallin erhalten wurde. λ_{\max} 317, 264, 235, 225 $m\mu$ ($\epsilon = 19000, 4500, 11900, 12500$); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230, 2150; $-\text{OAc}$ 1750, 1242; $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ 1640/cm.

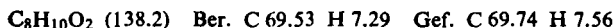
2-[2.3-Dihydroxy-propyl]-5-[hexadiin-(2.4)-yl]-furan (XXII): Zu einer Lösung von 0.5 Mol Acetylenmonomagnesiumbromid in 500 ccm THF gab man 400 mg Kupfer(I)-chlorid und 30 g 5-Chlormethyl-furfur-ol-diäthylacetal und erhitze 3 Stdn. zum Sieden. Man zersetzte mit gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung und nahm in Benzol auf. Der Eindampfrückstand wurde i. Vak. destilliert. Sdp._{0.01} 90–95°, Ausb. 94%.

14.2 g des erhaltenen *Acetals* rührte man 3 Stdn. in 100 ccm Äthanol und 10 ccm 0.1 $n\text{H}_2\text{SO}_4$. Nach Zugabe von Wasser wurde in Äther aufgenommen und der Eindampfrückstand i. Vak. destilliert, Sdp._{0.01} 72°, Ausb. 93%, Schmp. 44.5°; λ_{\max} 275 $m\mu$ ($\epsilon = 17600$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3300; $-\text{CHO}$ 2830, 1700/cm. NMR-Spektrum: $-\text{CHO}$ s 0.4 τ ; $-\text{CH}_2$ dd 6.28 τ ($J = 2.5$ und 0.5); $\equiv\text{C}-\text{H}$ t 7.78 τ ($J = 2.5$); $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ dd 3.48 τ ($J = 3.5$ und 0.5); d 2.78 τ ($J = 3.5$).



9.85 g des *Aldehyds* wurden in Methanol mit 10 g Natriumboranat reduziert. Der erhaltene *Alkohol* (Ausb. 92%) wurde i. Vak. destilliert, Sdp._{0.01} 80–82°.

9.0 g *Alkohol* hydrierte man in 50 ccm Methanol mit 100 mg Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff. Den Eindampfrückstand destillierte man i. Vak., Sdp._{0.01} 80°, Ausb. 89%; IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3600; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 925/cm.



3.0 g des erhaltenen *Vinylalkohols* in 1.6 ccm Äther und 1.6 ccm Pyridin tropfte man bei -5° zu 2.6 g Thionylchlorid in 0.8 ccm Äther und 0.8 ccm Petroläther. Nach 1 stdg. Rühren bei 0° und 20 Min. bei 20° nahm man in Äther auf, wusch mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dampfte die getrocknete Lösung i. Vak. ein.

Das erhaltene *Chlorid XIX* wurde ohne weitere Reinigung in 10 ccm absol. Äther gelöst und zu einer Grignard-Lösung aus 2.8 g *Pentadiin-(1.3)* in THF gegeben. Nach Zusatz von 100 mg

Kupfer(I)-chlorid erhitzte man 1 Stde. zum Sieden, zersetzte dann mit Ammoniumchlorid-Lösung und destillierte das erhaltene Reaktionsprodukt im Kugelrohr, Sdp._{0,01} 67°, Ausb. 58% *XX*.

$C_{13}H_{12}O$ (184.2) Ber. C 84.74 H 6.51 Gef. C 84.55 H 6.61

Zu einer Lösung von 1.25 g *Osmiumtetroxyd* in 125 ccm Äther tropfte man bei 0° 900 mg *XX* in 50 ccm Äther und 0.7 ccm Pyridin. Nach 12stdg. Rühren wurde der erhaltene Komplex in 250 ccm Methylenchlorid mehrfach mit einer Lösung von Mannit in 6-proz. Kalilauge geschüttelt. Der nach Eindampfen der Methylenchlorid-Lösung verbleibende Rückstand kristallisierte aus Äther/Petroläther, Schmp. 53°, Ausb. 28% *XXII*; IR-Spektrum: —OH 3450; —C≡C— 2200/cm.

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.55 H 6.46 Gef. C 71.36 H 6.59

Synthese von XVII und XVIII: 432 mg *XXII* wurden in 10 ccm *Methanol* unter Zusatz von 500 mg *Kaliumacetat* bei —30° mit 270 mg *Brom* in 10 ccm *Methanol* versetzt. Man rührte noch 15 Min. bei 20°, versetzte mit Hydrogencarbonat-Lösung und nahm in Äther auf. Der Eindampfrückstand (*XXI*) wurde in 75 ccm *Dioxan* mit 40 mg *p-Toluolsulfonsäure* versetzt. Nach 1stdg. Stehenlassen bei 20° versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Der Eindampfrückstand (*XXIII*) wurde in 2 ccm *Pyridin* mit 1 g *Acetanhydrid* 12 Stdn. bei 20° gerührt. Nach Zusatz von Äther wurde neutral gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand durch präparative Dünnschichtchromatographie (*Petroläther*/Äther 2:3) getrennt. Die unpolare Zone enthielt das *racem. Acetat XVII*. IR- und UV-Spektrum stimmen überein mit denen des Naturstoffs. Die etwas polare Zone enthielt *racem. XVIII*, nach IR- und UV-Spektrum identisch mit dem Naturstoff. Die synthetischen Racemate konnten nicht kristallin erhalten werden.

Isolierung der Polyine aus Chrysanthemum silyvaticum Hoffmgg. L. K.: Der Extrakt aus 1 kg zerkleinerten *Wurzeln* ergab nach chromatographischer Auftrennung mit *Petroläther*/1% Äther 10 mg *XXV* und 150 mg *III*. Das anschließend mit *Petroläther*/10% Äther eluierte Gemisch enthielt ca. 200 mg *IV* und 40 mg *XXVI*, das durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnte. Aus 3.6 kg *oberirdischen Teilen* erhielt man nach mehrfacher Chromatographie 2 mg *XXV*, 40 mg *III* und 10 mg *XXVI*.

trans-3-[2-(Δ^{2,4}-Hexadienyl)-furyl-(5)]-acrolein (XXVI): Farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 106.5°. λ_{\max} 317.5 m μ ($\epsilon = 32600$); IR-Spektrum: —C≡C— 2265, 2220 (schwach); —CHO 2815, 2730, 1690; *trans*—CH=CH—1630, 964/cm.

$C_{13}H_{10}O_2$ (198.2) Ber. C 78.77 H 5.09 Gef. C 78.06 H 5.07

10 mg *XXVI* wurden in *Methanol* mit *Natriumborhydrid* reduziert. Nach Chromatographie erhielt man aus Äther/Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 72.5°. λ_{\max} (280.5), 270.5, (262) m μ ($\epsilon = 17250, 23000, 19500$); IR-Spektrum: —OH 3620, —C≡C— 2270; *trans*—CH=CH— 964/cm.

$C_{13}H_{12}O_2$ (200.2) Ber. C 77.99 H 6.04 Gef. C 77.89 H 6.22

5-[Hexadiin-(2.4)-yl]-furfurol-dimethylacetal (XXVIII): 10 g *5-Chlormethyl-furfurol*⁸⁾ in 10 ccm Äthanol wurden mit 1.1 Mol *Orthoameisensäureester* 12 Stdn. bei 20° belassen. Das nach Eingießen in Hydrogencarbonat-Lösung in Äther aufgenommene *Acetal* wurde zu einer Grignard-Lösung aus 4.8 g *Pentadiin-(1.3)* in 50 ccm THF getropft und unter Zusatz von 200 mg Cu_2Cl_2 1 1/2 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach Zersetzen mit Ammoniumchlorid-Lösung nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand. Mit *Petroläther*/Äther (5%) eluierte man das *Acetal XXVIII*, Ausb. 40%.

⁸⁾ W. N. HAWORTH und W. G. M. JONES, J. chem. Soc. [London] 1944, 667.

Spaltung zum Aldehyd: 4.0 g *XXVIII* wurden in 40 ccm Aceton mit 6 ccm 12-proz. *Salzsäure* 3 Stdn. bei 20° belassen. Nach Abdampfen des Acetons neutralisierte man mit Natriumhydrogencarbonat, nahm in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand. Der *Aldehyd* konnte mit Petroläther/Äther (4:1) eluiert werden. λ_{\max} 275 μ ($\epsilon = 22600$); IR-Spektrum $-\text{CHO}$ 2760, 2840, 1695; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2280/cm; NMR-Spektrum:

$-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ s 0.5 τ (1); $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ d 2.9 τ ($J = 3.5$) (1), dt 4.0 τ ($J = 3.5$ und 1) (1); $-\text{CH}_2-$ m 4.27 τ (2); CH_3- d 8.01 τ ($J = 1$) (1).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$ (172.2) Ber. C 76.72 H 4.68 Gef. C 76.40 H 4.92

Synthese von XXVI: Zu einer Lösung von 100 mg ZnCl_2 in 1 ccm Äthylacetat und 5 ccm THF tropfte man bei 20° 850 mg *XXVIII* und 450 mg *Vinyläthyläther* in 5 ccm THF. Nach 30 Min. verdünnte man mit CCl_4 , wusch die organische Phase neutral und chromatographierte den Eindampfrückstand. Mit Petroläther/Äther (5%) eluierte man *XXIX*, das ohne weitere Reinigung in 10 ccm *Eisessig* mit 250 mg Natriumacetat in 1 ccm Wasser 1 Stde. auf 80° erwärmt wurde. Nach Erkalten verdünnte man mit 100 ccm Benzol und chromatographierte den nach Neutralwaschen und Eindampfen verbleibenden Rückstand. Mit Petroläther/Äther (5%) eluierte man *XXVI*, blaßgelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 106.5°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (198.2) Ber. C 78.77 H 5.09 Gef. C 78.79 H 5.22

Die Substanz ist auch nach dem UV- und IR-Spektrum mit dem Naturstoff identisch.

[72/65]