

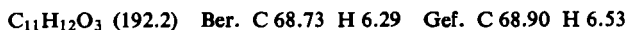
Zur Festlegung der absoluten Konfiguration von I haben wir racemisches Pentin-(1)-ol-(3) (III) über den 3-Nitro-phthalsäurehalbester als Brucinsalz in die Antipoden zerlegt. Das so erhaltene Pentinol III zeigte die Drehung  $[\alpha]_{25}^{25}$ : +36.8°. Zur Bestimmung der Konfiguration wird das Acetat mit Kaliumpermanganat zur rechtsdrehenden  $\alpha$ -Acetoxy-buttersäure oxydiert. Die absolute Konfiguration der daraus erhaltenen  $\alpha$ -Hydroxy-buttersäure ist gesichert<sup>4)</sup>. Damit besitzt das rechtsdrehende Pentin-(1)-ol-(3) R-Konfiguration. Die oben beschriebene Synthese von V mit R(+)-Pentin-(1)-ol-(3) ergibt den ebenfalls rechtsdrehenden Ester V, und die alkalische Verseifung liefert die Hydroxysäure VII mit der Drehung  $[\alpha]_{25}^{25}$ : +28°, während die früher durch *cis.trans*-Isomerisierung und Hydrolyse aus dem Naturstoff gewonnene Hydroxysäure eine Drehung  $[\alpha]_{25}^{25}$ : -34° zeigte<sup>2)</sup>. Die optische Reinheit des Syntheseproduktes beträgt demnach etwa 93% und der Naturstoff I besitzt S(-)-Konfiguration.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die Förderung der Arbeit.

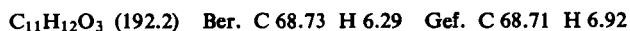
### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1 in Äther, die IR-Spektren im Beckman IR 9 in CCl<sub>4</sub> oder CHCl<sub>3</sub> und die optischen Drehungen im Leitz LEP 1 gemessen. Für die Chromatographien verwandte man Kieselgel (schwach sauer) und eluierte mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

*cis-Decen-(2)-diin-(4.6)-ol-(8)-säure-methylester (VI)*: 1.88 g *Pentin-(1)-ol-(3)* (III), 225 mg Hydroxylaminhydrochlorid, 222 mg Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1.65 g 50-proz. Äthylaminlösung in 50 ccm Methanol versetzte man unter Rühren bei 30° mit 3.2 g *5-Brom-penten-(2)-in-(4)-säure-methylester* (IV) in 20 ccm Methanol. Nach 90 Min. versetzte man mit Wasser, nahm in Äther auf und dampfte die getrocknete Ätherlösung ein. Der Rückstand ergab nach Chromatographie 2.8 g V (65%), das in 600 ccm Äther mit einer Quecksilbertauchlampe unter Rühren 2 Stdn. bestrahlt wurde. Der Eindampfrückstand wurde chromatographiert. Mit 5% Ätherzusatz eluierte man 150 mg VIII, farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 74°.  $\lambda_{\text{max}}$  (306), 296.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 23100, 25900$ ); IR-Spektrum: -CO<sub>2</sub>R 1730; >C=O 1710, *trans*-CH=CH- 1630, 1600, 960/cm.



Mit 10% Ätherzusatz eluierte man 1.25 g V und mit 12% Äther 870 mg VI. Farbloses Öl,  $\lambda_{\text{max}}$  305, 287, 272 m $\mu$  ( $\epsilon = 15200, 16000, 9700$ ); IR-Spektrum: -OH 3650; -C≡C- 2230, 2150; -CO<sub>2</sub>R 1725/cm.



*Angelicasäureester von VI*: 366 mg *Angelicasäure* wurden mit 600 mg *Carbonyldiimidazol* in 5 ccm THF umgesetzt und anschließend mit einer Lösung von 351 mg VI und 20 mg Natriumamid in 5 ccm THF versetzt. Nach 12stdg. Stehenlassen bei 20° versetzte man mit verd.

<sup>4)</sup> K. FREUDENBERG, Stereochemie, S. 677, 697, Verlag F. Deuticke, Leipzig und Wien 1933.

Schwefelsäure, nahm in Äther auf, chromatographierte den Eindampfrückstand und erhielt 370 mg *I*, farbloses Öl,  $\lambda_{\max}$  303, 285, 270 m $\mu$  ( $\epsilon = 19700, 21700, 16000$ ). Das IR-Spektrum stimmt mit dem des Naturstoffs überein.

**Racematspaltung von Pentin-(1)-ol-(3) (III):** 8.4 g *Pentin-(1)-ol-(3)* (III) in 15 ccm Pyridin erhitzte man 3 Stdn. mit 20.2 g *3-Nitro-phthalsäureanhydrid* auf 80°. Der erhaltene *Halbester* (Ausb. 79%) schmolz bei 135°. 13.57 g des *Halbesters* und 19.3 g *Brucin* löste man in 250 ccm Methanol. Die ausfallenden Salze, die zunächst noch ölig waren, ergaben nach fraktionierter Kristallisation 7.9 g Kristalle vom Schmp. 132°,  $[\alpha]_{20}^{546}$ :  $-40.8^\circ$  ( $c = 2.5$  in Methanol). 7.9 g des Salzes wurden in Methanol mit einem geringen Überschuß *Salzsäure* erwärmt. Nach Verdampfen des Methanols i. Vak. extrahierte man mit Methylenchlorid und erhielt 3.2 g des optisch aktiven *Halbesters*, Schmp. 136°,  $[\alpha]_{20}^{546}$ :  $-0.4^\circ$  ( $c = 2.5$  in Methanol).

$C_{13}H_{11}NO_6$  (277.2) Ber. C 56.30 H 4.00 Gef. C 56.13 H 4.06

3.2 g des optisch aktiven *Halbesters* wurden mit 2.6 g *KOH* in 3 ccm Wasser und 3 ccm Methanol bei 20° verseift. Mit Äther extrahierte man das optisch aktive *Pentin-(1)-ol-(3)* (III). Ausb. 65%,  $[\alpha]_{20}^{546}$ :  $+36.8^\circ$  ( $c = 2.5$  in Äther).

**Abbau von III:** 163 mg optisch aktives *III* ergaben in Pyridin mit *Acetylchlorid* 200 mg des *Acetats*,  $[\alpha]_{20}^{546}$ :  $+116^\circ$  ( $c = 2.5$  in Äther). 95 mg des *Acetats* suspendierte man in 6.1 ccm Wasser und 3 ccm Aceton und versetzte unter Kühlung mit Eis/Kochsalz innerhalb von 3 Stdn. mit 274 mg *Kaliumpermanganat* in 9 ccm Wasser. Nach weiteren 3 Stdn. wurde angesäuert und ausgeäthert. Man erhielt 87 mg *D(+)- $\alpha$ -Acetoxy-buttersäure*, Sdp.<sub>0.01</sub> 70–80°, Schmp. 38–41°,  $[\alpha]_{20}^{546}$ :  $+36.2^\circ$  ( $c = 3.2$  in Methanol). 53 mg *D(+)- $\alpha$ -Acetoxy-buttersäure* verseifte man mit 100 mg *NaOH* in 2 ccm Wasser bei 20°. Nach Ansäuern und Ausäthern erhielt man 26 mg *D(+)- $\alpha$ -Hydroxy-buttersäure*, Schmp. 40–42°,  $[\alpha]_{20}^{546}$ :  $+3.1^\circ$  ( $c = 1.3$  in Methanol). Die Substanz war identisch mit authent. Material.

**Darstellung von optisch aktiver trans-Säure VII:** 270 mg optisch aktives *III* wurde wie oben mit *5-Brom-penten-(2)-in-(4)-säure-methylester* (IV) umgesetzt. Man erhielt in 45-proz. Ausb. den Ester *V*,  $[\alpha]_{20}^{546}$ :  $+13.9^\circ$  ( $c = 2.3$  in Methanol). 100 mg *V* verseifte man mit 300 mg *KOH* in 0.5 ccm Wasser und 2 ccm Methanol bei 20°. Aus  $CHCl_3/CCl_4$  80 mg *VII*, Schmp. 97°.  $[\alpha]_{20}^{546}$ :  $+28.0^\circ$  ( $c = 2.3$  in Äther).

$C_{10}H_{10}O_3$  (178.2) Ber. C 67.39 H 5.65 Gef. C 67.15 H 5.98

[74/65]