

Ferdinand Bohlmann und Wolfram Dornfeldt

Polyacetylenverbindungen, CXVI¹⁾

Darstellung und Isomerisierung eines Furanpolyins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

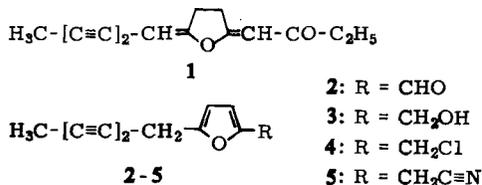
(Eingegangen am 16. Mai 1966)

■

Bei Versuchen zur Synthese der natürlichen Acetylenverbindung **1** wird die ungewöhnlich leicht verlaufende Isomerisierung des Nitrils **5** beobachtet. Die Struktur des Umlagerungsproduktes **7** wird geklärt.

■

Ein geeigneter Weg zur Synthese des aus *Anacyclus radiatus* Loıs. isolierten Ketons **1**²⁾ sollte möglicherweise in der Isomerisierung von entsprechenden Furanderivaten zu finden sein. Ausgehend vom Aldehyd **2**³⁾ erhält man durch Boranat-Reduktion das Carbinol **3**, das mit Thionylchlorid das Chlorid **4** ergibt. Letzteres läßt sich unter sorgfältig einzuhaltenden Bedingungen in das Nitril **5** überführen.

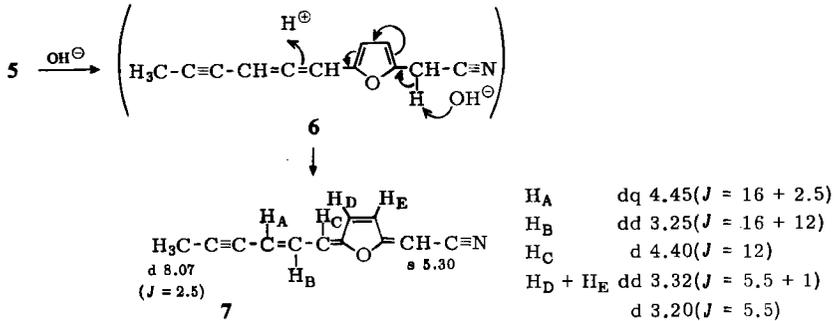


Nach Umwandlung von **5** in den Ester und die Säure läßt sich über das Säurechlorid mit Diäthylcadmium, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, ein mit **1** isomeres Keton darstellen. Um die Bedingungen für eine evtl. Isomerisierung zu **1** kennenzulernen, haben wir zunächst das Nitril **5** auf seine Reaktion mit Alkali untersucht. Wie schon bei der Darstellung beobachtet wurde, ist **5** extrem alkaliempfindlich. Bereits mit Kaliumcarbonat erfolgt eine Isomerisierung zu einem Nitril mit einem UV-Maximum bei 393 m μ . Demnach kann die Isomerisierung nicht in der gewünschten Richtung ablaufen. Durch Dünnschichtchromatographie läßt sich aus dem Isomerengemisch das Hauptprodukt rein darstellen, dessen Analyse auf C₁₂H₉NO stimmt. Das NMR-Spektrum der Substanz zeigt, daß nur das völlig durchkonjugierte Nitril **7** vorliegen kann. Der Mechanismus dieser Isomerisierung dürfte wie folgt zu formulieren sein:

¹⁾ CXV. Mittel.: F. Bohlmann und R. Reinecke, Chem. Ber. **99**, 3437 (1966), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **96**, 588 (1963).

³⁾ F. Bohlmann, L. Fanghänel, K.-M. Kleine, H. Kramer, H. Mönch und J. Schuber, Chem. Ber. **98**, 2596 (1965).



Trotz sorgfältiger Variation der Versuchsbedingungen gelingt es nicht, eine Isomerisierung in der gewünschten Richtung zu erreichen, so daß die Synthese von **1** auf diesem Wege nicht weiter verfolgt wurde.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl₄ mit TMS als innerem Standard im Varian HA 100 aufgenommen. Für die Chromatographien verwandte man Al₂O₃ (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographien SiO₂ HF 254. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

[5-(Hexadiin-(2.4)-yl)-furyl-(2)]-acetonitril (5): 1.0 g *5-[Hexadiin-(2.4)-yl]-furfurol (2)*³⁾ in 50 ccm absol. Äther versetzte man bei 20° unter Rühren mit 100 mg *Lithiumalanat*. Nach 5 Min. zerstörte man den Alanat-Überschuß mit Methanol und verd. Schwefelsäure, nahm in Äther auf und dampfte die neutralgewaschene und getrocknete Lösung i. Vak. ein. Ausb. 99% **3**.

1.0 g **3** in 6 ccm absol. Äther versetzte man bei 0° unter Rühren mit 1 ccm *Thionylchlorid* in 6 ccm Petroläther/Äther (2:1) und 1 ccm *Pyridin*. Nach 1stdg. Rühren bei 0° dekantierte man die Lösung von ausgefallenen Harzen, extrahierte den Rückstand zweimal mit Petroläther und wusch die vereinigten Lösungen neutral. Ausb. 770 mg rohes **4**.

700 mg **4** wurden in 4 ccm THF unter Rühren bei 20° zu 0.8 g *Natriumcyanid* und 0.8 g *Kupfer(I)-chlorid* in 3 ccm Wasser gegeben. Nach 4 Stdn. wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Den Eindampfrückstand chromatographierte man an Al₂O₃. Mit Petroläther/Äther (4:1) eluierte man **5**. Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 57.5°. Ausb. 56%.

UV: λ_{max} = 220 m μ . (ϵ = 9200).

IR: —C≡N 2255/cm.

NMR:  ABq 3.80 τ (2); —CH₂C≡N s 6.33 τ (2); ≡C—CH₂— s (breit) 6.39 τ (2); H₃C— t 8.08 (3) (*J* = 1.2).

C₁₂H₉NO (183.2) Ber. C 78.70 H 4.95 N 7.65 Gef. C 78.50 H 4.79 N 7.81

[5-(Hexen-(2)-in-(4)-yliden)-2,5-dihydro-furyliden-(2)]-acetonitril (7): 120 mg 5 in 40 ccm Methanol versetzte man mit 2 ccm 1.5 n Natriummethylat-Lösung. Nach 2stdg. Stehenlassen bei 20° gab man Wasser hinzu und nahm in Äther auf. Der Eindampfrückstand war ein Isomerengemisch (Gesamtausb. ca. 80%), aus dem durch mehrfache Dünnschichtchromatographie das Hauptprodukt 7 abgetrennt wurde. Gelbe instabile Kristalle aus Äther/Petroläther, Zers. ab 90°.

UV: $\lambda_{\max} = 393, 258 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 42\,700, 18\,500$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{N}$ 2220; $-\text{CH}=\text{CH}-$ (*trans*) 970/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}$ (183.2) Ber. C 78.70 H 4.95 N 7.65 Gef. C 77.90 H 4.89 N 7.73

[208/66]