

Ferdinand Bohlmann, Käthe-Marie Rode und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, CXVII<sup>1)</sup>

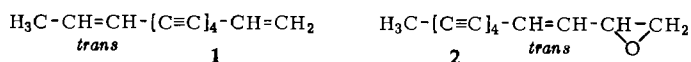
## Neue Polyine der Gattung *Centaurea* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 27. Mai 1966)

Die Untersuchung verschiedener Arten der Gattung *Centaurea* L. ergibt eine Reihe von neuen Verbindungen, deren Strukturen aufgeklärt werden. Besonders charakteristisch sind offenbar für die oberirdischen Teile einer ganzen Anzahl von Arten ungesättigte Aldehyde mit 15 bis 17 Kohlenstoff- und Tetraen-, En-diin-dien- bzw. Triin-dien-Chromophor (13, 15–19, 21 und 22).

Nur wenige Vertreter der großen Gattung *Centaurea* L. sind bisher eingehender auf Inhaltsstoffe untersucht worden<sup>2)</sup>, so daß eine systematischere Bearbeitung dieser Gattung notwendig erschien. Bei der Untersuchung von etwa 20 Arten ergibt sich, daß die Wurzeln stets das En-tetraen **1** als charakteristischen Inhaltsstoff enthalten. Daneben findet man das Epoxid **2** und nur kleine Mengen anderer Acetylenverbindungen.



Die Wurzeln von *Centaurea pullata* enthalten jedoch einige andere Substanzen. Nach sorgfältiger chromatographischer Auftrennung isoliert man schließlich neben sehr geringen Mengen an **1** das Hydroxy-acetat **3**<sup>3)</sup> und den Kohlenwasserstoff **4**. Außerdem erhält man zwei neue Acetylenverbindungen. Die unpolare Substanz mit einem uncharakteristischen UV-Maximum bei 359 m $\mu$  zeigt im IR-Spektrum eine Acetylenbande bei 2188/cm, eine Vinylbande bei 914/cm sowie eine starke  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung bei 1638/cm, so daß das Vorliegen eines Enoläthers wahrscheinlich ist. Das NMR-Spektrum ist sehr kompliziert und zeigt nur Multipletts im Bereich von 3–5  $\tau$ . Das Massenspektrum ergibt einen Molpeak bei 184  $m/e$  und nur wenige charakteristische Fragmente<sup>4)</sup>. Die Substanz wird mit Säure sofort verändert, und man erhält eine Verbindung mit dem UV-Spektrum eines Trien-ins ( $\lambda_{\text{max}} = 302, 289 \text{ m}\mu$ ). Alle diese Befunde sind am besten mit der Struktur **5** vereinbar, was auch

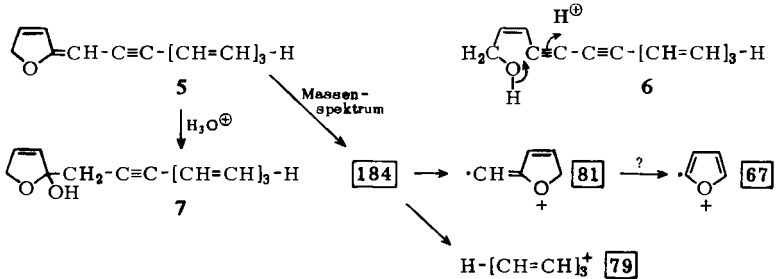
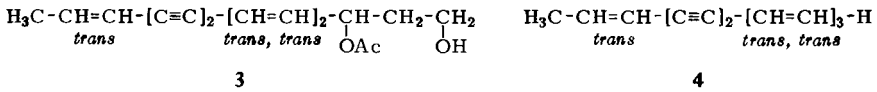
<sup>1)</sup> CXVI. Mitteil.: F. Bohlmann und W. Dornfeldt, Chem. Ber. 99, 3441 (1966).

<sup>2)</sup> F. Bohlmann, W. Sucrow, H. Jastrow und H.-J. Koch, Chem. Ber. 94, 3179 (1961); F. Bohlmann, S. Postulka und J. Ruhnke, ebenda 91, 1642 (1958); R. Atkinson und R. F. Curtis, Tetrahedron Letters [London] 1965, 297.

<sup>3)</sup> F. Bohlmann, S. Köhn und C. Arndt, Chem. Ber. 99, 3433 (1966).

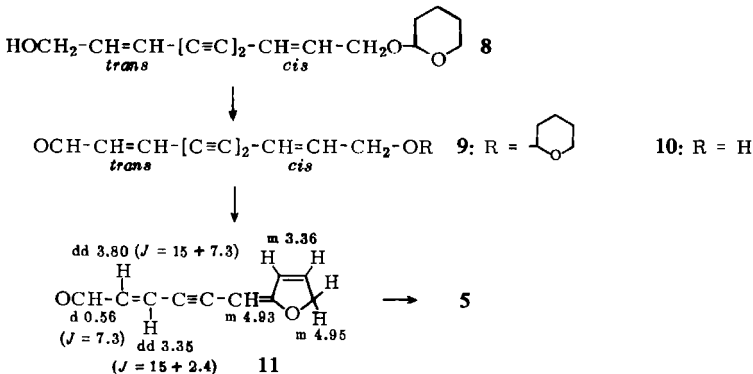
<sup>4)</sup> Herrn Dr. G. Schulz, Schering AG, danken wir für die Aufnahmen der Massenspektren (Atlas CH 4).

biogenetisch wahrscheinlich wäre, da die Bildung in der Pflanze sicher aus dem Alkohol **6** erfolgen sollte, der wiederum aus dem in der Pflanze vorkommenden Kohlenwasserstoff **4** durch Allyloxydation hervorgehen sollte.



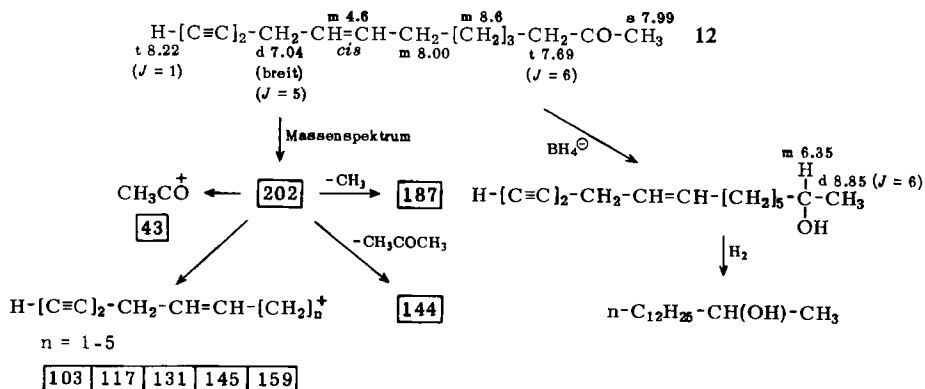
Das UV-Spektrum und ebenso die beobachteten Fragmente im Massenspektrum sind gut mit **5** vereinbar. Auch das NMR-Spektrum steht im Einklang mit **5**, das keine Signale oberhalb  $5\tau$  zeigen sollte. Die 12 Wasserstoffatome dürften sehr komplizierte Signale geben, so daß eine Zuordnung kaum möglich ist.

Die Struktur **5** wird durch Synthese der Isomeren bestätigt. Ausgehend vom Monotetrahydropyranyläther **8** erhält man nach Mangandioxid-Oxydation und Hydrolyse den Hydroxyaldehyd **10**. Die Umsetzung mit tert.-Butylat gibt neben viel Verharzungsprodukten sofort den Aldehyd **11**, dessen Struktur durch das NMR-Spektrum gesichert ist. Das UV-Spektrum zeigt ein ungewöhnlich langwelliges Maximum bei  $365\text{ m}\mu$ , offenbar bedingt durch eine starke Resonanz zwischen der Aldehydgruppe und dem Enoläthersauerstoff. Durch Umsetzung von **11** mit dem Ylen aus Allyltriphenyl-phosphoniumbromid erhält man schließlich ein Isomerengemisch von **5**, das



leider nicht mehr trennbar ist. UV- und IR-Spektrum dieses Gemisches stimmen jedoch weitgehend mit denen des Naturstoffs überein. Nach UV-Isomerisierung beider Verbindungen erhält man Isomerengemische mit übereinstimmenden IR-Spektren.

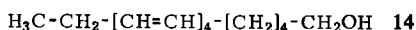
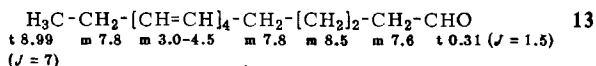
Die etwas polarere Verbindung besitzt praktisch keine UV-Absorption, zeigt jedoch im IR-Spektrum deutlich das Vorliegen der Gruppierung  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$  (3318, 2235/cm) sowie einer Carbonyl-Gruppe (1728/cm). Nach Boranat-Reduktion und Hydrierung erhält man n-Tetradecanol-(2). Das NMR-Spektrum ist nur vereinbar mit der Struktur **12**, so daß ein bisher unbekannter Typ eines Acetylenketons vorliegen muß. Die Konfiguration der Doppelbindung folgt indirekt aus dem Fehlen einer Bande bei 950–960/cm. Das Massenspektrum<sup>4)</sup> ist ebenfalls gut mit **12** vereinbar, auffallend ist jedoch die sehr geringe Intensität des Molpeaks (202 m/e).



**5** und **12** haben wir auch aus *Centaurea ferox* DC. isoliert.

Die oberirdischen Teile der untersuchten *Centaurea*-Arten enthalten häufig kleine Mengen **1** sowie Centaur X<sub>3</sub><sup>2)</sup>. Daneben jedoch ein Gemisch verschiedener Aldehyde, die nur sehr schwierig zu trennen sind. Nach mehrfacher dünn-schicht-chromatographischer Auftrennung erhält man schließlich Aldehyde mit den Chromophoren eines Tetraens, eines En-diin-diens und eines Triin-diens. Die Boranat-Reduktion und anschließende Hydrierung ergibt jedoch in den meisten Fällen wiederum Gemische von den primären n-C<sub>15</sub>-, n-C<sub>16</sub>- und n-C<sub>17</sub>-Alkoholen. Nur in einigen Fällen gelingt es, durch Boranat-Reduktion aus den öligen Aldehyden einheitliche Alkohole zu gewinnen.

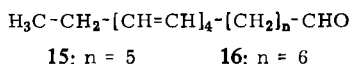
Aus den Blättern von *Centaurea lippii* isoliert man den Tetraen-aldehyd **13**, der nach Boranat-Reduktion den kristallisierten Alkohol **14** ergibt, dessen Hydrierung n-Pentadecanol-(1) liefert. Der oxydative Abbau führt zu Propionaldehyd, der als Dinitro-



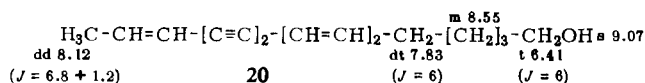
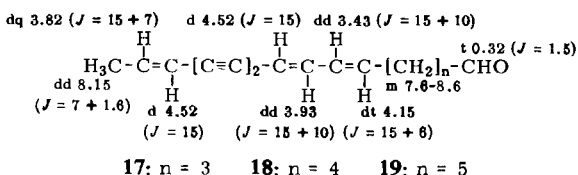
phenylhydrazon charakterisiert werden kann. Die IR-Spektren von **13** bzw. **14** zeigen, daß ein *trans.trans.cis.trans*-Tetraen vorliegen muß (1005, 963/cm). Offen bleibt somit die Frage, welche Doppelbindung *cis*-konfiguriert ist.

Aus *Centaurea pullata* erhält man als Hauptprodukt einen Tetraen-aldehyd, der nach Reduktion und Hydrierung n-Heptadecanol-(1) liefert, daneben jedoch auch

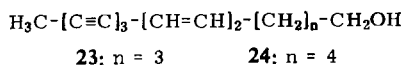
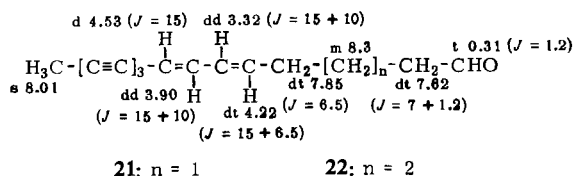
n-Hexadecanol-(1), so daß auch die Aldehyde **15** und **16** Naturstoffe sind. Alle Daten sprechen für die angegebene Struktur.



Aus *Centaurea involucrata* isoliert man einen Aldehyd mit En-diin-dien-Chromophor, der mit Boranat als Hauptprodukt den Alkohol **20** liefert, der bereits aus *Dahlia*-Arten isoliert worden ist<sup>5)</sup>. Somit muß dem natürlichen Aldehyd die Struktur **18** zukommen. Das steht im Einklang mit den NMR-Daten. Die Aldehyde mit C<sub>15</sub>- und C<sub>17</sub>-Kette kommen ebenfalls vor (**17** und **19**).



Aus *Centaurea cristata* erhält man neben **13** einen Triin-dien-aldehyd mit C<sub>15</sub>-Kette. Die IR- und NMR-Spektren sind nur mit der Struktur **21** vereinbar. Aus den Blättern von *Crupina vulgaris* isoliert man den entsprechenden C<sub>16</sub>-Aldehyd **22**.

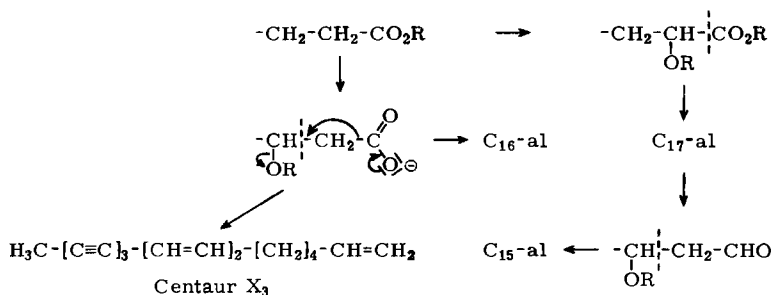


Diese Aldehyde (**13**, **15**–**19**, **21** und **22**) scheinen für eine große Gruppe der *Centaurea*-Arten charakteristisch zu sein. Die Biogenese dürfte durch oxydativen Abbau längerer Ketten erfolgen, wobei allerdings die Frage offen bleibt, ob die unterschiedlichen Zahlen an Dreifachbindungen sekundär durch Dehydrierungen gebildet werden, oder ob bereits vorher verschiedene Verbindungen abgebaut werden. Folgendes Schema wäre evtl. möglich, wenn man von ungesättigten C<sub>18</sub>-Säuren ausgeht (s. S. 3548, oben).

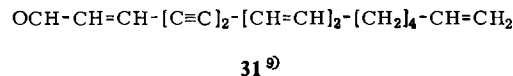
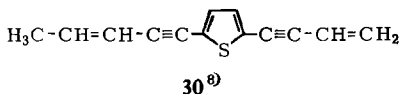
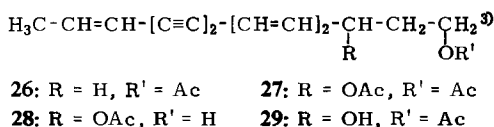
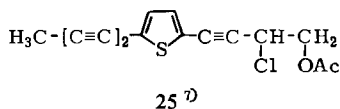
Bemerkenswert ist, daß hier verschiedene Kettenlängen mit gleicher funktioneller Gruppe nebeneinander vorkommen. Derartige Fälle sind bisher noch nicht beobachtet worden. Aus den Blättern von *Centaurea involucrata* isoliert man interessanterweise

<sup>5)</sup> Sir E. Jones, Privatmitteilung.

beträchtliche Mengen an Benzaldehyd. Die Aldehyde **13**, **15** und **16** sind evtl. identisch mit dem schon früher beschriebenen Centaur **Y**<sup>6)</sup>.



Außerdem haben wir aus einigen Arten noch folgende bereits bekannte Verbindungen isoliert:



Dem ERP-Sondervermögen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> gegen TMS als inneren Standard im Varian HA 100, z. T. unter Benutzung des Varian Computers 1024, gemessen. Die Gaschromatogramme wurden im Perkin-Elmer F 7 aufgenommen (Säule: Carbowachs 20 M, Wasserstoff als Trägergas, Temp. 180–210°). Für die Säulenchromatographie benutzte man Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie SiO<sub>2</sub> HF 254. Als Laufmittel dienten Mischungen von Äther und Petroläther. Alle bereits bekannten Substanzen identifizierte man durch Vergleich der UV- und IR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen. Die Wurzeln und die oberirdischen Teile der angebauten *Centaurea*-Arten wurden frisch grob zerkleinert und mit Äther/Petroläther (1:2) zweimal extrahiert. Die Extrakte chromatographierte man zunächst grob an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und trennte anschließend die einzelnen Fraktionen durch Rechromatographie und Dünnschichtchromatographie weiter auf.

<sup>6)</sup> N. Löfgren, Acta chem. scand. **3**, 82 (1949).

<sup>7)</sup> F. Bohlmann, C. Arndt, K.-M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. **98**, 155 (1965).

<sup>8)</sup> F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. **97**, 2125 (1964).

<sup>9)</sup> F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. **98**, 1225 (1965).

Aus *Centaurea*-Arten isolierte Verbindungen

Art	Wurzeln	Inhaltsstoffe	Blätter	Inhaltsstoffe
<i>Centaurea ferox</i> Dsf.	360 g	1 mg 1, Spur 2, 5 mg 5, 5 mg 12	2.1 kg	Spur 1, 5 mg 4, 5 mg 15/16
<i>C. cristata</i> Bartl.	100 g	5 mg 1, Spur 2, 2 25	450 g	5 mg 13/15/16, 10 mg 21, 22
<i>C. melitensis</i> L.	70 g	3 mg 1, Spur 2	920 g	24 mg 13/15
<i>C. diluta</i> Alt.	100 g	50 mg 1, 2 mg 26, 2 mg 27, 2 mg 28	2 kg	25 mg Centaur X <sub>3</sub> , 10 mg 15, 10 mg 21/22
<i>C. pullata</i> L.	260 g	10 mg 5, 7 mg 4, 10 mg 12	600 g	20 mg 13, 15, 16, 5 mg 17, 18, 19, 3 mg 21
<i>C. lippii</i> L.	2 g	1 mg 1, Spur 2	75 g	40 mg 13
<i>C. involucrata</i> Dsf.	150 g	10 mg 1, 1 mg 2	4.9 kg	Spur 1, 1 mg 13, 8 mg 17, 18, 19, 200 g C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO
<i>C. angustifolia</i> L.	100 g	1 mg 1, 10 mg 30	325 g	10 mg 17, 18, 19
<i>C. diffusa</i> Lam.	130 g	2 mg 1, Spur 2	250 g	1 mg 13
<i>C. eriophora</i> L.	10 g	3 mg 1, Spur 2	420 g	1 mg 13
<i>C. jacea</i> L.	260 g	3 mg 1	300 g	Spur 1, 5 mg 13, 15, 16
<i>C. maculosa</i> Lam.	480 g	40 mg 1, 1 mg 2	50 g	1 mg 13, 15
<i>C. micranthos</i> Gmelin	400 g	8 mg 1, 1 mg 2	200 g	1 mg 13, 15, 16
<i>C. napifolia</i> L.	20 g	1 mg 1, 4 mg 31	600 g	2 mg 21, 1 mg 13
<i>C. solstitialis</i> L.	2.6 kg	50 mg 1, 3 mg 2	500 g	5 mg 13
<i>C. sulphurea</i> Willd.	10 g	1 mg 1	60 g	1 mg 13
<i>Crupina vulgaris</i> L.	170 g	7 mg 1, Spur 2	1.6 kg	18 mg Centaur X <sub>3</sub> , 60 mg 13, 15, 15 mg 21, 22, 25 mg 29

2-[Nonatrien-(4.6.8)-in-(2)-yliden]-2.5-dihydro-furan (5): Gelbliches Öl,  $\lambda_{\max} = 379, 359 \text{ m}\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2188;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$  1638;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  914/cm.

NMR:  $-\text{CH}_2\text{O}-$  m 4.95  $\tau$  (2);  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  m 4.2–4.9  $\tau$  (3);  $=\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$  m 3.0–4.3  $\tau$  (5).

2 mg 5 in 2 ccm Methanol versetzte man mit 0.5 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach 5 Min. Stehenlassen bei 20° extrahierte man nach Zugabe von Wasser mit Äther. Der Eindampfrückstand (7) zeigte UV-Maxima bei 302 und 289 m $\mu$ .

*cis*-Tetradecen-(8)-diin-(11.13)-on-(2) (12): Farbloses Öl, das über das Silbersalz gereinigt wurde (Fällung mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung und Zersetzung mit Kaliumcyanid-Lösung).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$  3318, 2235;  $>\text{C}=\text{O}$  1728/cm.

4 mg 12 reduzierte man in Methanol mit 10 mg Natriumborant. Den erhaltenen Alkohol (3 mg) hydrierte man in Äther mit Palladium/BaSO<sub>4</sub> (5-proz.) und erhielt *n*-Tetradecanol-(2) (gaschromatographisch identifiziert).

Pentadecatetraen-(6.8.10.12)-al-(1) (13): Farblose Kristalle, die unterhalb 20° schmelzen.

UV:  $\lambda_{\max} = 318, 303, 289, 279 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 50200, 55300, 35100, 17500$ ).

IR:  $-\text{CHO}$  2720, 1740;  $-\text{[CH}=\text{CH]}_4-$  1005, 963/cm.

10 mg 13 reduzierte man in Methanol mit 20 mg Natriumborant. Nach Chromatographie des erhaltenen Pentadecatetraen-(6.8.10.12)-ols-(1) (14) erhielt man 5 mg farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 49–51°.

UV:  $\lambda_{\max} = 319, 304, 291, 279.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 55600, 60900, 38700, 20300$ ).

IR:  $-\text{OH}$  3635;  $-\text{[CH}=\text{CH]}_4-$  1005, 965/cm.

Die Hydrierung (s. o.) gab *n*-Pentadecanol-(1) (gaschromatographisch identifiziert).

5 mg 14 in 2 ccm Methanol erwärmte man mit einer Spur Osmiumtetroxid und 100 mg Natriumperjodat in 1 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 60° und destillierte die mit Methanol flüchtigen Aldehyde in eine 1-proz. salzsaure 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung. Die Hydrazone reinigte man durch Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1:1). Das Hauptprodukt war identisch mit Propionaldehyd-dinitrophenylhydrazon.

*Heptadecatetraen-(8.10.12.14)-al-(1)* (16): Farbloses Öl,  $\lambda_{\max} = 319, 304, 291, 279 \text{ m}\mu$ .

IR:  $-\text{CHO}$  2720, 1735;  $-\text{[CH=CH]}_4-$  1005, 965/cm.

16 mg 16 reduzierte man mit *Natriumborant* und erhielt nach Chromatographie 6 mg farblose Kristalle aus  $\text{CCl}_4$ , Schmp.  $57.5^\circ$ , *Heptadecatetraen-(8.10.12.14)-ol-(1)*.

UV:  $\lambda_{\max} = 318.5, 303.5, 290.5, 279 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 68600, 75000, 48000, 24400$ ).

IR:  $-\text{OH}$  3640;  $-\text{[CH=CH]}_4-$  1005, 962/cm.

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-$  t 9.00  $\tau$  (3) ( $J = 6 \text{ Hz}$ );  $-\text{[CH}_2\text{]}_4-$  m 8.65  $\tau$  (8);  $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-$  m 7.81  $\tau$  (4);  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  t 6.47  $\tau$  (2) ( $J = 6 \text{ Hz}$ ) und s 9.10  $\tau$  (1); olefin. H m 3.5–4.8  $\tau$  (8).

Die Hydrierung gab *n-Heptadecanol-(1)* (gaschromatographisch identifiziert).

*all-trans-Hexadecatrien-(6.8.14)-diin-(10.12)-al-(1)* (18): Farbloses Öl,  $\lambda_{\max} = 337, 314, 296, 266, 249 \text{ m}\mu$ .

IR:  $-\text{CHO}$  2730, 1740;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240; *trans.trans*- $[\text{CH=CH}]_2-$  1640, 995; *trans*- $\text{CH=CH}-$  960/cm.

10 mg 18 reduzierte man in Methanol mit *Natriumborant*. Nach Chromatographie erhielt man aus Petroläther 7 mg farblose Kristalle, Schmp.  $85.5^\circ$  (identisch mit authent. *all-trans-Hexadecatrien-(6.8.14)-diin-(10.12)-ol-(1)* (20)<sup>5)</sup>).

UV:  $\lambda_{\max} = 336, 314.5, 295.5, (279), 265, 248.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 27500, 37700, 27600, 16000, 26500, 30000$ ).

IR:  $-\text{OH}$  3625;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200; *trans.trans*- $[\text{CH=CH}]_2-$  995; *trans*- $\text{CH=CH}-$  960/cm.

Die Hydrierung gab *n-Hexadecanol-(1)* (gaschromatographisch identifiziert).

*trans.trans-Pentadecadien-(5.7)-triin-(9.11.13)-al-(1)* (21): Gelbliches Öl,  $\lambda_{\max} = 347, 324, 305 \text{ m}\mu$ .

IR:  $-\text{CHO}$  2720, 1740;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230; *trans.trans*- $[\text{CH=CH}]_2-$  995/cm.

5 mg 21 reduzierte man mit *Borant* und erhielt nach Chromatographie farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp.  $46^\circ$ (23).

UV:  $\lambda_{\max} = 348, 325, 305, 288, 270, 260 \text{ m}\mu$ .

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$  s 8.03  $\tau$  (3);  $-\text{CH}_2-$  m 8.6  $\tau$  (2);  $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-$  m 7.9  $\tau$  (2);  $-\text{CH}_2\text{OH}$  t 6.38  $\tau$  (2) ( $J = 6 \text{ Hz}$ ); olefin. H m 3.2–4.5  $\tau$  (4).

Die Hydrierung lieferte 2 Teile *n-Pentadecanol-(1)* und 1 Teil *n-Hexadecanol-(1)* (gaschromatographisch identifiziert).

*trans.trans-Hexadecadien-(6.8)-triin-(10.12.14)-al-(1)* (22): Farbloses Öl,  $\lambda_{\max} = 347, 324, 305, 269, 259 \text{ m}\mu$ .

IR:  $-\text{CHO}$  2720, 1740;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230; *trans.trans*- $[\text{CH=CH}]_2-$  995/cm.

10 mg 22 reduzierte man mit *Borant* und erhielt nach Chromatographie 5 mg Kristalle aus Petroläther, Schmp.  $87-95^\circ$  (Hauptmenge bei  $93^\circ$ ) (24).

UV:  $\lambda_{\max} = 348, 325, 305, 288, 269, 259 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 34000, 42000, 28000, 16000, 110000, 60000$ ).

IR:  $-\text{OH}$  3640;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230; *trans.trans*- $[\text{CH=CH}]_2-$  1640, 995/cm.

Die Hydrierung lieferte hauptsächlich *n-Hexadecanol-(1)* neben wenig *n-Pentadecanol-(1)* (gaschromatographisch identifiziert).

*cis-Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)-[tetrahydropyranyl-(2)-äther]*: 1 g *cis-Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)*<sup>10)</sup> in 1.2 g *Dihydropyran* versetzte man mit 0.1 ccm einer Lösung von 5% Chlorwasserstoff in

<sup>10)</sup> I. Bell, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1957, 2597.

Essigester. Nach 2 Stdn. schüttelte man mit gepulvertem KOH und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak. Sdp.<sub>0,3</sub> 66°, Ausb. 95%.

$C_{10}H_{14}O_2$  (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.10 H 8.49

*Darstellung von 2-[Nonatrien-(4.6.8)-in-(2)-yliden]-2.5-dihydro-furan (5):* 2 mMol *cis-Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)-[tetrahydropyranyl-(2)-äther]* in 10 ccm Methanol und 1 ccm 50-proz. Äthylamin-Lösung versetzte man mit 50 mg Kupfer(I)-chlorid, 100 mg Hydroxylaminhydrochlorid und anschließend mit 2 mMol *trans-5-Brom-penten-(2)-in-(4)-ol-(1)* in 5 ccm Methanol. Nach 30 Min. Rühren versetzte man mit Wasser, nahm in Äther auf und trocknete mit Natriumsulfat. Der Eindampfrückstand wurde in 20 ccm Äther 2 Stdn. mit 1 g Mangandioxid gerührt und der erhaltene Aldehyd an  $Al_2O_3$  chromatographiert. Mit Äther/Petroläther (1:10) eluierte man **9**, das in 10 ccm Dioxan gelöst 5 Min. mit 3 ccm 2*n*  $H_2SO_4$  auf 60° erwärmt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde durch Chromatographie an  $Al_2O_3$  gereinigt (Äther/Petroläther 1:1) und zeigte UV-Maxima bei 336, 316, 295, 261, 249 m $\mu$ , Ausb. 40% *trans.cis-10-Hydroxy-decadien-(2.8)-diin-(4.6)-al-(1)* (**10**).

NMR: *trans*-OCH-CH=CH-C $\equiv$ C- dd 0.43  $\tau$  (1) (*J* = 5,5 und 2 Hz) und m 3.40  $\tau$  (2); *cis*-C $\equiv$ C-CH=CH-CH<sub>2</sub>OH dt 4.33  $\tau$  (1) (*J* = 11 und 1.3 Hz), dt 3.66  $\tau$  (1) (*J* = 11 und 6.2 Hz), dd 5.62  $\tau$  (2) (*J* = 6 und 1.3 Hz) und s 8.5  $\tau$  (1).

200 mg **10** in 10 ccm tert.-Butylalkohol versetzte man bei 20° mit 20 mg Natrium-tert.-butylat. Nach 3 Min. fügte man Wasser hinzu und nahm in Äther auf. Das sehr dunkelgefärbte Reaktionsprodukt ergab nach zweimaliger Dünnschichtchromatographie 15 mg 2-[6-Oxo-hexen-(4)-in-(2)-yliden]-2.5-dihydro-furan (**11**), gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 74–76°.

UV:  $\lambda_{max}$  = 365 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 29900).

IR: -CHO 2730, 1690; -C $\equiv$ C- 2185; *trans*-CH=CH- 1600, 960; -C=C-OR 1635/cm.

10 mg **11** in 5 ccm absol. Äther versetzte man mit 0.05 mMol einer frisch bereiteten Ylen-Lösung aus Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid. Nach 15 Min. Rühren filtrierte man die Ätherlösung über  $Al_2O_3$  und chromatographierte den Eindampfrückstand des Filtrates. Mit Petroläther/Äther (30:1) eluierte man 5 mg des Isomerengemisches von **5**.

UV:  $\lambda_{max}$  = 359 m $\mu$ .

IR: -C $\equiv$ C- 2186; -C=C-OR 1635; -CH=CH<sub>2</sub> 913/cm.

Je 5 mg **5** (natürlich und synthetisch) bestrahlte man in 10 ccm Petroläther unter Zusatz einer Spur Jod 30 Min. mit UV-Licht. Die so erhaltenen Isomerengemische ( $\lambda_{max}$  = 379, 359 m $\mu$ ) stimmten im IR-Spektrum überein.

Charakteristische IR-Banden (cm<sup>-1</sup>)<sup>11)</sup>: **5** (natürlich) 1370 (s), 1096 (s), 1038 (s), 1010 (m), 940 (m); **5** (synthetisch) 1370 (w), 1098 (m), 1040 (w), 1013 (s), 940 (m); **5** (isomerisiert) 1370 (m), 1095 (m), 1036 (m), 1010 (s).

<sup>11)</sup> s = stark, m = mittel, w = wenig intensiv.