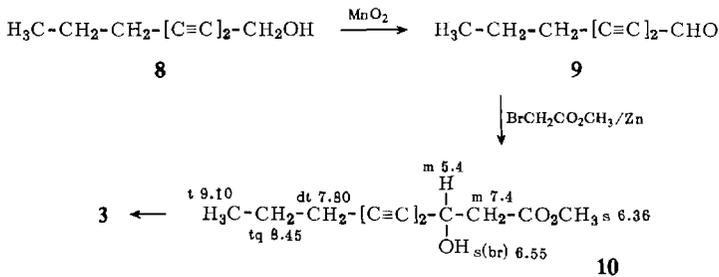


Wir haben daher ausgehend von Octadiin-(2.4)-ol-(1) (**8**) den Aldehyd **9** dargestellt und diesen durch Reformatzky-Reaktion mit Bromessigsäure-methylester in den Hydroxy-ester **10** übergeführt. Nach Veresterung mit Angeloylchlorid erhält man den Diester **3**, dessen NMR-Spektrum mit dem des Naturstoffs übereinstimmt.



Damit müssen den beiden Diestern die Strukturen **3** und **4** zukommen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren in CCl_4 wurden im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard (τ -Werte) aufgenommen. Für die Chromatographien verwandte man SiO_2 (Akt.-St. II).

2-Angeloyloxy-decadiin-(4.6)-säure-methylester (1): Zu einer *Propargyl-aluminium*-Lösung aus 3 g *Propargylbromid* in 10 ccm absol. THF tropfte man bei -60° 2.2 g *Glyoxalsäure-methylester* in 25 ccm absol. THF, rührte noch 1 Stde. bei 0° und hydrolysierte mit Ammoniumchlorid-Lösung. Den Ätherextrakt destillierte man i. Vak.; Sdp._{0.1} $45-50^\circ$ (Badtemp., Kugelrohr), Ausb. 35% **5**.

IR: $-\text{OH}$ 3550; $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3320, 2140; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1755/cm.

295 mg **5** ließ man bei 25° in 3 ccm Benzol mit 7 mMol *Angeloylchlorid* (durch Umsetzung von *Angelicasäure* mit überschüss. *Oxalylchlorid* dargestellt) 2 Tage stehen. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch Chromatographie. Mit Petroläther/Äther (10:1) erhielt man zunächst **7** (Ausb. 40%) als farbloses Öl, IR: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3320, 2140; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1770, 1735/cm, und anschließend den durch Isomerisierung entstandenen Tiglinsäureester (21%).

185 mg **7** und 340 mg *Pentin-(1) (6)* in 20 ccm Methanol gab man zu 1.75 g Cu_2Cl_2 , 6 g *Ammoniumchlorid* und 0.2 ccm konz. *Salzsäure* in 20 ccm Wasser und schüttelte 3 Stdn. mit *Sauerstoff*. Den Ätherextrakt reinigte man durch Chromatographie. Mit Petroläther/Äther (10:1) eluierte man **1**, farbloses Öl, Ausb. 50%.

IR: $-\text{C}=\text{C}-$ 2270; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1770, 1730/cm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (276.3) Ber. C 69.55 H 7.30 Gef. C 69.61 H 7.29

3-Angeloyloxy-decadiin-(4.6)-säure-methylester (3): 1.83 g *Octadiin-(2.4)-ol-(1) (8)* rührte man in 50 ccm Äther 5 Stdn. mit 20 g *Mangandioxid*. Nach Abfiltrieren des Mangandioxids wurde der erhaltene Aldehyd **9** durch Chromatographie grob gereinigt (Petroläther/Äther 10:1) und nach Eindampfen des Eluats mit 7.7 g *Bromessigsäure-methylester* in 20 ccm absol. THF versetzt. Diese Lösung tropfte man zu 3 g frisch aktivierten *Zinkspänen*, die man vorher in absol. THF mit 0.2 ccm Bromessigeste zur Reaktion brachte. Nach beendeter Reaktion versetzte man mit verd. Schwefelsäure, chromatographierte das Reaktionsprodukt (Petroläther/Äther 1:1) und erhielt 600 mg **10** (Gesamtausb. 20%).

IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2265; $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 1750/cm.

Das *Säurechlorid* aus 200 mg *Angelicasäure* löste man in 2 ccm Benzol und versetzte mit 90 mg **10**. Nach 2-tägigem Stehenlassen bei 25° reinigte man das Reaktionsprodukt durch Dünnschichtchromatographie (Petroläther/Äther 10:1), Ausb. 35% **3**, farbloses Öl, IR- und NMR-Spektrum übereinstimmend mit dem des Naturstoffs.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (276.3) Ber. C 69.55 H 7.30 Gef. C 69.04 H 7.35

[361/69]