

- [29] G. Snatzke, *Tetrahedron* **21**, 413, 421 (1965).  
 [30] J. A. Mills, *J. Chem. Soc. (London)* **1952**, 4976.  
 [31] Vgl. dazu auch die Anmerkung in G. Snatzke & F. Snatzke, 'Fundamental Aspects and Recent Developments in ORD and CD', Edit.: F. Ciardelli & P. Salvadori, Heyden & Son, London 1973, S. 189, 190.  
 [32] R. Y. Buenker, S. D. Peyerimhoff & H. L. Hsu, *Chem. Phys. Letters* **11**, 65 (1971).  
 [33] A. I. Scott & A. D. Wrixon, *Tetrahedron* **27**, 4787 (1971).  
 [34] J. H. Brewster, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5493 (1959).  
 [35] M. Legrand & R. Viennet, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **262**, 1290 (1966).  
 [36] A. I. Scott & A. D. Wrixon, *Tetrahedron* **26**, 3695 (1970).  
 [37] A. F. Beecham, A. McL. Mathieson, S. R. Johns, J. A. Lamberton, A. A. Sioumis, T. J. Batterham & I. G. Young, *Tetrahedron* **27**, 3725 (1971).  
 [38] A. F. Beecham, *Tetrahedron* **27**, 5207 (1971).

## 195. Ein einfacher Zugang zu 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (Furaneol), einem Aromabestandteil von Ananas und Erdbeere

von Luciano Re, Bruno Maurer und Günther Ohloff

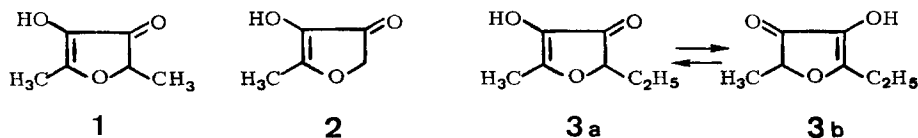
*Firmenich SA*, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

(22. VI. 73)

**Summary.** Furaneol® <sup>1)</sup> [4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (**1**)], a flavour component of pineapple and strawberry, has been prepared by a two-step synthesis starting with readily available 3-hexyne-2,5-diol.

By the same method 4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone (**2**) and 2-ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone (**3a**) have been prepared from 2-pentyne-1,4-diol and 3-heptyne-2,5-diol, respectively.

Furaneol (**1**) [4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon] ist in den flüchtigen Anteilen der Ananas [1] und Erdbeere [2] als Aroma-Spurenkomponente entdeckt worden. Ausserdem wurde der karamelartige Sinneseindruck gewisser thermisch behandelter Nahrungsmittel auf die Anwesenheit von Furaneol (**1**) zurückgeführt [3]. Modellversuche [4–7]<sup>2)</sup> sowie theoretische Vorstellungen [9] [10] sind entwickelt worden, um die Entstehung der beiden Hydroxyfuranon-Derivate **1** und **2** aus entsprechenden Zuckern erklären zu können. Da Furaneol (**1**) wegen seiner vielseitigen organoleptischen



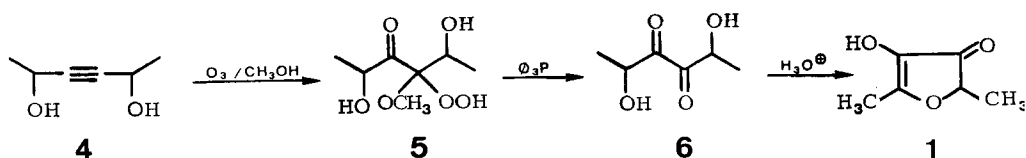
Eigenschaften [10–13] eine zentrale Stellung in der Aromenchemie einnimmt, hat es bisher nicht an Versuchen zu seiner Darstellung gefehlt [4] [12] [14]. Einen präparativ

<sup>1)</sup> Registered trade mark of *Firmenich SA*.

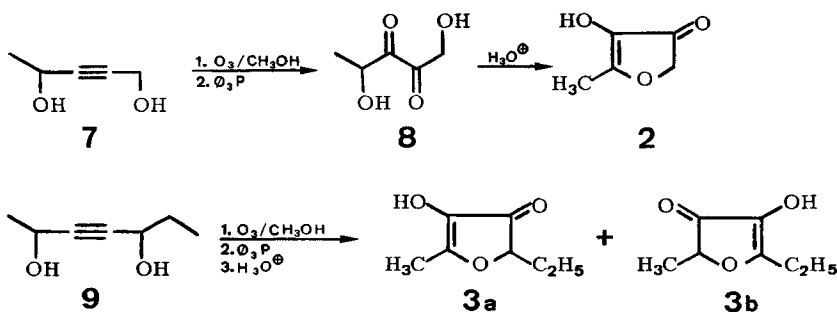
<sup>2)</sup> Nach K. Heyns entsteht beim Erhitzen von D-Glucose auf 300° zusätzlich zu den bekannten Pyrolyseprodukten [8] Furaneol (**1**) in Spuren. Wir danken Herrn Prof. Heyns für diese private Mitteilung.

einfachen Zugang zu **1** fanden allerdings erst *Büchi, Demole & Thomas* [15] durch basen-katalysierte Cyclisation von *meso*- bzw. ( $\pm$ )-3,4-Dihydroxyhexan-2,5-dion. Auf der Basis dieser Untersuchungen schien uns eine in technischem Maßstab realisierbare Synthese möglich, sofern ein einfacher Zugang zu einem Dihydroxyhexandion geschaffen werden konnte. Im ausserordentlich leicht zugänglichen 3-Hexin-2,5-diol (**4**) vermuteten wir das geeignete Ausgangsmaterial dafür. Die Funktionalisierung der Acetylenbindung von **4** unter Ausbildung von zwei Carbonylgruppen setzten wir uns als erstes Ziel. 2,5-Dihydroxyhexan-3,4-dion (**6**) sollte dann nach den vorangegangenen Untersuchungen [15] leicht in Furaneol (**1**) überführt werden können.

Zu diesem Zwecke wurde 3-Hexin-2,5-diol (**4**) mit molaren Mengen Ozon bei  $-13^\circ$  in methanolischer Lösung<sup>3)</sup> behandelt. Dabei entsteht ein hydroperoxydhaltiges Zwischenprodukt, das durch jodometrische Titration quantitativ bestimmbar ist. Ent-



sprechend den mechanistischen Vorstellungen von *Criegee & Lederer* [16] über die Ozonisation von Acetylenverbindungen in Alkoholen hat man dafür die Struktur **5** anzunehmen. Nach Einwirkung von typischen Reduktionsmitteln auf die Ozonisationslösung wie etwa Triphenylphosphin [17]<sup>4)</sup> wurde das erhaltene Rohprodukt **6** durch Kochen mit wässriger Oxalsäurelösung direkt in Furaneol (**1**) übergeführt. Durch Sublimation der Rohausbeute bei  $85^\circ/0,05$  Torr erhielt man **1** (Smp.  $66-76^\circ$ ) in ca. 99proz. Reinheit und mit einer Ausbeute von 58,3% (bezogen auf **4**).



Dieselbe Reaktionsfolge (Ozonolyse, Reduktion mit Triphenylphosphin und säurekatalysierte Cyclisation) wurde auch auf die zu **4** homologen Diöle **7** [19] und **9** [18] übertragen. Während im Falle von **9** das entsprechende Homofuraneol (**3a + b**) in

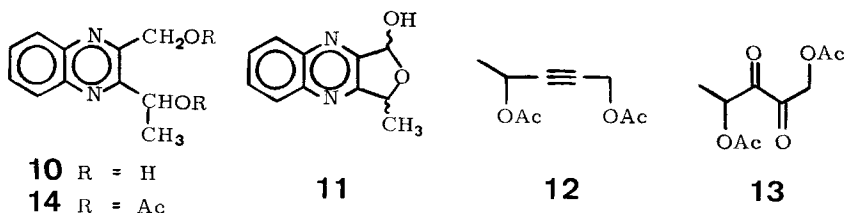
<sup>3)</sup> Achtung! Das Arbeiten in unpolaren Lösungsmitteln sollte vermieden werden, da sich das aus **1** gebildete Ozonid in der Reaktionslösung bereits unterhalb  $0^\circ$  ohne jede äussere Einwirkung explosionsartig zersetzt.

<sup>4)</sup> Andere Verfahrensweisen vgl. unter [18].

70proz. Ausbeute anfiel, wurde das Norfuraneol (**2**) mit wesentlich geringeren Ausbeuten (12% Rohausbeute bezogen auf **7**) erhalten<sup>5)</sup>.

Die spektroskopischen Daten von **2** stimmen mit denjenigen der Literatur [3] [6] [7] überein. Das Homofuraneol konnte nicht kristallisiert erhalten werden; aufgrund des NMR.-Spektrums liegt es als Gemisch der Tautomeren **3a** und **3b** vor (Verhältnis ca. 2:1). Während Norfuraneol (**2**) als ein natürlicher Bestandteil in Fleischbrühe [3] aufgefunden wurde und nach biomimetischen Untersuchungen aus D-(+)-Xylose [6] oder D-Ribose-5-phosphat [7] hergestellt werden konnte, ist im Gegensatz dazu das Homofuraneol (**3a** + **b**) hier erstmals beschrieben.

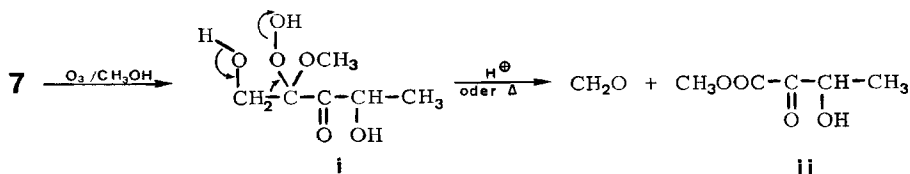
Zur besseren Charakterisierung des schwierig zu reinigenden und in monomerer Form nicht zugänglichen Zwischenproduktes **8** (vgl. weiter unten die Struktur der homologen Verbindung **6**) wurde dieses mit *o*-Phenylendiamin in das kristalline Chinoxalin-Derivat **10** übergeführt. Die Struktur von **10** ist durch die Spektraldaten eindeutig bewiesen. In kleinen Mengen (2,7% Ausbeute) wurde als Nebenprodukt auch die Verbindung **11** (mit unbekannter Stereochemie) isoliert und charakterisiert.



Um die Fragmentierung des  $\alpha$ -Hydroxy-Hydroperoxids **i** (siehe Fussnote 5) zu erschweren, wurde anstelle des Diols **7** auch das entsprechende Diacetat **12** ozonisiert. Obwohl hier die Ozonolyse wesentlich schneller verlief als bei **7**, war die Fragmentierung nicht vollständig zu unterdrücken, was der starke Geruch nach Formaldehyd anzeigte. Immerhin konnte das Dion **13** in 95proz. Reinheit mit einer Ausbeute von 33% isoliert werden. Das Vorliegen eines  $\alpha$ -Dicarbonylsystems in **13** wurde durch die Reaktion mit *o*-Phenylendiamin bewiesen, welche in guter Ausbeute das Chinoxalin **14** lieferte.

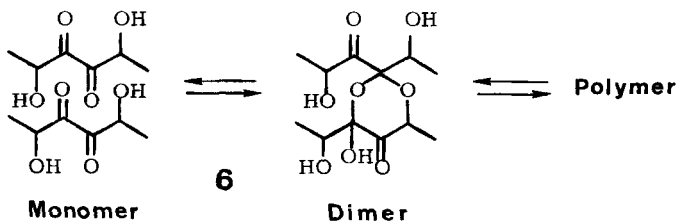
Das Zwischenprodukt **6** stellte nach der Reinigung durch Gegenstromverteilung (siehe exp. Teil) ein dünn-schichtchromatographisch einheitliches, unkristallisierbares

<sup>5)</sup> Ein Grund für die niedrige Ausbeute ist wahrscheinlich die Fragmentierung des bei der Ozonolyse gebildeten  $\alpha$ -Hydroxy-Hydroperoxids **i** in Formaldehyd und **ii** (vgl. [20]). Diese



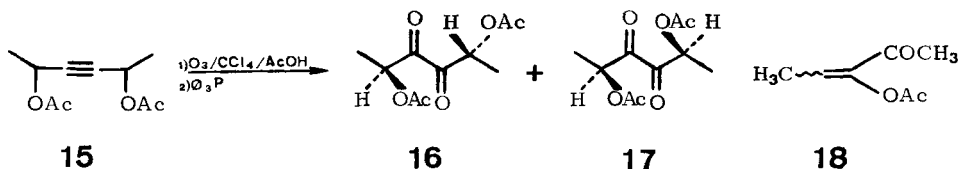
Reaktion fällt besonders ins Gewicht, weil **7** mit Ozon nur träge reagiert (siehe exp. Teil). Tatsächlich riecht das mit Triphenylphosphin reduzierte Ozonisationsprodukt stark nach Formaldehyd. Zur Isolierung von **ii** wurden keine Versuche unternommen. Der niedrige Ozonisierungsgrad von 62% (bei vollständigem Umsatz des Ausgangsmaterials **7**) ist ein weiterer Hinweis auf die Fragmentierung von **i** in zwei jodometrisch nicht erfassbare Bruchstücke.

Glas dar. Die Verbindung ging während der gas-chromatographischen Analyse an einer Carbowax-Säule bei 180° vollständig in Furaneol (1) über. Die IR.- und Massenspektren stimmen im wesentlichen mit der angenommenen Struktur **6** überein, jedoch ist die Intensität der Carbonylabsorption verglichen mit der OH-Bande ungewöhnlich klein. Das NMR.-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) zeigt nur zwei breite, unstrukturierte Signalfallen (6 Methylprotonen zwischen 0,9 und 1,6 ppm; 4  $\alpha$ - und Hydroxyl-Protonen zwischen 3,0 und 5,5 ppm), was zu der Vermutung Anlass gibt, dass **6** in polymerer Form vorliegt. Es wäre denkbar, dass das reaktive  $\alpha$ -Dicarbonylsystem durch intermolekulare Ketalisierung nach folgendem Schema reversibel polymerisiert.



Diese Annahme wird durch die geringe Intensität der C=O-Streckschwingung im IR.-Spektrum von **6** gestützt und durch eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigt. Das dampfdruckosmometrisch bestimmte mittlere Molekulargewicht beträgt  $508 \pm 10$  (in Acetonitril), was einem Polymerisationsgrad von 3,5 entspricht<sup>6)</sup>.

Die Überführung der Dreifachbindung in ein  $\alpha$ -Dicarbonylsystem mit Ozon wurde auch am Beispiel des 2,5-Diacetoxy-3-hexins (**15**) untersucht. Behandelt man diese Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff/Eisessig 8:2 bei -12° mit Ozon und anschliessend mit Triphenylphosphin, so isoliert man in über 50proz. Ausbeute das 2,5-Diacetoxyhexan-3,4-dion als ein Gemisch der Diastereomeren **16** und **17** im Verhältnis von ca. 1:1. Während **17** als zähflüssiges Öl in reiner Form gewonnen wurde, fiel **16** in gelben Kristallen (Smp. 72–73°) an. Sowohl **16** als auch **17** wandeln sich bei der Gas-Chromatographie (Silicon XE-60, 140°) zu ca. 5% in ein Produkt um, welchem aufgrund

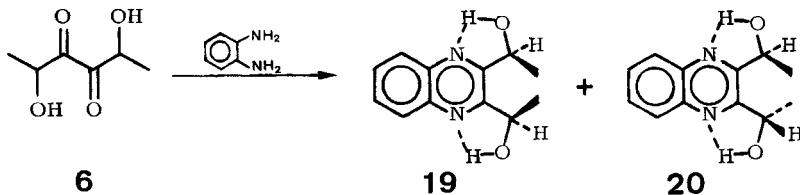


der Spektraldaten eindeutig die Struktur eines 3-Acetoxy-pent-3-en-2-ons (**18**) zukommt. Die Konfiguration der Doppelbindung ist nicht bekannt. **18** entsteht in geringer Ausbeute auch durch Pyrolyse von **16** im Quarzrohr bei 210°. Die Verseifung der diastereomeren Diacetate **16** und **17** lieferte ein Produkt, das praktisch dieselben spektroskopischen Daten besass wie **6** aus der Ozonolyse von **4**. Dadurch gewinnt die Annahme noch weiterhin an Wahrscheinlichkeit, dass **6** in freier Form nicht existent ist, sondern sich durch intermolekulare Ketalisierung zu stabilisieren versucht. Das

<sup>6)</sup> Wir danken Frl. Dr. D. Felix und Herrn W. Mansev, Eidg. Techn. Hochschule Zürich, für die dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung.

chemische Verhalten von **6** unterscheidet sich somit erheblich von demjenigen der bekannten Diastereomeren des 3,4-Dihydroxyhexan-2,5-dions [15].

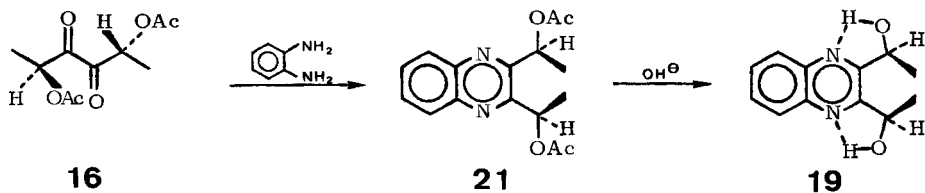
Um die Stereochemie von **6** kennenzulernen, überführten wir **6** durch Erhitzen mit *o*-Phenylendiamin in die diastereomeren Chinoxalin-Derivate **19** und **20**. Die beiden



Isomeren wurden bei dieser Operation im Verhältnis von ca. 1:1 erhalten und konnten durch Säulenchromatographie an Kieselgel voneinander getrennt und in kristalliner Form gewonnen werden. In beiden Diastereomeren bilden die Hydroxylgruppen jeweils zwei starke intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Stickstoffatomen aus, was die IR.-Spektren in konzentrierter und verdünnter Lösung eindeutig beweisen. Die NMR.-Spektren von **19** und **20** sind mit Ausnahme des Signals der Hydroxylprotonen beinahe identisch. Die Hydroxylprotonen erscheinen bei beiden Diastereomeren als Dublett ( $J = 8$  cps), welches sich beim Verdünnen der Lösung kaum verschiebt. Durch eine Spur von Trifluoressigsäure wird bei beiden Diastereomeren die Kopplung der Hydroxylprotonen mit den  $\alpha$ -Protonen aufgehoben. Beim höher schmelzenden Derivat (Smp. 125–125,5°) erscheint das Dublett des Hydroxylprotons unabhängig von der Verdünnung bei tieferem Feld (4,4 ppm) als bei der epimeren Verbindung (4,0 ppm), was auf eine stärkere Wasserstoffbrücke [21] beim höher schmelzenden Isomeren zurückzuführen ist.

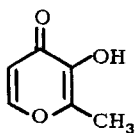
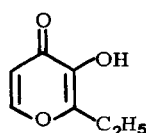
Dieser Befund gestattet, dem höher schmelzenden Isomeren die RS-Konfiguration **20** zuzuordnen, weil hier die Wasserstoffbrücken, wie eine einfache Modellbetrachtung zeigt, nicht durch sterische Repulsion der Methylgruppen geschwächt werden. Bei der Mesoform **19** (Smp. 112,5–113°) hingegen stehen sich in der Konformation, bei welcher die Wasserstoffbrückenbildung optimal wäre, die beiden Methylgruppen genau gegenüber, was sicher zu einer Schwächung der Wasserstoffbrücken führt. Diese Konfigurationszuordnung steht auch im Einklang mit dem chromatographischen Verhalten der Verbindungen, denn das Racemat **20** ist infolge der stärkeren intramolekularen Wasserstoffbrücken weniger polar als die Mesoverbindung **19**.

Das kristalline 2,5-Diacetoxyhexan-3,4-dion (**16**) lieferte mit *o*-Phenylendiamin das entsprechende Chinoxalin-Derivat **21**, welches durch alkalische Verseifung in guter Ausbeute in die Mesoverbindung **19** übergeführt wurde. Somit handelt es sich beim



kristallinen Diacetat **16** um die Mesoform, während **17** zwangsläufig das Racemat darstellen muss.

Furaneol (**1**) besitzt in hohen Konzentrationen eine karamelartige Geruchsqualität, die derjenigen des Maltols (**22**) sehr ähnlich ist. Mit zunehmender Verdünnung von **1** erscheint ein zweiter, bei **22** nicht beobachteter, Sinneseindruck, den man als angenehm fruchtig beschreiben kann, und welcher an das Aroma der Erdbeere ebenso wie dasjenige der Ananas erinnert.

**22****23**

Kurz vor Erreichen des Geruchsschwellenwertes von **1** ist der karamelartige Charakter zugunsten des fruchtigen praktisch vollständig verschwunden. Dieses manifestiert sich offensichtlich in den Schwellenwerten beider Verbindungen. Während dieser Wert für Maltol (**22**) bei 35 ppm liegt, nimmt das menschliche olfaktorische Rezeptorsystem noch 0,1 ppm Furaneol (**1**) wahr [11]. Darüberhinaus besitzt **1** einen synergistischen Effekt bei Zuckern [22], der etwa in der Grössenordnung des Effektes von Maltol (**22**) und Äthylmaltol (**23**) liegt [23]. Norfuraneol (**2**) besitzt etwas schwächere, jedoch ähnliche organoleptische Eigenschaften wie **1**. Die Karamelnote<sup>7)</sup> von **2** tritt etwas stärker als in **1** hervor, und ein an Ahorn-Sirup erinnernder Unterton in **2** ist unverkennbar. Homofuraneol (**3a + b**) besitzt eine ausgeprägte Geschmacksnote nach gekochten Früchten [18]. Bemerkenswerterweise schwächt sich der karamelartige Sinneseindruck im Homofuraneol (**3a + b**) ab, obwohl die allgemeine Geruchsintensität gegenüber dem Furaneol (**1**) eher zunimmt<sup>8)</sup>; Äthylmaltol (**23**) dagegen entfaltet eine 4–6mal stärkere Karamelnote als Maltol (**22**) [24].

### Experimenteller Teil

(Mitbearbeitet von den Herren A. Grieder und G. Nübling)

*Allgemeines.* Die Ozonisationen wurden wie folgt durchgeführt: In einem Ozonisator Welsbach T-23 wurde ein ozonhaltiger Sauerstoffstrom erzeugt, welcher 2,8 Vol. % Ozon enthielt und pro Std. ca. 3,6 g Ozon lieferte. Dieser Gasstrom wurde zuerst durch eine Gaswaschflasche, welche die auf –15° gekühlte Reaktionslösung enthielt, und dann durch eine wässrige KI-Lösung geleitet. Dabei muss der Gasstrom durch eine feinporige Glasfritte von grosser Oberfläche dicht über dem Boden des Reaktionsgefässes fein verteilt werden. Das Ende der Reaktion wurde durch die Braunfärbung der KI-Lösung angezeigt. Dann leitete man während 15 Min. reinen Sauerstoff durch die Lösung, um evtl. gelöstes Ozon zu verdrängen, und bestimmte den Hydroperoxid-Gehalt durch jodometrische Titration eines aliquoten Teils der Lösung. Diese Probeentnahmen sind in den angegebenen Ausbeuten berücksichtigt. – Die Smp. wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt und sind nicht korrigiert. – Die Mikroanalysen wurden in unserem analytischen Laboratorium (Leitung Dr. F. Gauschi) ausgeführt. – Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel Merck (Korngrösse 0,05–0,2 mm) verwendet. – Dünnschichtchromatogramme (DC.) wurden auf Merck-DS-Fertigplatten F<sub>254</sub> (analytische Arbeiten und Merck-PSC-Fertigplatten F<sub>254</sub> (präparative Arbeiten) ausgeführt, wobei die Substanzflecke durch Besprühen mit Anisaldehyd-Lösung sichtbar gemacht wurden (je 10 ml Anisaldehyd und konz. Schwefelsäure in 200 ml Äthanol). – Gaschromatographische Untersuchungen (GC.) wurden mit einem Varian-Aerograph-Gas-Chromatographen, Modell 1800, durchgeführt unter Verwendung einer gefüllten Glaskolonne (Länge 3 m, Ø 4 mm; stationäre Phase 5% Silicon<sup>9)</sup> auf Chromosorb G<sup>10)</sup>; Trägergas Helium).

<sup>7)</sup> Der in der Literatur beschriebene [3] Sinneseindruck nach gerösteten Zichorienwurzeln tritt bei reinem Norfuraneol (**2**) nicht auf.

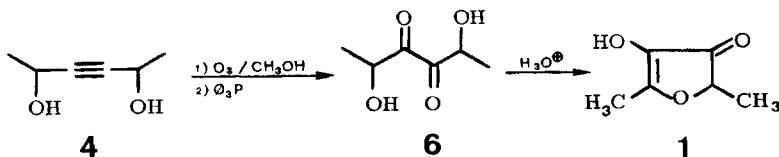
<sup>8)</sup> Für die Hilfe bei der Charakterisierung der organoleptischen Eigenschaften homologer Furaneole danken wir besonders Herrn Dr. P. Dietrich und Mitarbeitern.

<sup>9)</sup> «Silicon GE XE-60» (Applied Science Laboratories Inc.).

<sup>10)</sup> «Chromosorb G, DMCS treated and acid washed» (John Mansville Products Corp.).

Die Spektren im UV., VIS. und NIR. (Bestimmung der Wasserstoffbrücken) wurden auf einem *Unicam*-Spektrophotometer, Modell ST 700A, aufgenommen; Angabe von  $\lambda_{\max}$  in nm, in Klammern  $\epsilon$ -Werte. – Die IR.-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Gitterspektrophotometer, Modell 125 oder Modell 720 (für Rohprodukte), aufgenommen; Abkürzungen: w = schwach, m = mittel, s = stark, sh = Schulter. – Die NMR.-Spektren wurden mit einem *Hitachi Perkin-Elmer*-Spektrometer, Modell R 20B, (60 MHz) oder mit einem *Bruker*-Spektrometer, Modell HFX-90/3–15 inch, (90 MHz) aufgenommen, mit Tetramethylsilan als interner Referenz; Angabe der chemischen Verschiebungen in  $\delta$ -Werten (ppm), der Kopplungskonstanten  $J$  in Hz; Abkürzungen: s = Singlett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, b = breites, unstrukturiertes Signal. – Zur Anfertigung der Massenspektren (MS.) diente ein *Ailas* CH 4-Gerät; Elektronenenergie 70 eV; es sind das Signal des Molekeliions ( $M$ ) und die vier stärksten Signale (nach abnehmender Intensität) aufgeführt.

**1. Furaneol (1).** – a) *Ozonisation von 3-Hexin-2,5-diol (4)*. 5,70 g (50 mmol) gereinigtes<sup>11)</sup> 3-Hexin-2,5-diol (4) wurden in 140 ml Methanol bei  $-13^\circ$  bis  $-15^\circ$  ozonisiert. Nach 45 Min. war



die berechnete Menge Ozon (2,4 g; ca. 50 mmol) aufgenommen, und der jodometrisch bestimmte Hydroperoxidgehalt betrug 85%. Die Ozonisationslösung wurde anschliessend unter Rühren bei  $-15^\circ$  innerhalb von 30 Min. mit einer Lösung von 13,1 g (50 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml Äther versetzt. Man liess auf Raumtemperatur erwärmen und rührte über Nacht weiter (nach dieser Zeit war mit KI-Stärkepapier kein Hydroperoxid mehr nachzuweisen) und dampfte im Vakuum ein, wobei die Temperatur des Wasserbades unter  $35^\circ$  gehalten wurde. Der zähflüssige, gelbe Rückstand (24 g) wurde in zwei Portionen aufgeteilt.

b) *2,5-Dihydroxyhexan-3,4-dion (6)*. 11 g dieses Rohproduktes wurden in einer *Craig*-Apparatur (Phasenvolumen: je 50 ml) im System Äthylacetat/Wasser über 30 Stufen verteilt.

Die Fraktionen 3–11 wurden im Vakuum bei einer Badtemperatur von  $35^\circ$  abgedampft, wobei man 1,74 g (52% d. Th.) 6 als farbloses, amorphes Produkt erhielt, welches sich sämtlichen Kristallisationsversuchen widersetzte. Im DC. (Methylenchlorid/Methanol 9:1) zeigte die Verbindung höchstens noch Spuren von Verunreinigungen und neigte stark zur «Schwanzbildung». Die Verbindung enthielt mit Sicherheit kein Furaneol (1). Bei der GC. dieses Produkt bei  $180^\circ$  auf einer Carbowax-Kolonne erhielt man nur einen einzigen Pik mit der Retentionszeit von Furanol: Eine am Ausgang aufgefangene Probe erwies sich im DC. tatsächlich als reines Furaneol (1).

Beim Erhitzen erweicht die Verbindung 6 über einen grossen Temperaturbereich unter teilweiser Zersetzung. – IR.-Spektrum (KBr): 3420 (breit), 1720 (m), 1450 (m), 1380 (m), 1080 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,9–1,6 (b, 6H; 2  $>\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 3,0–5,5 (b, 4H; 2  $-\text{O}-\text{CH}<$  und 2  $-\text{OH}$ ). – MS.:  $m/e$  128 ( $M$ –18, 1,5), 43 (100), 42 (35), 41 (24), 57 (13). – Dampfdruckosmometrisch bestimmtes Molekulargewicht (in Acetonitril):  $508 \pm 10^6$ .

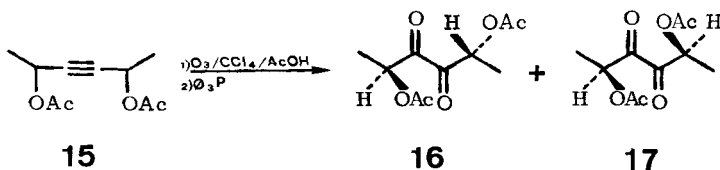
c) *Cyclisation 6  $\rightarrow$  1*. 13 g des rohen mit Triphenylphosphin reduzierten Ozonisationsproduktes wurden bei Raumtemperatur unter sehr starkem Rühren zu 20 ml Wasser gegossen. Nach einstündigem Rühren wurde der unlösliche, pulverförmige Rückstand abfiltriert und zwei weitere Male mit je 20 ml Wasser durch Ausrühren extrahiert. Der Rückstand enthielt dann nur noch

<sup>11)</sup> Technisches 3-Hexin-2,5-diol (BASF) enthält nach GC.-Analysen ca. 6% Hexan-2,5-diol, welches destillativ nicht vollständig entfernt werden kann. Diese Verunreinigung stört jedoch nicht, so dass zur technischen Darstellung von Furaneol die handelsübliche Qualität von 3-Hexin-2,5-diol eingesetzt werden kann.

In dieser Arbeit haben wir es trotzdem vorgezogen, mit einem an der 50fachen Menge Kieselgel chromatographierten (Elutionsmittel: Äthylacetat) Ausgangsmaterial einheitlicher Konstitution zu arbeiten, welches wahrscheinlich noch ein schwierig trennbares Gemisch von Stereoisomeren darstellt (Verhältnis ca. 1:1).

Triphenylphosphinoxid und geringe Mengen Triphenylphosphin. Die vereinigten wässrigen Auszüge wurden mit 2,28 g (18,1 mmol) Oxalsäure-dihydrat versetzt, unter Argon 4 Std. rückfließend gekocht, auf 5° abgekühlt und mit 15proz. Natronlauge auf pH 7,0 eingestellt. Geringe Mengen von zähklebrigen Verunreinigungen wurden abfiltriert und das Filtrat mit 250 ml Äther 40 Std. im *Kutscher-Stendel-Apparat* extrahiert. Der eingedampfte Extrakt, unter Rühren bei 85°/0,05 Torr sublimiert, ergab 1,76 g (58,3% bezogen auf 4) Furaneol (1), Smp. 66–76°, in geblichen Kristallen. Zur Analyse wurde eine Probe bei 38°/0,02 Torr resublimiert: weisse Kristalle vom Smp. 77–79° (Lit. [1]: 70°, [3]: 79,5–80,5°). Die Verbindung war aufgrund der Spektraldaten und der chromatographischen Eigenschaften (DC., GC.) identisch mit einem authentischen Präparat.

d) *Ozonisation von 2,5-Diacetoxy-3-hexin (15)*. 4,95 g (25 mmol) 2,5-Diacetoxy-3-hexin (15)<sup>12)</sup> wurden in 70 ml eines Gemisches von Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig (8:2) bei –12° ozonisiert. Nachdem ca. 80% der berechneten Menge Ozon eingeleitet worden war, ergab eine jodometrische Titration einen Peroxidgehalt von 70%. Nun wurde bei –20° tropfenweise mit einer Lösung von



8,5 g (32,4 mmol) Triphenylphosphin in 30 ml Äther versetzt und anschliessend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Eindampfen im Vakuum (Badtemperatur 35°) wurde der gelbe, honigartige Rückstand (20 g) an 250 g Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Man erhielt folgende Fraktionen: 1) 6,3 g Gemisch von Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid; 2) 750 mg kristallines *meso*-2,5-Diacetoxyhexan-3,4-dion (16); 3) 1,10 g Gemisch der Epimeren 16 und 17 (Verhältnis 1:1); 4) 900 mg Gemisch von 2,5-Diacetoxyhexan (Verunreinigung im Ausgangsmaterial), 16 und 17 (Verhältnis 2:6:1).

*meso*-2,5-Diacetoxyhexan-3,4-dion (16). Fraktion 2, aus Pentan bei –20° zweimal umkristallisiert, lieferte 620 mg zitronengelbe Kristalle vom Smp. 72–73° (Lit. [25]: 72–73°). Beim Einspritzen in den GC. (Silicon XE-60, 140°) wurde die Verbindung zu ca. 5–10% in 18 umgewandelt. – IR.-Spektrum (KBr): 3450 (w), 3000 (w), 2950 (w), 1740 (s), 1725 (s), 1370 (m), 1240 (s), 1080 (m), 890 (m), 845 (m), 735 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – UV.-Spektrum (Äthanol): starke Endabsorption, 291 (52) und 430 (ca. 14, nimmt beim Stehen der Lösung ab). – NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): 1,43 (d,  $J = 7$  cps, 6H; 2  $\text{>CH-CH}_3$ ), 2,05 (s, 6H; 2  $\text{-OCOCH}_3$ ), 5,46 (q,  $J = 7$  cps, 2H; 2  $\text{-O-CH<}$ ). – MS.:  $m/e$  230 ( $M$ , 0), 43 (100), 87 (27), 115 (15), 56 (1,5).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$  Ber. C 52,17 H 6,13% Gef. C 51,99 H 6,22%

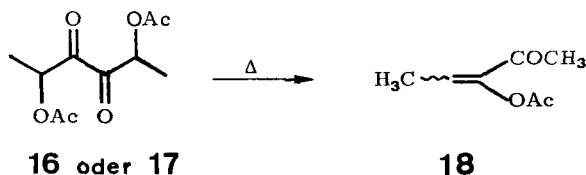
(±)-2,5-Diacetoxyhexan-3,4-dion (17). Fraktion 4, ein gelbes, nicht kristallisierbares Öl, wurde zur Analyse durch präparative Gas-Chromatographie (Silicon XE-60, 140°) in seine Komponenten zerlegt. Das Hauptprodukt 17, ein gelbes Öl, weist praktisch dieselben Spektraldaten auf wie 16; im NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) zeigten sich wesentliche Verschiebungen: 1,46 (d,  $J = 7$  cps, 6H; 2  $\text{>CH-CH}_3$ ), 2,09 (s, 6H; 2  $\text{-OCOCH}_3$ ), 4,99 (q,  $J = 7$  cps, 2H; 2  $\text{-O-CH<}$ ).

3-Acetoxy-pent-3-en-2-on (18). Diese Verbindung wurde ebenfalls durch präparative Gas-Chromatographie (Silicon XE-60, 140°) aus Fraktion 4 als farbloses Öl erhalten. Sie bildete sich aus 16 und/oder 17 erst auf der Kolonne, was dünnschichtchromatographisch gezeigt werden

<sup>12)</sup> Hergestellt durch Acetylierung von technischem 3-Hexin-2,5-diol (4) (34,2 g; 300 mmol) mit Acetanhydrid (100 ml) und Pyridin (100 ml). Nach Rühren über Nacht unter Argon bei Raumtemperatur wurden überschüssiges Acetanhydrid und Pyridin bei 60° im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Der in 500 ml Äther aufgenommene Rückstand wurde mit 10proz. Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und NaCl-Lösung sorgfältig gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Eindampfrückstand lieferte bei der Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne 47,5 g (80%) konstant siedendes Diacetat (Sdp. 117°/11 Torr), welches als einzige nachweisbare Verunreinigung ca. 4% 2,5-Diacetoxyhexan enthielt.



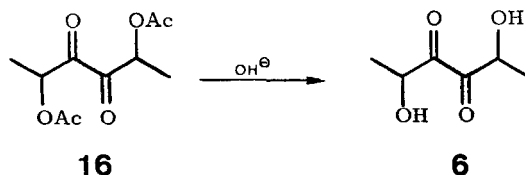
konnte (in Fraktion 4 liess sich im DC. kein **18** nachweisen). – IR.-Spektrum (Film): 1760 (s), 1715 (m), 1675 (s), 1645 (m), 1200 (s), 1035 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . – UV.-Spektrum (Äthanol): 238 (1175). – NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz): 1,88 (d,  $J = 7$  cps, 3H;  $=\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$ ), 2,29 (s, 3H;  $-\text{OCOCH}_3$  oder  $=\text{C}(\text{COCH}_3)$ ), 2,42 (s, 3H;  $=\text{C}(\text{COCH}_3)$  oder  $-\text{OCOCH}_3$ ), 6,87 (q,  $J = 7$  cps, 1H;  $=\text{C}(\text{H})$ ). – MS.:  $m/e$  127 ( $M-15$ , 21), 43 (100), 57 (6), 45 (4,5).



Aus Fraktion 4 wurde als dritte Komponente gas-chromatographisch auch 2,5-Diacetoxypentan-3-one isoliert und spektroskopisch charakterisiert. Diese Verbindung war als Verunreinigung zu ca. 4% im Ausgangsmaterial der Ozonisation vorhanden.

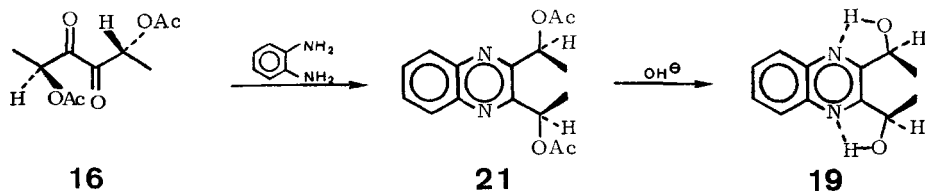
**Pyrolyse von 16.** Eine Lösung von 30 mg Diacetat **16** in 30 ml Pentan wurde unter Argon sechsmal durch ein mit Quarzscherben gefülltes, auf 210° erhitztes Quarzrohr getropft. Die GC.-Analyse des Pyrolysats zeigte die Anwesenheit von ca. 10–15% **18** neben Ausgangsmaterial. Pyrolyse bei 320° führte zu einem komplexen Gemisch, welches nicht weiter untersucht wurde.

**Alkalische Hydrolyse von 16.** 50 mg (0,218 mmol) Diacetat **16** wurden in 2 Tropfen Methanol gelöst und mit 1,5 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung 17 Std. bei Raum-



temperatur geführt. Die Lösung wurde mit NaCl gesättigt und dreimal mit Äthylacetat extrahiert. Der Eindampfrückstand (15 mg) zeigte das gleiche dünnenschichtchromatographische Verhalten und sehr ähnliche Spektraldaten wie **6**, gewonnen durch Ozonisierung von **4**.

**Bestimmung der Konfiguration von 16.** Eine Lösung von 460 mg (2,0 mmol) Diacetat **16** und 216 mg (2,0 mmol) *o*-Phenylendiamin (Fluka AG.) in 25 ml Toluol wurde 6 Std. in einer Apparatur

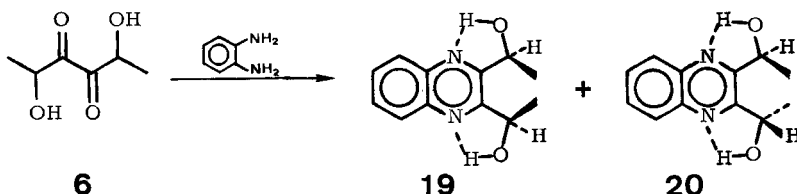


mit Wasserabscheider unter Rückfluss gekocht. Der Eindampfrückstand (620 mg), aus Äther/Pentan einmal umkristallisiert, ergab 570 mg (94%) Diacetat **21** als farblose Nadeln vom Smp. 105–107°. Zur Analyse wurde eine kleine Probe zweimal aus Äther/Pentan umkristallisiert und 5 Std. bei 70°/0,002 Torr getrocknet. Smp. 107–108°. – IR.-Spektrum (KBr): 3450 (w), 1745 (s), 1725 (s), 1490 (m), 1440 (m), 1367 (s), 1240 (s), 1080 (s), 1035 (s), 950 (m), 772 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . – UV.-Spektrum (Äthanol): 237 (37800) und 320 (7460). – NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): 1,68 (d,  $J = 6,5$ , 6H;  $2 >\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 2,03 (s, 6H;  $2 -\text{OCOCH}_3$ ), 6,21 (q,  $J = 6,5$ , 2H;  $2 -\text{O}-\text{CH}$ ), 7,81 (AA'BB'-System, 4H; arom. Protonen). – MS.:  $m/e$  302 ( $M$ , 4), 200 (100), 43 (85), 199 (54), 183 (15).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$  Ber. C 63,56 H 6,00 N 9,27% Gef. C 63,43 H 6,05 N 9,21%

200 mg (0,661 mmol) Diacetat **21** wurden mit einer Lösung von 200 mg Kaliumhydroxid in 20 ml Äthanol/Wasser (3:1) 90 Min. unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Nach dem Eindampfen der neutralgewaschenen, trockenen Ätherphase erhielt man 124 mg (86%) einheitliches (DC.) Öl, welches beim Stehen kristallisierte. Umkristallisation aus Äther/Pentan gab 96 mg (66,5%) farblose Nadeln vom Smp. 112,5–113°, welche mit der *meso*-Verbindung **19** identisch waren.

e) *Überführung von 6 in die Chinoxalin-Derivate 19 und 20.* 350 mg (2,40 mmol) durch *Craig*-Verteilung gereinigtes **6** wurden in 5 ml abs. Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 300 mg



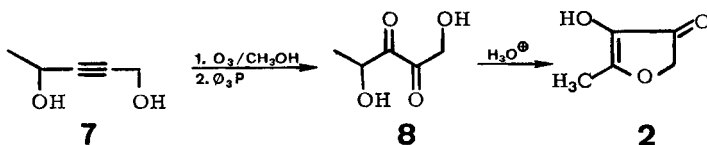
(2,78 mmol) *o*-Phenyldiamin (*Fluka AG.*) in 20 ml Toluol versetzt. Man liess in einer Apparatur mit Wasserabscheider über Nacht unter Rückfluss kochen und dampfte die Lösung ein. Aus der heissen Lösung des Rückstandes in Aceton/Petroläther kristallisierten beim Abkühlen auf 0° 120 mg **20** in gelblichen Kristallen, die aus Äther/Pentan dreimal umkristallisiert wurden: 60 mg (11,5%) farblose Kristalle, welche bei 100°/0,002 Torr leicht sublimieren. Smp. 125–125,5°. – IR.-Spektrum (KBr): 3370 (breit), 1565 (w), 1375 (m), 1360 (m), 1280 (m), 1150 (m), 1125 (m), 1105 (s), 1085 (sh), 1075 (s), 1065 (s), 1035 (m), 1015 (m), 910 (w), 900 (w), 880 (m), 765 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; ( $\text{CHCl}_3$ ): Lage und Intensität der OH-Streckschwingung (3480  $\text{cm}^{-1}$ ) ändern sich beim 10fachen Verdünnen der Lösung nicht. – UV.-Spektrum (Äthanol): 237 (30800) und 319 (7000). – NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz): 1,61 (*d*,  $J = 6,5$ , 6H; 2  $\text{>CH-CH}_3$ ), 4,45 (*d*,  $J = 8,5$ , 2H; 2  $\text{-OH}$ ), 5,24 (*dq*,  $J_1 = 8,5$ ,  $J_2 = 6,5$ , 2H; 2  $\text{-O-CH<}$ ), 7,95 (*AA'BB'*-System, 4H; arom. Protonen). Beim Verdünnen der Lösung verschiebt sich das Dublett der OH-Protonen kaum merklich, hingegen wird die Kopplung von 8,5 Hz bei Zusatz von einer Spur Trifluoressigsäure aufgehoben. – MS.: *m/e* 218 (*M*, <1), 43 (100), 42 (49), 41 (40), 200 (34).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  Ber. C 66,03 H 6,47 N 12,84% Gef. C 65,76 H 6,39 N 12,71%

Die Mutterlauge, aus welcher **20** kristallisierte, wurde eingedampft und der Rückstand (520 mg) an der 100fachen Menge Kieselgel chromatographiert. Methylenchlorid/Methanol 99:1 eluierte zuerst 30 mg kristallines **20** und dann 65 mg unreines **19**, welches durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel: Methylenchlorid/Methanol 9:1) und Umkristallisation aus Äther/Pentan 40 mg (7,7%) reines **19** in farblosen Kristallen vom Smp. 112,5–113° ergab. – IR.-Spektrum (KBr): 3400 (sh), 3230 (breit), 1565 (w), 1380 (m), 1275 (m), 1105 (sh), 1100 (s), 1090 (sh), 1035 (m), 1010 (m), 900 (s), 770 (s), 760 (sh)  $\text{cm}^{-1}$ ; ( $\text{CHCl}_3$ ): Lage und Intensität der OH-Streckschwingung (3460  $\text{cm}^{-1}$  mit Schultern bei 3550 und 3610  $\text{cm}^{-1}$ ) ändern sich beim 10fachen Verdünnen der Lösung nicht. – UV.-Spektrum (Äthanol): 237 (30100) und 319 (6600). – NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz): 1,64 (*d*,  $J = 6,5$ , 6H; 2  $\text{>CH-CH}_3$ ), 4,00 (*d*,  $J = 8$ , 2H; 2  $\text{-OH}$ ), 5,30 (*dq*,  $J_1 = 8$ ,  $J_2 = 6,5$ , 2H; 2  $\text{-O-CH<}$ ), 7,94 (*AA'BB'*-System, 4H; arom. Protonen). Bei ca. 5facher Verdünnung der Lösung verschiebt sich das Dublett der OH-Protonen um 0,1 ppm nach höherem Feld. Durch eine Spur Trifluoressigsäure wird die Kopplung von 8 Hz aufgehoben. – MS.: *m/e* 218 (*M*, <1), 200 (100), 185 (96), 157 (81), 131 (72).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  Ber. C 66,03 H 6,47 N 12,84% Gef. C 65,98 H 6,53 N 12,84%

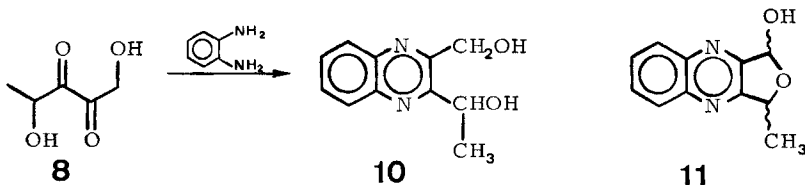
**2. Furaneol-Homologe.** – a) *4-Hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanon (2).* 20 g (200 mmol) 2-Pentin-1,4-diol (**7**) [19] wurden in 170 ml Methanol bei –15 bis –20° ozonisiert. Trotz der



langen Verweilzeit des Ozons im Reaktionsmedium (sehr feinporige Fritte, langes, schmales Reaktionsgefäß) begann sich die KI-Lösung schon kurz nach Beginn der Ozonisation braun zu färben, ein Beweis dafür, dass die Ozonolyse von **7** langsam verläuft. Nach 7 Std. wurde die Reaktion abgebrochen (Hydroperoxidgehalt 62%) und die Lösung bei  $-5^{\circ}$  innerhalb 1 Std. mit einer Lösung von 65 g (248 mmol) Triphenylphosphin in 200 ml Äther versetzt. Die über Nacht bei Raumtemperatur gerührte Lösung bläute KI-Stärke-Papier nicht mehr und wurde bei  $35^{\circ}$  im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde zweimal mit je 200 ml Wasser kräftig geschüttelt, wobei Triphenylphosphinoxid und überschüssiges Triphenylphosphin körnig ausfielen. Die wässrigen Auszüge wurden bei  $35^{\circ}$  im Vakuum eingedampft und der honigartige Rückstand (22 g), welcher unverkennbar nach Formaldehyd roch, ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt. Spektraldaten des Rohproduktes (noch leicht mit Phosphorverbindungen verunreinigt): IR.-Spektrum (Film): 3360 (s), 1720 (s), 1380 (s), 1210 (s), 1080 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR.-Spektrum (Aceton- $d_6$ ): 0,9–1,6 (b, 3H;  $-\text{CH}_3$ ), 3,4–5,0 (b, 5H;  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  und 2  $-\text{OH}$ ). – MS.:  $m/e$  114 ( $M-18$ , 1,5), 43 (100), 45 (32), 58 (24), 31 (21).

10,8 g (81,7 mmol) dieses Rohproduktes **8** wurden mit einer Lösung von 100 g Natriumacetat (wasserfrei) und 100 ml Eisessig<sup>13</sup> in 500 ml Wasser versetzt und 4 Std. unter Argon auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit überschüssigem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, mit NaCl gesättigt und mit Äther 2 Tage im *Kutscher-Steu-del*-Apparat extrahiert. Der Extrakt wurde bei  $60^{\circ}$  im Wasserstrahlvakuum eingedampft und der Rückstand (2,6 g) bei  $100-110^{\circ}/0,005$  Torr sublimiert. Das Sublimat, Smp.  $115-120^{\circ}$ , (1,12 g; 12%) wurde zweimal aus Aceton/Hexan umkristallisiert. Man erhielt 560 mg (6%) analysenreines **2** vom Smp.  $124-125^{\circ}$  (Zers.) (Lit. [3] [6]:  $126,5-127,5^{\circ}$ ). Die spektroskopischen Daten (UV., IR., NMR., MS.) unseres Produktes stimmen gut mit den Literaturangaben [6] [7] für **2** überein.

b) *Chinoxalin-Derivate 10 und 11*. Zur Charakterisierung des Zwischenproduktes **8**, welches analog zu **6** ebenfalls als Oligomeres vorliegen dürfte, wurden 1,2 g (9,1 mmol) des honigartigen Rohproduktes **8** mit 980 mg (9,1 mmol) *o*-Phenylendiamin (*Fluka AG.*) in 20 ml Toluol/Äthanol



(3:1) über Nacht unter Rückfluss gekocht (unter Argon). Der Eindampfrückstand wurde an 250 g Kieselgel mit Methylenechlorid/Methanol (99,5:0,5) chromatographiert, wobei man 50 mg (2,7%) **11** und 420 mg (23%) **10** als beinahe reine Verbindungen eluierte; beide wurden zur Analyse bei  $125^{\circ}/0,005$  Torr sublimiert.

**10**: Smp.  $109-110^{\circ}$ . – IR.-Spektrum (KBr): 3380 (breit), 1480 (m), 1460 (m), 1360 (m), 1145 (m), 1110 (m), 1070 (s), 1035 (s), 910 (m), 830 (m), 770 (s), 765 (sh)  $\text{cm}^{-1}$ . – UV.-Spektrum (Äthanol): 237 (31000), 319 (6700). – NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ , 90 MHz): 1,65 (d,  $J = 6,5$ , 3H;  $>\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 4,00 (breites s, 2H; 2  $-\text{OH}$ ), 5,06 (s, 2H;  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 5,25 (q,  $J = 6,5$ , 1H;  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 7,71–8,20 (m, 4H; aromat. Protonen). – MS.:  $m/e$  204 ( $M$ , 5), 102 (100), 129 (94), 156 (79), 186 (74).

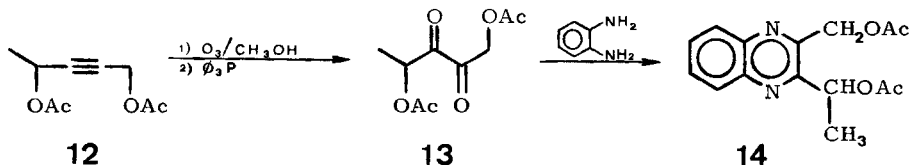
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  Ber. C 64,69 H 5,92 N 13,72% Gef. C 64,68 H 5,97 N 13,75%

**11**: Smp.  $130-132^{\circ}$  (Zers.). – IR.-Spektrum (KBr): 3205 (breit), 1500 (s), 1385 (m), 1370 (m), 1300 (m), 1120 (m), 1070 (m), 1050 (s), 1020 (s), 1015 (sh), 985 (m), 900 (m), 875 (s), 760 (s), 590 (m), 525 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – UV.-Spektrum (Äthanol): 238 (31500), 320 (6800). – NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ , 90 MHz): 1,69 (d,  $J = 6,5$ , 3H;  $>\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 4,25 (s, ca. 5H; 2  $-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ), 5,58 (q,  $J = 6,5$ , 1H;  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 6,48 (s, 1H;  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 7,75–8,26 (m, 4H; aromat. Protonen). – MS.:  $m/e$  202 ( $M$ , 67), 156 (100), 129 (98), 102 (67), 130 (56).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  Ber. C 65,33 H 4,98 N 13,86% Gef. C 65,48 H 5,02 N 13,87%

<sup>13</sup>) Wurde die Cyclisation analog wie beim Furaneol (**1**) mit 10proz. wässriger Oxalsäure durchgeführt, so erhielt man **2** mit einer Rohausbeute von nur ca. 5%.

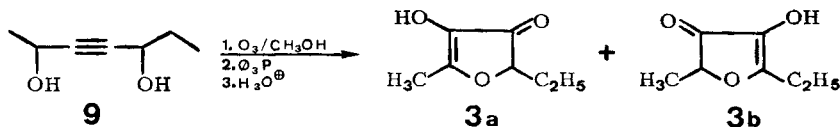
c) *Ozonisation von 1,4-Diacetoxy-2-pentin (12)*. 20,0 g (109 mmol) 1,4-Diacetoxy-2-pentin (**12**)<sup>14</sup> wurden in 130 ml Methanol bei  $-15$  bis  $-20^\circ$  ozonisiert. Nach  $2\frac{1}{2}$  Std. war ein Ozonisierungsgrad von 90% erreicht. Die Reaktion wurde abgebrochen und das Gemisch bei  $-5^\circ$  innerhalb von 2 Std. mit einer Lösung von 60 g (229 mmol) Triphenylphosphin in 200 ml Äther versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur (die KI-Stärke-Reaktion war negativ geworden) dampfte man das Lösungsmittel ab. Der Rückstand (90 g), welcher charakteristisch nach Formal-



dehyd roch, wurde mit Methylenchlorid durch 500 g Kieselgel filtriert, wobei das Dion **13** zuerst eluiert wurde. Alle Fraktionen waren jedoch noch mit Triphenylphosphinoxid verunreinigt, welches durch Destillation der vereinigten Fraktionen im Kragenkolben ( $130^\circ/0,005$  Torr) vollständig entfernt werden konnte. Man erhielt 7,8 g (33%) **13** als gelbes Öl mit über 95% Reinheit. – IR.-Spektrum (Film): 3470 (w), 3000 (w), 2950 (w), 1740 (s), 1720 (s), 1370 (m), 1240 (s), 1080 (m), 1040 (m), 890 (m)  $cm^{-1}$ . – NMR.-Spektrum ( $CCl_4$ ): 1,43 (d,  $J = 6,5$ , 3H;  $>CH-CH_3$ ), 2,02 (s, 3H;  $-OCOCH_3$ ), 2,07 (s, 3H;  $-OCOCH_3$ ), 5,00 (AB-System,  $J = 11,5$ , 2H;  $-O-CH_2-$ ), 5,37 (q,  $J = 6,5$ , 1H;  $-O-CH<$ ). – MS.:  $m/e$  216 ( $M$ , 0), 43 (100), 45 (12), 87 (7), 60 (7).

*Chinoxalin-Derivat 14*. 216 mg (1,0 mmol) Dion **13** und 108 mg (1,0 mmol) *o*-Phenyldiamin (Fluka AG.) wurden in 8 ml Äthanol/Toluol (1:1) unter Argon 4 Std. rückfließend gekocht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Methylenchlorid an 30 g Kieselgel chromatographiert. Die einheitlichen Fraktionen wurden im Kugelrohr destilliert ( $140^\circ/0,005$  Torr). Man erhielt 223 mg (77,5%) **14** als farbloses, nicht kristallisierbares Öl. – IR.-Spektrum (Film): 3460 (w), 3060 (w), 2980 (w), 2930 (w), 1750 (s), 1735 (s), 1370 (s), 1245 (s), 1065 (s), 1035 (s), 940 (m), 765 (s), 605 (m)  $cm^{-1}$ . – UV.-Spektrum (Äthanol): 238 (38700), 320 (6900). – NMR.-Spektrum ( $CDCl_3$ , 90 MHz): 1,78 (d,  $J = 6,5$ , 3H;  $>CH-CH_3$ ), 2,12 (s, 3H;  $-OCOCH_3$ ), 2,20 (s, 3H;  $-OCOCH_3$ ), 5,58 (AB-System,  $J = 13$ , 2H;  $-O-CH_2-$ ), 6,20 (q,  $J = 6,5$ , 1H;  $-O-CH<$ ), 7,70–8,21 (m, 4H; arom. Protonen). – MS.:  $m/e$  288 ( $M$ , 2,5), 43 (100), 186 (92), 185 (47), 246 (35).

d) *Homofuranol (3a + b)*. 25,6 g (200 mmol) 3-Heptin-2,5-diol (**9**) [18] in 280 ml Methanol wurden wie bei **4** beschrieben mit der berechneten Menge Ozon behandelt (Hydroperoxidgehalt



90,5%). Das Oxydationsprodukt wurde bei  $-15^\circ$  mit 48,5 g (185 mmol) Triphenylphosphin in 200 ml Äther behandelt, die Lösung im Bad von  $35^\circ$  eingedampft und der Rückstand durch Ausrühren mit Wasser extrahiert. Das Rohprodukt (24 g; 75%) wurde mit 10 g Oxalsäure-dihydrat in 100 ml Wasser 4 Std. unter Argon rückfließend gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert, worauf man 19,9 g (70% bezogen auf **9**) zähflüssiges, gas-chromatographisch einheitliches Öl erhielt, welches nicht zur Kristallisation neigte. Sdp.  $63-64^\circ/0,015$  Torr. – IR.-Spektrum ( $CHCl_3$ ): 3220 (s), 1690 (s), 1620 (s), 1445 (m), 968 (m), 925 (m)  $cm^{-1}$ . – UV.-

<sup>14</sup>) Hergestellt durch Acetylierung von 2-Pentin-1,4-diol [19] mit Acetanhydrid und Pyridin bei Raumtemperatur. Die Verbindung **12** wurde nach Destillation über eine Drehbandkolonne (Normag, 100 cm) in 85proz. Ausbeute mit einer Reinheit von 98% gewonnen. Sdp.  $117-118^\circ/10$  Torr. – IR.-Spektrum (Film): 1745 (s), 1450 (m), 1375 (m), 1240 (s), 1170 (m), 1025 (s), 965 (m), 945 (m), 850 (m), 605 (m)  $cm^{-1}$ . – NMR.-Spektrum ( $CCl_4$ ): 1,43 (d,  $J = 6,5$ , 3H;  $>CH-CH_3$ ), 1,98 und 2,00 (zwei s, 6H; 2  $-OCOCH_3$ ), 4,58 (d,  $J = 1,5$ , 2H;  $-O-CH_2-$ ), 5,36 (tq,  $J_1 = 1,5$ ,  $J_2 = 6,5$ , 1H;  $-O-CH<$ ). – MS.:  $m/e$  184 ( $M$ , 0), 43 (100), 82 (33), 100 (26), 65 (12).

Spektrum (Äthanol): 293 (7440). – NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): Überlagerung der Signale von **3a**+**b** (Verhältnis ca. 2:1); **3a**: 0,97 (t,  $J = 7$ , 3H;  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1,53–2,10 (m, 2H;  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 2,23 (d,  $J = \text{ca. } 1$ , 3H;  $=\text{CH}_3$ ), 4,32 (tg,  $J_1 = 5,5$ ,  $J_2 = \text{ca. } 1$ , 1H;  $-\text{O}-\text{CH}<$ ), 7,10 (breites s, 1H;  $-\text{OH}$ ); **3b**: 1,25 (t,  $J = 7,5$ , 3H;  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1,42 (d,  $J = 7$ , 3H;  $>\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 2,62 (q,  $J = 7,5$ , 2H;  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4,43 (q,  $J = 7$ , 1H;  $-\text{O}-\text{CH}<$ ), 7,10 (breites s, 1H;  $-\text{OH}$ ). – MS.:  $m/e$  142 (M, 66), 43 (100), 57 (97), 71 (42), 99 (18).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. O. Rodin, C. M. Himel, R. M. Silverstein, R. W. Leeper & W. A. Gortner, *J. Food Sci.* **30**, 280 (1965).
- [2] G. Ohloff, *Fortschr. chem. Forsch.* **12**, 185 (1969), s. S. 219 und dort zit. Ref.
- [3] C. H. T. Tonsbeek, A. J. Plancken & T. v.d. Weerdhof, *J. agric. Food Chemistry* **16**, 1016 (1968).
- [4] J. E. Hodge, B. E. Fisher & E. C. Nelson, *Amer. Assoc. Brewing Chemists Proc.* **1963**, 84.
- [5] F. D. Mills, B. G. Baker & J. E. Hodge, *J. agric. Food Chemistry* **17**, 723 (1969); P. E. Shaw, J. H. Tatum & R. E. Berry, *ibid.* **17**, 907 (1969); T. Severin & W. Seilmeier, *Z. Lebensm. Unters. und Forsch.* **134**, 230 (1967).
- [6] H. G. Peer, G. A. M. Van den Ouweland & C. N. de Groot, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **87**, 1011 (1968).
- [7] H. G. Peer & G. A. M. Van den Ouweland, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **87**, 1017 (1968).
- [8] K. Heyns, R. Stute & H. Paulsen, *Carbohydrate Res.* **2**, 132 (1966).
- [9] J. E. Hodge, «Chemistry and Physiology of Flavors», p. 465, H. W. Schultz, E. A. Day, L. M. Libbey, Avi Publishing Co., Westport, Conn., 1967; R. M. Silverstein, *ibid.*, p. 450; I. S. Fagerston, *J. agric. Food Chemistry* **17**, 747 (1969).
- [10] G. Ohloff, SOS/70 Proceedings 3rd International Congress of Food Science and Technology, Washington, D. C., Aug. 9–14, 1970, p. 368.
- [11] A. O. Pittet, P. Rittersbacher & R. Muralidhara, *J. agric. Food Chemistry* **18**, 929 (1970).
- [12] A. Hofmann & C. H. Eugster, *Helv.* **49**, 53 (1966).
- [13] G. Ohloff, in *J. LeMagnen*, «Sens Chimiques et Alimentation», Edition de l'Association Naturalia et Biologia, im Druck; Publikation nach Vortrag gehalten am VIIe Symposium Méditerranéen sur l'Odorat: «Sens Chimiques et Nutrition», Cannes 27–29 mai 1972.
- [14] B. Willhalm, M. Stoll & A. F. Thomas, *Chemistry & Ind.* **1965**, 1629; D. W. Henry & R. M. Silverstein, *J. org. Chemistry* **31**, 2391 (1966).
- [15] G. Büchi, E. Demole & A. F. Thomas, *J. org. Chemistry* **38**, 123 (1973).
- [16] R. Criegee & M. Lederer, *Liebigs Ann. Chem.* **583**, 29 (1953).
- [17] L. Horner & W. Jurgeleit, *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 138 (1955).
- [18] Firmenich SA, Niederl. Patentanmeldung 6808452 (1968); DOS 1768649 (1972).
- [19] W. Reppe et al., *Liebigs Ann. Chem.* **596**, 1 (1955), s. S. 35.
- [20] K. H. Schultze-Elte, B. L. Müller & G. Ohloff, *Helv.* **54**, 1899 (1971), sowie dort zit. Ref.
- [21] J. N. Brown, R. M. Jessevein, J. H. Stocker & L. M. Trefonas, *J. org. Chemistry* **37**, 3712 (1972).
- [22] Unveröffentlichte Beobachtung.
- [23] J. Solms, *Chimia* **21**, 169 (1967); Dechema-Monographie **70**, 337 (1972), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., s. dort weitere Lit., A. A. Schleppnik & M. L. Oftedahl, US-Pat. 3455960 (1969).
- [24] H. J. Sanders, *Chem. Eng. News* **44** (43), 108 (1966).
- [25] Firmenich SA, Schweiz. Patent 474500 (1969).