

Die Substanz zeigte die Blaufärbung beim Erhitzen mit Ameisensäure und enthielt beim Erhitzen mit Lauge abspalgbares Halogen.

268.2 mg Subst. Ber. (f. 2 Äquivv.) 7.01 ccm 0.5*n* NaOH; 35.05 ccm 0.1*n* AgNO₃
Gef. 0.62 ccm 0.5*n* NaOH; 3.12 ccm 0.1*n* AgNO₃

Nach präparativ durchgeführtem Erhitzen mit Lauge wurde hingegen wieder eine Substanz erhalten, die weder beim Erhitzen mit Ameisensäure eine Blaufärbung zeigte noch mit Lauge abspalgbares Halogen enthielt.

C₈H₁₀Cl₂ (153.0) Ber. C 47.06 H 6.59 Cl 46.35 Gef. C 47.39 H 6.48 Cl 46.28

cis-1.2-Dichlor-cyclohexan

In einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer versehenen Kolben wurden 20.1 g 2-Chlor-cyclohexanol-(1)⁹) mit 12.0 g frisch destilliertem, trockenem Pyridin gemischt. Hierzu ließ man unter Außenkühlung mit Eis 18.0 g Thionylchlorid langsam zutropfen. Nach beendeter Zugabe wurde die Außenkühlung entfernt und noch bei Zimmertemperatur weiter gerührt. Pyridin-hydrochlorid wurde durch Waschen mit Wasser entfernt, Äther zugefügt und unverbrauchtes Thionylchlorid durch Schütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entfernt. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde i. Vak. eingedunstet und der Rückstand über eine Widmer-Kolonne fraktioniert. Sdp.₁₇ 88°, n_D^{20} 1.4965, d_{20} 1.2018. Ausb. 9.6 g (42% d.Th.).

C₈H₁₀Cl₂ (153.0) Ber. C 47.06 H 6.59 Cl 46.35 Gef. C 47.22 H 6.72 Cl 45.63

232.1 mg Subst. wurden 20 Stdn. mit 0.5*n* NaOH erhitzt. Ber. (f. 2 Äquivv.) 6.06 ccm 0.5*n* NaOH; 30.30 ccm 0.1*n* AgNO₃. Gef. 2.93 ccm 0.5*n* NaOH; 14.71 ccm 0.1*n* AgNO₃.

Die Substanz gibt, mit wasserfreier Ameisensäure erhitzt, keine Blaufärbung, während dies bei dem über die Widmer-Kolonne abgetrennten Vorlauf der Fall ist.

Gleiche Ergebnisse wurden bei einem nach der Vorschrift von B. Carroll u.a.³) gewonnenen Produkt erhalten, wobei aus 26.8 g 2-Chlor-cyclohexanol-(1)⁹) 10.2 g (34% d.Th.) einer Substanz mit folgenden Eigenschaften erhalten wurden: Sdp.₂₂ 93.5°, n_D^{20} 1.4963, d_{20} 1.2018.

C₈H₁₀Cl₂ (153.0) Ber. C 47.06 H 6.59 Cl 46.35 Gef. C 47.02 H 6.67 Cl 46.40

206.1 mg Subst. Ber. (f. 2 Äquivv.) 5.38 ccm 0.5*n* NaOH; 26.90 ccm 0.1*n* AgNO₃
Gef. 2.67 ccm 0.5*n* NaOH; 13.10 ccm 0.1*n* AgNO₃

Mit wasserfreier Ameisensäure erhitzt, verfärbte sich die Substanz nicht, während dies bei dem über die Widmer-Kolonne abgetrennten Vorlauf der Fall war.

55. Ferdinand Bohlmann, Heinz-Jürgen Mannhardt und Heinz-Günther Viehe: Polyacetylenverbindungen, VII. Mitteil.¹⁾: Synthese des Polyinketons aus *Artemisia vulgaris*

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 3. Dezember 1954)

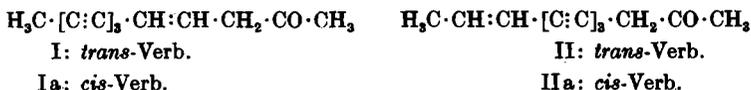
Zur Aufklärung der Konstitution des Ketons, das K. Stavholt und N. A. Sörensen²⁾ aus *Artemisia vulgaris* isolierten, wurden eine Reihe von Triin-en-Verbindungen dargestellt. Durch Vergleich mit dem natürlichen Keton konnte gezeigt werden, daß dieses mit dem synthetisch aufgebauten Tetradecatriin-(2.4.6)-en-(8)-on-(12) identisch ist.

Vor einiger Zeit haben K. Stavholt und N. A. Sörensen²⁾ aus den Wurzeln des gewöhnlichen Beifuß neben dem Dehydromatricariaester^{2, 3)} eine kleine Menge eines Ketons isoliert, das ein UV-Spektrum aufwies, wie es für

¹⁾ VI. Mitteil.: F. Bohlmann u. K. Kieslich, Chem. Ber. 87, 1363 [1954].

²⁾ Acta chem. scand. 4, 1567 [1950]. ³⁾ Acta chem. scand. 4, 850 [1950]; 8, 26 [1954].

Triin-ene charakteristisch ist⁴⁾. Die C,H-Werte stimmen etwa auf die Formel $C_{12}H_{10}O$. Es war daher naheliegend, für die Struktur dieses Ketons eine der folgenden Möglichkeiten in Betracht zu ziehen⁴⁾:

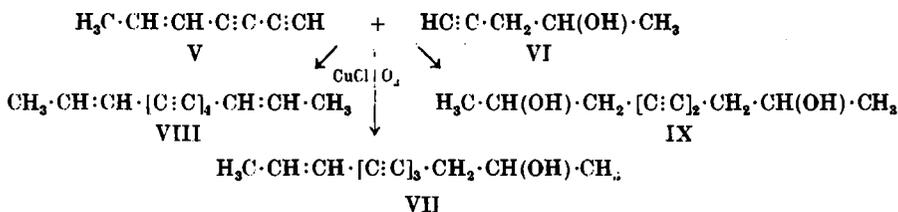


Um zwischen diesen Möglichkeiten entscheiden zu können, wurde versucht, die Verbindungen synthetisch aufzubauen. Die *trans*-Verbindungen I und II sollten aus den kürzlich dargestellten Säuren III und IV⁴⁾ darstellbar sein.



Es zeigte sich jedoch, daß sowohl mit Lithiummethyl als auch bei der Umsetzung der Säurechloride von III und IV mit Cadmiumdimethyl nicht die gewünschten Ketone erhalten wurden. Wie schon in der V. Mitteil.⁴⁾ gezeigt wurde, sind Verbindungen dieses Typs sehr alkaliempfindlich. Es wurde daher ein anderer Weg beschritten. Zunächst wurden die den Ketonen II bzw. IIa entsprechenden Alkohole VII und XI dargestellt.

Der Alkohol VII konnte durch gemischte oxydative Dimerisierung von Propenyl-diacetylen (V)⁴⁾ mit Pentin-(1)-ol-(4) (VI) erhalten werden:



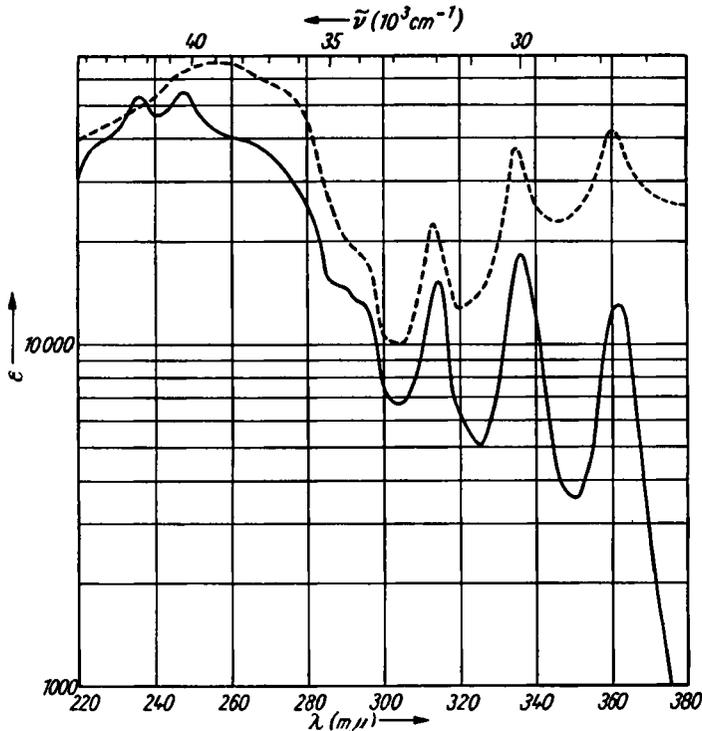
Der Alkohol VII wurde aus dem Reaktionsgemisch durch Chromatographie oder durch Verteilen zwischen Petroläther und wäßrigem Methanol verschiedener Konzentration isoliert. Er weist das für Triin-ene charakteristische Spektrum auf und kristallisiert in farblosen Nadeln, die einen β -Anthrachinon-carbonsäureester geben. Dieser Ester ist sehr lichtempfindlich, in wenigen Sekunden färbt er sich dunkelblau, eine Erscheinung, die sonst nur bei Tetraacetylen-Verbindungen beobachtet wird. Der außerdem entstehende Kohlenwasserstoff VIII ist schon früher beschrieben worden^{4, 5)}.

Die entsprechende *cis*-Verbindung XI wurde durch Umsetzung von *cis*-Penten-(2)-in-(4)⁶⁾ mit Heptadiin-(1.3)-ol-(6) (X) dargestellt. Der Alkohol X wurde in mäßiger Ausbeute durch Umsetzung von Diacetylen-mononatrium mit Propylenoxyd erhalten; als Hauptprodukt entstand das Diol IX:

⁴⁾ F. Bohlmann u. H. G. Viehe, Chem. Ber. 87, 712 [1954].

⁵⁾ E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Armitage, C. L. Cook u. N. Entwistle, Nature [London] 168, 900 [1951].

⁶⁾ J. I. H. Allan u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1953, 3314.



Abbild. 1. UV-Spektren des Ketons XIII (in Petroläther) — und seines 2.4-Dinitro-phenylhydrazons (in Methanol) - - - -

Auf Grund des IR-Spektrums⁷⁾ konnte mit einiger Sicherheit auf eine *trans*-Verbindung geschlossen werden. Nach den Erfahrungen, die bei den Versuchen zur Synthese des Ketons II gemacht worden waren, war es nicht sehr wahrscheinlich, daß die Strukturen XVI oder XVII in Frage kamen, da derartige Verbindungen ein ähnliches Spektrum wie XII haben sollten (natürlich entsprechend kurzwelliger).

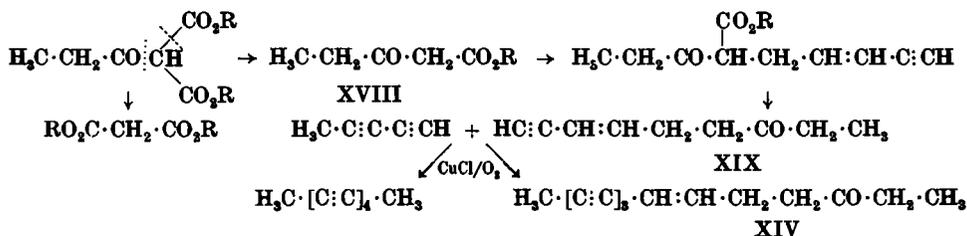
Daher wurde zunächst die Synthese der Ketone XIV und XV in Angriff genommen. Zu diesem Zweck wurden die Acetylen-ketone XIX und XX benötigt. Als Ausgangsprodukt wurde zuerst Propionylessigester (XVIII) benutzt.

Beim Studium der Literatur schien es, daß dieser nicht sehr gut zugängliche Ester am besten aus Propionyl-malonester durch eine Spaltung mit Sulfosäuren zu erhalten wäre⁸⁾. Eine genaue Untersuchung ergab jedoch, daß man ein Gemisch von Malonester und Propionylessigester erhält, in dem der letztere nur zu 10% enthalten ist. Die Reaktion führt also bevorzugt zur Abspaltung des Propionylrestes. Diese Methode ist offenbar erst bei höheren Acylresten brauchbar. Die Abtrennung des Ketoesters gelingt mit Hydrogensulfid.

Natrium-propionylessigester wurde nun mit Penten-(2)-in-(4)-bromid-(1)⁴⁾ umgesetzt, anschließend alkalisch verseift und durch Destillation zum Keton XIX

⁸⁾ B. Riegel u. W. M. Lilienfeld, J. Amer. chem. Soc. 67, 1273 [1945].

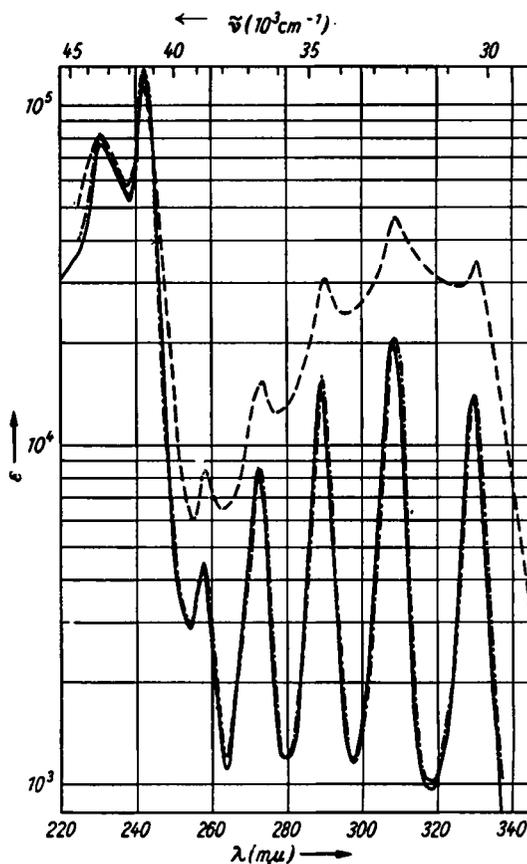
decarboxyliert. Das Keton wurde durch Silbersalz und 2,4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert. Durch Umsetzung von Methylidiacetylen in Gegenwart von



Kupfer(I)-chlorid und Sauerstoff wurde ein Gemisch von drei Verbindungen erhalten, aus dem das Keton XIV durch Chromatographie abgetrennt werden konnte.

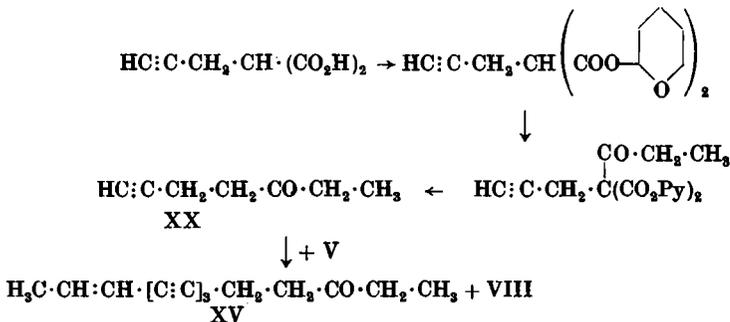
Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther wurden farblose Nadeln vom Schmp. 57.5° erhalten, während N. A. Sörensen und Mitarbb.?) 56.5–57° erreichten. Das UV-Spektrum ist praktisch identisch mit dem des natürlichen Ketons²⁾ (vergl. Abbild. 2). Mit Phenylhydrazin-carbonsäure wurde das beschriebene Derivat²⁾ erhalten, das keinen scharfen Schmp. zeigt und sich je nach Erhitzungsgeschwindigkeit zwischen 170 und 200° zersetzt. Das typische UV-Spektrum ist praktisch identisch mit dem angegebenen²⁾ (Abbild. 2).

Während bei dem Keton außerordentlich scharfe Maxima zu sehen sind, hat das Spektrum des Derivats nicht eine solch ausgeprägte Feinstruktur. Es überlagern sich hier die Absorption des Triin-en-Systems mit der des Hydrazons. Subtrahiert man die Absorption des Ketons von der des Derivats, so erhält man eine Kurve mit einem Maximum bei 317 mμ. Etwa das gleiche Spektrum zeigt das Derivat des Cyclohexanons.

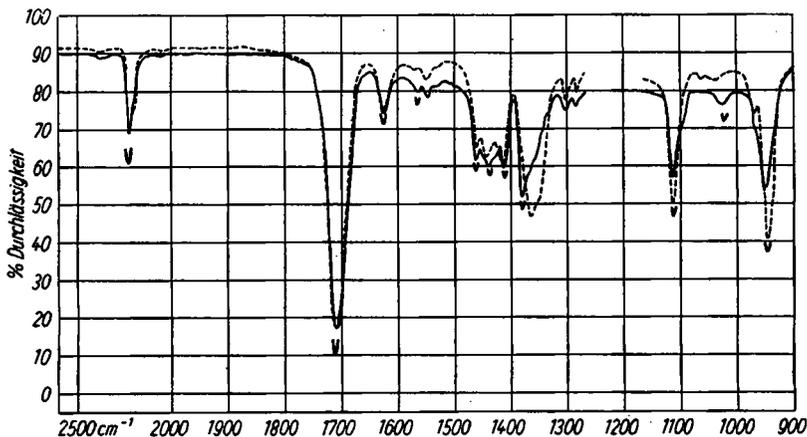


Abbild. 2. UV-Spektren von Keton XIV — (in Petroläther), seines Phenylhydrazin-carbonsäure-Derivates - - - - (in Methanol) und von Keton XV - · - · - (in Petroläther)

Da der Propionyllessigester nur relativ schlecht zugänglich ist, wurde das Keton XX auf folgendem Wege dargestellt:



Propargylmalonsäure wurde mit Dihydropyran umgesetzt⁹⁾ und als Natriumverbindung mit Propionylchlorid zur Reaktion gebracht. Nach Verseifung und Decarboxylierung wurde das Keton XX in 60-proz. Gesamtausbeute erhalten. Die Umsetzung mit Propenyl-diacetylen (V) ergab neben dem Kohlenwasserstoff VIII das Keton XV vom Schmp. 64^o, dessen UV-Spektrum mit dem von XIV praktisch identisch ist (Abbild. 2); das gleiche gilt für die Spektren der Derivate mit Phenylhydrazin-carbonsäure. Der Misch-Schmp. der beiden Ketone XIV und XV gab keine eindeutige Erniedrigung, so daß von einem Misch-Schmp. mit dem natürlichen Keton ebenfalls keine endgültige Klärung zu erwarten war. Es wurden daher die IR-Spektren zur Entscheidung herangezogen¹⁰⁾. Wie aus Abbild. 3 zu entnehmen ist, stimmt das Spektrum



Abbild. 3. IR-Spektren von Keton XIV ——— und Keton XV - - - - - in Chloroform. v = Maxima des natürlichen Ketons

⁹⁾ R. E. Bowman u. W. D. Fordham, J. chem. Soc. [London] 1952, 3945.

¹⁰⁾ Die IR-Spektren wurden von Hrn. Prof. Dr. H. Luther, Chem.-Techn. Institut der Technischen Hochschule Braunschweig, gemessen und ausgewertet, wofür wir nochmals unsern Dank aussprechen möchten. Das Spektrum des natürlichen Ketons wurde uns freundlicherweise von Hrn. Prof. Dr. N. A. Sörensen zur Verfügung gestellt.

des Ketons XIV mit dem des natürlichen überein, während das Spektrum des Ketons XV sich an einigen Stellen etwas von dem des Ketons XIV unterscheidet. Vor allem tritt der Unterschied bei der CH_3 -Bande bei 1367 bzw. 1378 cm^{-1} , bedingt durch die verschiedenen Nachbarbindungen ($\text{C}=\text{C}$ bzw. $\text{C}=\text{C}$), in Erscheinung. Schließlich ergaben die Aufnahmen der Röntgendiagramme vom natürlichen und synthetischen Keton, die in Trondheim durchgeführt wurden, eine völlige Übereinstimmung.

Somit dürfte dem Polyin-keton aus *Artemisia vulgaris* die Konstitution XIV zukommen, wodurch die Mannigfaltigkeit der aus der Familie der Compositen isolierten und in ihrer Konstitution aufgeklärten Verbindungen um eine weitere ganz andersartige Substanz vermehrt wird.

Hrn. Prof. Dr. N. A. Sörensen, Trondheim, Norwegen, möchten wir auch an dieser Stelle vielmals für seine entgegenkommende Hilfe bei der Klärung vieler Probleme danken.

Hrn. Direktor Prof. Dr. W. Reppe, Badische Anilin & Sodafabrik, Ludwigshafen, und Hrn. Dr. W. Franke, Chemische Werke Hüls, danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit mit Chemikalien. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fond der Chemie, sei für die materielle Förderung dieser Untersuchungen ergebenst gedankt.

Beschreibung der Versuche¹¹⁾

Alle Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer Modell DU gemessen. Wenn nicht anders angegeben, wurde Methanol als Lösungsmittel benutzt.

trans-Dodecatriin-(4.6.8)-en-(10)-ol-(2) (VII): 8 g Heptadiin-(1.3)-en-(5) (V)⁴⁾ und 9 g Pentin-(1)-ol-(4) (VI)¹²⁾ in 250 ccm Methanol wurden zu einer Lösung von 20 g Kupfer(I)-chlorid, 60 g Ammoniumchlorid und 2.5 ccm Salzsäure in 250 ccm Wasser gegeben und mit Sauerstoff 5 Stdn. geschüttelt. Anschließend wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde in wenig Benzol gelöst und an saurem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt. Stufe II) chromatographiert. Mit Petroläther wurde der gebildete Kohlenwasserstoff VIII⁴⁾, anschließend mit Benzol-Petroläther (2:3) der Alkohol VII eluiert. Die Lösung des Alkohols wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert; Schmp. 56°; Ausb. 2.4 g (13% d. Th.).

$\lambda_{\text{max}} = 231, 242, 257.5, 273, 290, 308.5, 329.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 71000, 110000, 3000, 6600, 12300, 16100, 10900$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (172.2) Ber. C 83.73 H 7.03 Gef. C 83.41 H 7.14

Eine andere Methode zur Aufarbeitung der Kupplungslösung war folgende: Der Rückstand des Ätherauszuges wurde in Benzol-Petroläther (1:4) aufgenommen, durch Ausschütteln mit 50-proz. Methanol wurde das mitentstandene Diol IX abgetrennt und dann mit 75-proz. Methanol der Alkohol VII isoliert, der wie oben weiter gereinigt wurde.

β -Anthrachinon-carbonsäureester des Alkohols VII: 250 mg VII wurden in 2 ccm Benzol und $\frac{1}{2}$ ccm Pyridin gelöst, eine Lösung von 300 mg β -Anthrachinon-carbonsäurechlorid in 5 ccm Benzol zugegeben und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man ein teilweise kristallisierendes Produkt, das durch Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther gereinigt wurde. Die farblosen Kristalle färben sich im Licht schnell blau. Schmp. unscharf 122–123° (Zers.) (auf dem Kofler-Block bestimmt).

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (406.4) Ber. C 79.79 H 4.47 Gef. C 79.10 H 4.60

¹¹⁾ Die Analysen wurden von Dr.-Ing. A. Schoeller, Kronach, ausgeführt.

¹²⁾ O. Kreimeier, Amer. Pat. 2106180–82; C. 1938 I, 4108.

Heptadiin-(1.3)-ol-(6) (X): Zu einer Natriumamid-Suspension (aus 23 g Natrium) in 1 l flüss. Ammoniak wurden unter Rühren 50 g Diacetylen in 400 ccm Äther und anschließend 58 g Propylenoxyd zuge tropft. Nach 22 Stdn. wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt und der Ammoniak verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser und Äther aufgenommen. Die wäßr. Phase wurde ausgeäthert und die vereinigten Ätherlösungen neutral gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert. Sdp.₁₂ 70–90° (Badtemp.), Ausb. 5 g (4.6% d.Th.). Das Carbinol gab ein gelbes Silbersalz. Als Hauptprodukt wurde das Diol IX vom Sdp._{0.02} 95–105° (Badtemp.) erhalten.

$\lambda_{\max} = 228, 239, 253 \mu$.

cis-Dodecatriin-(4.6.8)-en-(10)-ol-(2) (XI): 4.1 g Heptadiin-(1.3)-ol-(6) (X) und 2.5 g *cis*-Penten-(2)-in-(4)* wurden, in 140 ccm Methanol gelöst, zu einer Lösung von 12 g Kupfer(I)-chlorid, 36 g Ammoniumchlorid und 1.5 ccm Salzsäure in 180 ccm Wasser gegeben und 5 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie beim *trans*-Alkohol VII beschrieben, durch Verteilung in Methanollösungen verschiedener Konzentration. Der *cis*-Alkohol konnte nicht kristallin erhalten werden. Er wurde als schwach gelbliches, zähes Öl erhalten.

$\lambda_{\max} = 231, 242.2, 257.5, 273.5, 290, 309, 330.5 \mu$ ($\epsilon = 67400, 105000, 3400, 6800, 11200, 14800, 10500$).

Als Nebenprodukt wurde das Diol XII erhalten. Weiße Kristalle vom Schmp. 88°.

$\lambda_{\max} = 227.5, 239, 273, 290, 309, 330, 344, 355, 360 \mu$ ($\epsilon = 156000, 246000, 475, 650, 890, 610, 170, 172, 176$).

β -Anthrachinon-carbonsäureester von XI: Die Veresterung wurde wie bei VII durchgeführt. Aus Aceton-Petroläther wurden Kristalle erhalten, die bei 121° unter Zersetzung schmolzen. Der Misch-Schmp. mit der *trans*-Verbindung auf der Koflerbank ergab eine kleine aber eindeutige Erniedrigung.

4-Methyl-tetradecadien-(4.12)-triin-(6.8.10)-on-(2) (XIII): 1 g Triin-en-alkohol VII wurde in 50 ccm Benzol gelöst und mit 1.5 g *tert*-Aluminium-butylat und 5 ccm Aceton 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert, neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Petroläther-Benzol (2:1) an saurem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt. Stufe II) chromatographiert. Mit Petroläther wurde eine gelbe Zone eluiert, die nicht weiter untersucht wurde. Mit Benzolzusatz folgte dann eine weitere Zone, aus der nach Verdampfen des Lösungsmittels und anschließender Behandlung mit Aktivkohle in Petrolätherlösung bei –50° fast farblose Kristalle erhalten wurden. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther bei –50° konnten Kristalle vom Schmp. 38.5° erhalten werden. Ausb. 180 mg (18% d.Th.).

$\lambda_{\max} = 236, 247.5, (267) (290) (295) 314, 336, 362 \mu$ ($\epsilon = 53500, 55500, 39500, 15000, 13000, 15000, 18000, 13000$).

$C_{15}H_{14}O$ (210.3) Ber. C 85.68 H 6.71 Gef. C 85.84 H 6.90

Dinitrophenylhydrazon: 50 mg des Ketons gaben mit einer Lösung von Dinitrophenylhydrazin in Phosphorsäure sofort eine Fällung. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol zeigten die orangen Nadeln einen Zersetzungspunkt bei 202°.

$\lambda_{\max} = 256, 295, 313, 335, 361 \mu$ ($\epsilon = 67000, 18000, 23000, 37500, 42000$).

$C_{21}H_{18}O_4N_4$ (390.4) Ber. C 64.61 H 4.65 Gef. C 64.70 H 4.63

Heptin-(1)-on-(5) (XX): Zu einer Lösung von 6.3 g Dihydropyran in 25 ccm Benzol, das einen Tropfen konz. Schwefelsäure enthielt, wurden unter Kühlung 3.5 g Propargylmalonsäure¹³⁾ gegeben. Nachdem sich die Säure gelöst hatte, wurde noch 1/2 Stde. stehengelassen und anschließend einige Zeit mit Kaliumhydroxyd geschüttelt. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Benzol gelöst und unter Rühren zu einer Suspension von 0.97 g Natriumamid in 50 ccm Benzol getropft. Nach voll-

¹³⁾ K. Schulte u. K. Reiss, Chem. Ber. 87, 964 [1954].

ständiger Lösung des Amids wurde gelöstes Ammoniak mit Stickstoff ausgetrieben und mit 2.3 g Propionylchlorid in 25 ccm Benzol versetzt. Es wurde 3 Stdn. bei 30° gerührt und dann mit 2.5 ccm Essigsäure bis zur Beendigung der Gasentwicklung gekocht. Nach dem Erkalten wurde neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 57–60°; Ausb. 1.6 g (60% d.Th.). Die Verbindung gab ein Silbersalz.

Dinitrophenylhydrazon: 0.1 ccm Keton wurden in 3 ccm Methanol mit 3 ccm einer 5-proz. Lösung von Dinitrophenylhydrazin in Phosphorsäure versetzt. Die ausgefallenen gelben Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 128°.

$C_{13}H_{14}O_4N_4$ (290.3) Ber. C 53.78 H 4.86 Gef. C 52.95 H 4.93

Tetradecatriin-(4.6.8)-en-(2)-on-(12) (XV): 1 g Heptadiin-(1.3)-en-(5)⁴) (V) und 0.9 g Heptin-(1)-on-(5) (XX) wurden in 100 ccm Methanol mit 8 g Kupfer(I)-chlorid und 24 g Ammoniumchlorid in 100 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure 3 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther isoliert und der Eindampfrückstand, in wenig Petroläther/Benzol gelöst, an Aluminiumoxyd (Woelm, neutral, Akt. Stufe II) chromatographiert. Nachdem der Kohlenwasserstoff VIII mit Petroläther eluiert worden war, wurde das Keton mit Benzol/Petroläther (1:4) eluiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde in Petroläther gelöst, mit Aktivkohle behandelt und nach Einengen auf 5 ccm zur Kristallisation bei -10° stehengelassen. Die farblosen Kristalle (Nadeln) wurden mehrfach aus Petroläther umkristallisiert; Schmp. 64°; Ausb. 112 mg (7% d.Th.); λ_{\max} = 230.5, 242.2, 258, 273, 289.5, 308.5, 330 m μ (ϵ = 81300, 127500, 4500, 8800, 16000, 20500, 20500, 14100) (in Petroläther Sdp. 40–60°).

Zur Analyse wurde noch einmal i. Hochvak. bei 0.0003 Torr sublimiert (Badtemp. 60–70°).

$C_{14}H_{14}O$ (198.2) Ber. C 84.80 H 7.13 Gef. C 84.63 H 7.10

p-Carboxy-phenylhydrazon: 20 mg Phenylhydrazin-carbonsäure wurden in 2 ccm Methanol gelöst und nach Zusatz von 1 ccm Wasser mit 20 mg des Ketons in 1 ccm Methanol einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde einige Stunden bei -10° stehengelassen. Die aus Methanol umkristallisierte Substanz zeigte keinen klaren Schmp.; auf der Kofler-Bank zersetzt sie sich je nach Erhitzungsgeschwindigkeit ab 170°.

λ_{\max} = 231, 242, 258.5, 274, 290, 309.5, 330.5 m μ (ϵ = 70000, 104000, 5600, 13300, 28900, 47000, 25200).

$C_{21}H_{30}O_6N_2$ (332.4) Ber. C 75.88 H 6.07 Gef. C 75.87 H 6.29

Nonen-(6)-in-(8)-on-(3) (XIX): Zu einer Äthylatlösung aus 0.5 g Natrium in 20 ccm absol. Alkohol wurden 3 g Propionylessigsäure-äthylester⁸) gegeben. Nach Kühlung auf 0° wurde unter Rühren mit 3 g Penten-(2)-in-(4)-bromid-(1)⁴) in 10 ccm Äther versetzt. Man ließ 22 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, neutralisierte mit Essigsäure und isolierte mit Äther. Der Eindampfrückstand wurde im Kugelrohr destilliert. Sdp._{0.005} 95–100° (Badtemp.); Ausb. 3.45 g. Das Destillat wurde durch 5stdg. Rühren mit einer Lösung von 1.7 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Methanol und 30 ccm Wasser verseift. Nach Isolierung mit Äther wurde unter gleichzeitiger Decarboxylierung destilliert. Sdp.₁₈ 90–110° (Badtemp.); Ausb. 1.75 g; λ_{\max} = 224 m μ (ϵ = 13600).

Dinitrophenylhydrazon: 0.5 g Keton wurden mit 1 g Dinitrophenylhydrazin in 50 ccm Alkohol und 0.5 ccm Salzsäure 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden gelbe Kristalle vom Schmp. 121–122° erhalten, die mit ammoniakalischer Silbernitratlösung sofort ein Silbersalz ergaben.

$C_{13}H_{16}O_4N_4$ (316.3) Ber. C 56.95 H 5.10 Gef. C 56.70 H 5.02

Tetradecatriin-(2.4.6)-en-(8)-on-(12) (XIV): 1 g Nonen-in-on (XIX) und 0.7 g Methyl-diäcetylen⁴) in 50 ccm Methanol wurden mit 10 g Kupfer(I)-chlorid und 30 g Ammoniumchlorid in 50 ccm Wasser und 0.5 ccm Salzsäure und Sauerstoff 2 Stdn. geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen. Der Eindampfrückstand wurde mit wenig Methanol extrahiert, wobei die Hauptmenge des Dimethyl-tetra-

