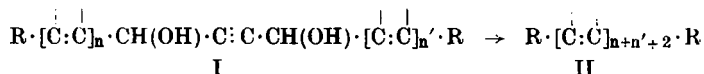


193. Ferdinand Bohlmann und Heinz-Jürgen Mannhardt: Konstitution und Lichtabsorption, VIII. Mitteil.¹⁾: Darstellung und Lichtabsorption von Dimethyl-polyenen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 20. Februar 1956)

Es werden Synthesen von Dimethyl-polyenen mit 8, 9 und 10 konjugierten Doppelbindungen beschrieben. Die spektralen Verhältnisse werden diskutiert.

Vor kurzem berichteten P. Nayler und M. C. Whiting²⁾ über eine neue, interessante Methode zur Darstellung von Polyenen. Ausgehend von Acetylendiolen der allgemeinen Formel I lassen sich durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid die entsprechenden Polyene mit zwei weiteren Doppelbindungen darstellen:



Nach dieser Methode konnten die niederen Glieder der Dimethyl-polyene in einfacher Weise rein dargestellt werden²⁾. Auch für die Synthese des Lycopins ist dieses Verfahren anwendbar³⁾. P. Nayler und M. C. Whiting²⁾ haben versucht, auch die höheren Glieder der Dimethyl-polyene auf diese Weise darzustellen, um die spektralen Gesetzmäßigkeiten an solchen einfachen Polyenen studieren zu können. Die Verbindungen mit mehr als 6 konjugierten Doppelbindungen ließen sich nicht mehr rein isolieren, es mußten daher durch Chromatographie gereinigte Lösungen für die spektralen Untersuchungen verwendet werden. Es ergab sich dabei die sehr überraschende Gesetzmäßigkeit, daß ab einer Zahl von 8 konjugierten Doppelbindungen die Verschiebung durch eine weitere C=C-Bindung nur noch sehr gering ist. In Abbild. 3 sind aus Kurve 1 die Quadrate der langwelligsten Maxima zu entnehmen. Die Kurve zeigt ab 8 C=C-Bindungen einen deutlichen Wendepunkt. Derartige Beobachtungen waren von den Carotinoiden oder Diphenylpolyenen nicht bekannt, so daß eine Reindarstellung der fraglichen Polyene angezeigt schien. Zu diesem Zweck mußte nach einer Synthese gesucht werden, die in der letzten Stufe praktisch sofort ein reines „all“-trans-Polyen lieferte. Geeignet hierfür sind Synthesen, bei denen in der letzten Stufe die durch partielle Hydrierung von Acetylen- oder Diacetylen-Kohlenwasserstoffen erhältlichen, wesentlich leichter löslichen *cis*-Polyene zu den schwer löslichen „all“-trans-Verbindungen isomerisiert werden, die dann leicht abtrennbar sind.

Durch Kondensation des Dialdehyds III nach der Methode von Wittig⁴⁾ mit dem Ylid IV, das man aus dem Crotyl-triphenyl-phosphoniumbromid herstellt, entsteht in guter Ausbeute das Hexaen-diin V. Durch partielle

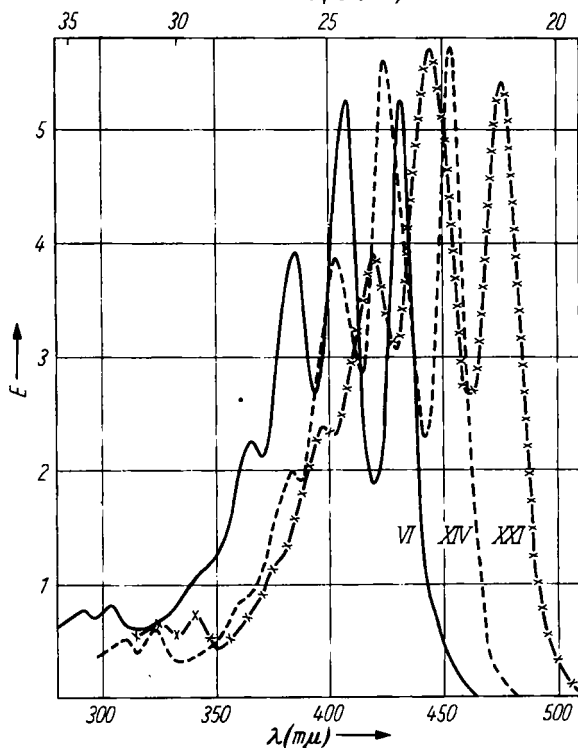
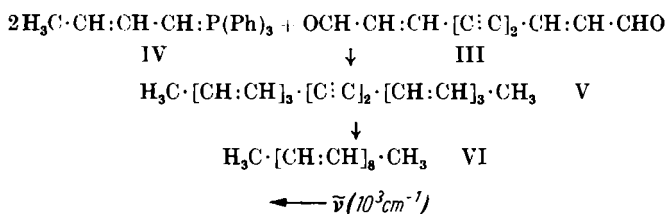
¹⁾ VII. Mitteil.: F. Bohlmann u. K. Kieslich, Chem. Ber. 88, 1211 [1955].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 3037.

³⁾ O. Isler, H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser u. P. Zeller, Helv. chim. Acta 39, 463 [1956].

⁴⁾ G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 [1954].

Hydrierung mit Lindlar-Katalysator⁵⁾ kommt man zur Di-*cis*-Verbindung, die in Benzol mit einer Spur Jod isomerisiert wird. Schon in der Wärme fällt die „*all-trans*“-Verbindung als orangefarbenes, mikrokristallines Pulver aus. Das Oktaen VI ist bereits so schwer löslich, daß die Messung eines quantitativen Spektrums nicht mehr möglich ist. Die qualitativen Spektren sprechen aber eindeutig für das Vorliegen eines „*all-trans*“-Oktaens (Abbild. 1). Die von Naylor und Whiting²⁾ erhaltenen Spektren weisen wesentlich kurzwelligere Maxima auf.



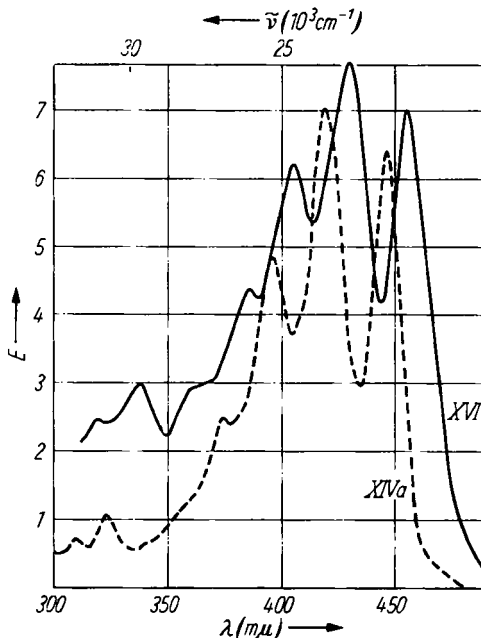
Abbild. 1. Absorptionsspektren des Octadeca-oktaens (VI), des Eikosa-nonaens (XIV) und des Dotriakonta-decaens (XXI) in Benzol

Das nächste Glied dieser Reihe, das Nonaen, läßt sich auf folgendem Wege eindeutig darstellen: Das Diol VII, das bereits von I. Heilbron und Mitarbb.⁶⁾ beschrieben wurde und dessen Allylumlagerung zum gewünschten Diol X

⁵⁾ H. Lindlar, *Helv. chim. Acta* **35**, 446 [1952].

⁶⁾ *J. chem. Soc. [London]* **1945**, 77.

nicht gelungen war, wird über das Dibromid VIII und das Diacetat IX in das kristalline Diol X übergeführt. Durch Oxydation mit Mangandioxydhydrat erhält man dann den Dialdehyd XI, der durch eine Wittig-Reaktion mit dem Ylid XII aus [Hexadien-(2.4)-yl]-triphenyl-phosphoniumbromid den Kohlenwasserstoff XIII liefert. Aus Benzol-Methanol werden orange Kristalle erhalten. Auch hier entsteht bei der partiellen Hydrierung zunächst die *cis*-Verbindung XIV, deren Spektrum aus Abbild. 2 zu entnehmen ist.



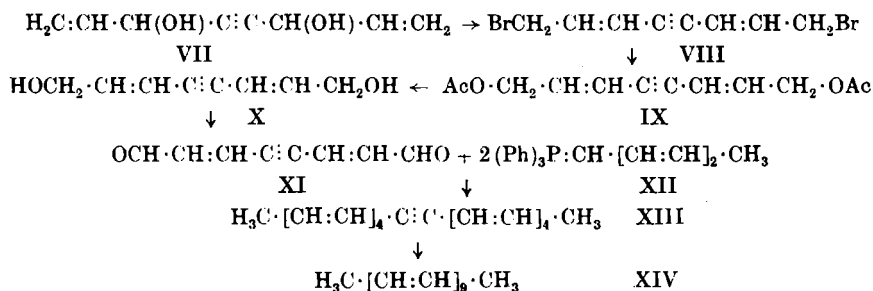
Abbild. 2. Absorptionsspektren des 10-*cis*-Eikosa-nonaens (XIVa) und des 10.12-*cis,cis*-Dokosa-dekaens (XVI) in Benzol

Bei der Jod-Isomerisierung bildet sich dann als rotoranges, mikrokristallines Pulver die schwer lösliche „*all-trans*-Verbindung. Die Löslichkeit reicht gerade noch für die Messung von qualitativen Spektren aus. In Abbild. 1 ist das erhaltene typische Polyenspektrum wiedergegeben. Das früher beschriebene Nonaen⁷⁾ ist offenbar wie auch das von Nayler und Whiting²⁾ beschriebene ein *cis*-Isomergemisch.

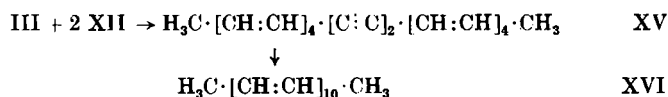
Durch Umsetzung des Dialdehyds III mit dem Ylid XII erhält man in guter Ausbeute den Diacetylen-Kohlenwasserstoff XV. Die aus Benzol/Methanol erhaltenen orangenen Kristalle zeigen wie das Diin V ein für derartige Systeme typisches IR-Spektrum. Mit Lindlar-Katalysator wird XV zum *cis,cis*-Dekaen XVI hydriert. Das Spektrum dieser *cis*-Verbindung ist aus Abbild. 2 zu entnehmen. Isomerisiert man mit Jod in Benzol, so fällt nach kurzem Erwärmen auf ca. 50° die „*all-trans*-Verbindung als feinkristallines

⁷⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 85, 386 [1952].

dunkelrotes Pulver aus. Nach kurzem Auskochen mit Benzol ist die Verbindung frei von *cis*-Isomeren und zeigt wie auch das Oktaen und Nonaen im IR-Spektrum die starke Bande bei 1000 cm^{-1} , die für *trans*-Polyene charakteristisch ist, während die für *cis*-Doppelbindungen bei ca. 700 cm^{-1} zu erwartende Bande nicht auftritt. Leider ist dieses Polyen so schwer löslich,

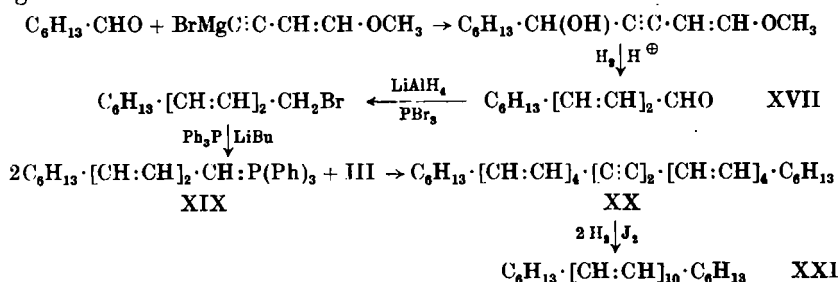


daß selbst die Messung eines qualitativen Spektrums unmöglich ist. Wenn man das Dekaaen längere Zeit in Benzol kocht, geht zwar eine ganz geringe Menge in Lösung; aber, bedingt durch die Wärmebehandlung, ist ein *cis*, *trans*-Isomerengemisch entstanden.



Die dargestellten Polyene sind naturgemäß stark oxydabel, aber erst bei höherer Temperatur erfolgt eine restlose Oxydation zu gelblichen, unschmelzbaren Substanzen. Es lassen sich daher auch keine definierten Schmelzpunkte angeben; auch ohne Sauerstoff erfolgt beim Erhitzen eine von Zersetzung begleitete Polymerisation. Durch die Schwerlöslichkeit dieser Polyene ist also schon beim Dekaaen für die spektrale Untersuchung eine Grenze gesetzt. Wenn man hier weiter kommen will, muß man längere aliphatische Endgruppen einführen, um die Löslichkeitseigenschaften zu verbessern.

Ein Dekaaen mit zwei endständigen Hexylresten erhält man auf folgendem Wege:



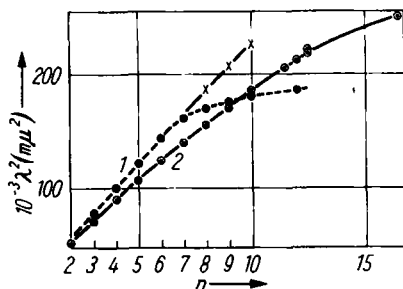
Das so erhaltene Dekaaen (XXI) ist noch genügend löslich und zeigt ein Spektrum, das sich gut in die Reihe der „all-*trans*-Dimethyl-polyene einordnet (vergl. Abbild. 1).

Diskussion der Spektren

Bei den Spektren der Acetylenverbindungen V, XIII und XV fällt als Besonderheit das Auftreten von mehreren Nebenmaxima auf. Beim Hexaendiin V sind es die Maxima bei 306.5 und 293.5 $m\mu$, die ziemlich genau dem Teilchromophor eines Trienins entsprechen⁸⁾. Das Diin XV hat dagegen Nebenmaxima bei 342 und 326 $m\mu$, wie sie für ein Tetraen-in zu erwarten wären. Auch die Acetylenverbindung XIII zeigt ein ähnliches Verhalten. Hier sind zwei starke Banden bei 313.5 und 301.5 $m\mu$ zu beobachten, die sicher auch der Absorption eines Teilchromophors entsprechen. Interessant ist weiter die Tatsache, daß die Abstände der längstwelligsten Banden in den Diinen V und XV 2000 cm^{-1} betragen und damit denen eines Polyins entsprechen, obwohl die C=C-Bindungen bei weitem überwiegen. Der Diin-Chromophor ist also in der Lage, auch einer längeren Polyenkette diesen charakteristischen Bandenabstand aufzuzwingen.

Die Spektren der Polyene VI und XIV (Abbild. 1) zeigen die typische Polyenstruktur mit dem charakteristischen Bandenabstand von 1450 bis 1500 cm^{-1} . Die Lage der Maxima läßt wohl die Schlußfolgerung zu, daß die in der Arbeit von P. Nayler und M. C. Whiting²⁾ angegebenen Spektren keinesfalls „all“-*trans*-Verbindungen zuzuordnen sind. Nach der beschriebenen Aufarbeitung können evtl. Polyene mit mehreren *cis*-Bindungen vorgelegen haben. Bei der Chromatographie der *cis*-Isomeren aus der Mutterlauge des Dekaaens konnte eine Fraktion isoliert werden, die Maxima bei 432, 406 und 383 $m\mu$ in Benzol zeigte. Diese Werte kommen denen von Nayler und Whiting²⁾ schon recht nahe.

Ergänzt man jetzt Kurve 1 in Abbild. 3 durch die neuen Werte für das Oktaen, das Nonaen und das Dekaaen XXI, so erhält man eine stetige Kurve, so daß man annehmen darf, daß sich die Dimethyl-polyene ganz normal ver-



Abbild. 3. Quadrate der langwelligsten Maxima nach P. Nayler und M. C. Whiting²⁾ (Kurve 1), ergänzt durch die neuen Werte (x), und Quadrate der Hauptmaxima nach Tafel I (Kurve 2)

halten und sich den bekannten Eigenschaften der übrigen Polyene anschließen. Wenn man allerdings einen direkten Vergleich verschiedener Polyene durchführen will, muß man die Substituenteneinflüsse und sterischen Fak-

⁸⁾ F. Bohlmann u. H.-G. Viehe, Chem. Ber. 88, 1347 [1955].

toren in Rechnung stellen. Man kommt zu relativ gut vergleichbaren Werten mit Polyenen der Carotinoid-Reihe, wenn man, unter Zugrundelegung der in Petroläther oder Äther gemessenen Werte für das Hauptmaximum, für die Substituenten an der Kette $\frac{1}{4}F$ einsetzt und für die Ringdoppelbindungen in den Carotinoiden, die infolge der sterischen Resonanzbehinderung⁹⁾ die Konjugation nur unvollständig fortsetzen, je $\frac{1}{2}F$, sowie entsprechend für jeden Substituenten an der Ringdoppelbindung nur $\frac{1}{8}F$. Man erhält so effektive Zahlen für n , die in Abbild. 3 eingetragen, eine brauchbare Kurve (2) liefern. Auch die Dehydro- β -carotine mit einer und zwei zusätzlichen Ringdoppelbindungen reihen sich gut ein. Die benutzten Werte sind in Tafel 1 zusammengestellt. Trotz der relativ gut stimmenden Berechnung dürfte die Lage des Hauptmaximums irgendeines beliebigen Polyens nur

Tafel 1. Hauptmaxima von Polyenen in Äther oder Petroläther

	Zahl d. konj. F	Subst. an d. Kette	Ring-C=C	Ring-subst.	Effektive n	λ_{\max} in μ
$H_3C \cdot [CH:CH]_n \cdot CH_3$						
n						
2	2				2	227
3	3				3	263
4	4				4	299
5	5				5	326
6	6				6	352
8	8				8	395.5
9	9				9	412.5
10	10				10	(419) ¹⁰⁾
$(C_6H_{13}) \cdot (CH:CH)_{10} \cdot C_6H_{13}$	10				10	432
($_{30}$ -KW ¹¹⁾	7	2	2	4	7	374
β -Carotin	11	4	2	4	11.5	452
3-Dehydro- β -carotin ¹²⁾ ..	12	4	3	4	12	461
3,3'-Bisdehydro- β -carotin ^{12,13)}	13	4	4	4	12.5	471
Lycopin	11	6	—	—	12.5	469
Homo- β -carotin ¹¹⁾	12	4	2	4	12.5	466
Decapreno- β -carotin ¹⁴⁾ ..	15	8	2	4	16.5	498

sehr schwer genau zu berechnen sein, da immer neue, spezielle Faktoren wirksam sein können, die nicht universell zu berechnen sind. Daher werden auch die vielen schon vorhandenen Formeln in Sonderfällen immer wieder versagen. Hinzu kommen die unübersichtlichen Lösungsmiteleinflüsse¹⁴⁾. Während neu hinzukommende Doppelbindungen mit steigender Zahl an

⁹⁾ E. A. Braude, E. R. H. Jones, H. P. Koch, R. W. Richardson, F. Sondheimer u. J. B. Toogood, J. chem. Soc. [London] 1949, 1890.

¹⁰⁾ Wert für die Di-*cis*-Verbindung.

¹¹⁾ H. H. Inhoffen, E. Bohlmann, H. J. Aldagg, S. Bork u. G. Leibner, Liebigs Ann. Chem. 578, 1 [1951].

¹²⁾ O. Isler u. Mitarbb., Helv. chim. Acta 39, 249 [1956].

¹³⁾ H. H. Inhoffen u. G. Raspé, Liebigs Ann. Chem. 594, 165 [1955].

¹⁴⁾ P. Karrer u. C. Eugster, Helv. chim. Acta 34, 1805 [1951].

konjugierten Doppelbindungen immer weniger verschoben, wird der Lösungsmittleinfluß immer größer.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

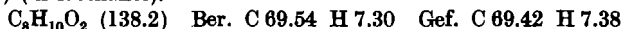
Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, oder im Unicam-Spektrophotometer, die IR-Spektren im Leitz-Gerät gemessen. Die Analysen führte Dr. A. Schoeller, Kronach, durch. Die Versuche wurden unter reinstem Stickstoff und unter weitgehendem Ausschluß von Licht durchgeführt.

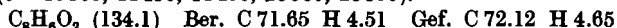
Octin-(4)-dien-(2.6)-diol-(1.8) (X): Nach der Vorschrift von I. M. Heilbron und Mitarbb.⁶⁾ wurde aus Acetylen-dimagnesiumbromid ($\frac{1}{2}$ Mol) und Acrolein (1 Mol) das Diol VII dargestellt.

47 g VII wurden in 100 ccm absol. Äther gelöst, $\frac{1}{2}$ ccm Pyridin zugefügt und innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. 33 ccm Phosphortribromid zugetropft. Nachdem eine weitere halbe Stde. auf 50° erwärmt worden war, wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mehrfach ausgeäthert, die vereinigten Ätherlösungen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Das als braungefärbte Flüssigkeit zurückbleibende rohe Dibromid VIII wurde ohne weitere Reinigung sofort weiterverarbeitet. Hierzu wurde es in Eisessig gelöst und mit einem Überschuß von wasserfreiem Kaliumacetat 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Das Gemisch wurde mit Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase abgetrennt, getrocknet und abgedampft. Der zurückbleibende rohe Ester konnte durch Destillation rein erhalten werden. Sdp._{0,001} $105-120^\circ$ (Luftbadtemp.). Ausb. 24 g.

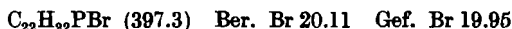
Der so erhaltene Diester IX wurde mit 300 ccm einer 10-proz. wäßrig-methanol. Kalilauge 1 Stde. geschüttelt, das Gemisch mehrfach ausgeäthert und das Lösungsmittel nach dem Trocknen abgedampft. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Öl, das bei starker Kühlung teilweise kristallisierte. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther erhielt man farblose Kristalle. Schmp. $80-80.5^\circ$. $\lambda_{\max} = 262.5, 276.5 \mu$ ($\epsilon = 21250, 16800$) (in Methanol).



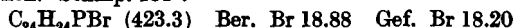
Octin-(4)-dien-(2.6)-dial-(1.8) (XI): 1.7 g X wurden in 300 ccm Aceton/Äther (1:1) gelöst und die Lösung mit 25 g Mangandioxydhydrat 4 Stdn. geschüttelt. Der Braunstein wurde abfiltriert, mehrfach mit Aceton ausgewaschen und die vereinigten Filtrate i. Vak. eingedampft. Es hinterblieb ein gelber krist. Rückstand, der aus Benzol umkristallisiert wurde. Zur Analyse wurde i. Vak. sublimiert ($80-90^\circ$ Badtemp., 1 Torr). Hellgelbe Kristalle, Schmp. 130° . Ausb. 850 mg. λ_{\max} (in Äther) = 219, 242.5, 247.5, 296, 314 μ ($\epsilon = 10300, 11430, 11400, 28900, 28300$).



Crotyl-triphenyl-phosphoniumbromid: Zu einer Lösung von 79 g Triphenylphosphin in 100 ccm Benzol wurden 37 g Crotylbromid gegeben. Nach 48 Stdn. wurde das ausgeschiedene Salz abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60° über P_2O_5 getrocknet. Weiße Kristalle, Schmp. 245° . Ausb. 91 g (83.5% d. Th.).



[Hexadien-(2.4)-yl]-triphenyl-phosphoniumbromid: In analoger Weise wie das Crotylsalz wurde das Salz aus [Hexadien-(2.4)-yl]-bromid und Triphenylphosphin in 90-proz. Ausbeute erhalten. Das ursprünglich weiße Salz färbte sich im Laufe der Zeit gelblich. Schmp. 151° .



Octadeca-hexaen-(2.4.6.12.14.16)-diin-(8.10) (V): 5 g Crotyl-triphenyl-phosphoniumbromid wurden in 30 ccm absol. Äther aufgeschlämmt und durch Zu-

gabe von 7.6 ccm einer 1.3 *n* Lithiumbutyl-Lösung das Ylid IV gebildet. Es wurde $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt und eine Lösung von 800 mg Decadien-(2.8)-diin-(4.6)-dial-(1.10) (III)¹⁵⁾ in 20 ccm Tetrahydrofuran zugegeben. Nach einer weiteren $\frac{1}{2}$ Stde. wurde mit Äther versetzt, die abdekantierte Lösung mit verd. Salzsäure und Wasser geschüttelt und nach dem Trocknen das Lösungsmittel abgezogen. Der Kohlenwasserstoff hinterließ als orangegelbe Masse, die nach Umkristallisieren aus Äther in gelben Kristallen vom Zersp. 140° erhalten wurde. λ_{\max} (in Äther) = 257.5, 293.5, 306.5, 344, 351, 371, 401 μ (ϵ = 20100, 29900, 28600, 45400, 45000, 55000, 52600).

IR-Spektrum: C=C: 2190, 2120; CH=CH: 1635, 1590, 993, 955 cm^{-1} (in Chloroform).

Octadeca-oktaen-(2.4.6.8.10.12.14.16) (VI): 132 mg V wurden in 70 ccm Benzol gelöst, 500 mg Lindlar-Katalysator zugesetzt und bis zur Aufnahme von 2.2 Moll. Wasserstoff hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde eine Spur Jod zur Lösung zugefügt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei fiel die *all-trans*-Verbindung als orangefarbenes, mikrokristallines Pulver aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mehrfach mit Äther ausgewaschen. Zur Bestimmung des UV-Spektrums wurde ein Teil mit Äther, ein anderer Teil mit Benzol durchgeschüttelt. λ_{\max} (in Äther) = 239.5, 285.5, 296, 358, 375, 395.5, 420 μ (E = 0.187, 0.062, 0.078, 0.325, 0.560, 0.810, 0.850). λ_{\max} (in Benzol) = 293, 303, 366, 385.5, 408.5, 431.5 μ .

IR-Spektrum: CH=CH: 1000 cm^{-1} (in Kaliumbromid).

Eikosa-oktaen-(2.4.6.8.12.14.16.18)-in-(10) (XIII): 6 g [Hexadien-(2.4)-yl]-triphenyl-phosphoniumbromid wurden in 30 ccm Äther aufgeschlämmt, durch Zusatz von 7 ccm einer 1.3 *n* Lithiumbutyl-Lösung in das Ylid XII übergeführt und nach $\frac{1}{2}$ Stde. Rühren 575 mg des Dialdehyds XI, gelöst in 20 ccm Tetrahydrofuran, zugegeben. Nach einer weiteren $\frac{1}{2}$ Stde. Rühren wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, mehrfach ausgewaschen, die vereinigten Filtrate mit verd. Salzsäure und Wasser geschüttelt, getrocknet und i. Vak. eingedampft.

Der Rückstand wurde aus Benzol-Methanol umkristallisiert. Orangegelbe Kristalle, Schmp. 144° (Zers.). Ausb. 600 mg. λ_{\max} (in Äther) = 262, 301.5, 313.5, 400.5, 424.5 μ (ϵ = 23300, 39700, 51900, 77300, 70000).

Eikosa-nonaen-(2.4.6.8.10.12.14.16.18) (XIV): 430 mg XIII wurden in 300 ccm Benzol gelöst und mit 1.1 g Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 1.1 Moll. Wasserstoff hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators engte man $\frac{1}{4}$ der Lösung i. Vak. vorsichtig ein, wobei ein orangefarbener, krist. Niederschlag ausfiel. Die Kristalle waren praktisch nicht isomerisiertes *cis*-Nonaen (XIV). λ_{\max} = 309, 323, 374, 397, 419, 446 μ (in Benzol).

Die Hauptmenge der Hydrierlösung versetzte man mit einer Spur Jod und erwärmte 30 Min. auf dem Wasserbad. Die ausgefallenen orangefarbenen Kristalle wurden mehrfach mit Benzol warm gewaschen und zur Messung des Spektrums ein Teil mit Äther und ein Teil mit Benzol geschüttelt. λ_{\max} = 300, 313, 372, 391, 412.5, 440.5 μ (in Äther). λ_{\max} = 311, 323, 384, 403, 425, 454 μ (in Benzol).

IR-Spektrum: CH=CH: 1000 cm^{-1} .

Dokosa-oktaen-(2.4.6.8.14.16.18.20)-diin-(10.12) (XV): 5 g [Hexadien-(2.4)-yl]-triphenyl-phosphoniumbromid wurden in 30 ccm absol. Äther suspendiert mit 8.5 ccm einer 1.3 *n* Lithiumbutyl-Lösung versetzt. Nach 15 Min. gab man 800 mg Dialdehyd III in 20 ccm Tetrahydrofuran hinzu und rührte noch 15 Minuten. Nach Zusatz von 100 ccm Äther filtrierte man den Niederschlag ab und schüttelte die Lösung mit verd. Salzsäure. Die neutralgewaschene und getrocknete Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Benzol/Methanol umkristallisiert. Ausb. 850 mg orange Kristalle, die bei 175–180° (Zers.) schmolzen. λ_{\max} = 279.5, 326, 342, 379, 399.5, 434.5 μ (ϵ = 25600, 47300, 47300, 73800, 76100, 64600) (in Äther).

IR-Spektrum: C=C: 2190, 2125; CH=CH: 1637, 1585, 995, 970, 937 cm^{-1} (in Chloroform).

¹⁵⁾ B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] 1954, 4168.

Dokosa-dekaen-(2.4.6.8.10.12.14.16.18.20) (XVI): 140 mg XV wurden in 100 ccm Benzol mit 500 mg Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 2.2 Moll. Wasserstoff hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Spektrum gemessen: $\lambda_{\max} = 329, 377, 397, 419, 444.5 \text{ m}\mu$ (in Äther). $\lambda_{\max} = 328, 339, 385.5, 405.5, 431, 456 \text{ m}\mu$ (in Benzol).

Anschließend erwärmte man die Benzollösung 15 Min. mit einer Spur Jod auf dem Wasserbad, wobei die „all“-*trans*-Verbindung als feinkristalliner dunkelroter Niederschlag ausfiel. Die abgesaugten Kristalle wurden zweimal mit 50° warmem Benzol gewaschen. Die Löslichkeit war so gering, daß eine Messung des Spektrums nicht möglich war. Eine Probe erwärmte man 10 Min. auf dem Wasserbad in Benzol. Es hatten sich nach der Extinktion des Spektrums etwa 1 γ in 10 ccm Benzol gelöst. Es lag aber bereits wieder ein *cis,trans*-Isomergemisch vor; $\lambda_{\max} = 405, 430, 455 \text{ m}\mu$ (in Benzol).

IR-Spektrum: CH=CH: 1000 cm^{-1} .

Alle Polyene geben mit Antimontrichlorid sowie mit Schwefelsäure eine Blaufärbung. Die Kristalle verändern sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen in eine gelbliche Masse.

Deca-dien-(2.4)-a1-(1) (XVII): Aus 12 g Magnesium stellte man eine Äthylmagnesiumbromid-Lösung in Tetrahydrofuran her und versetzte unter Eiskühlung mit 0.5 Mol 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) in 50 ccm Tetrahydrofuran. Nach Stehenlassen über Nacht ließ man 55 g Oenanthol in 50 ccm Äther zutropfen und zersetzte nach 30 Min. langem Erwärmen auf 50° mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Das Carbinol nahm man in Äther auf, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak.; Sdp._{0.5} 110°. Das Destillat wurde in Methanol gelöst und mit Palladium-Kohle (4-proz.), die mit Chinolin vergiftet war, bis zur Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde auf insgesamt 200 ccm Methanol verdünnt und mit 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzt. Nach 12 Stdn. isolierte man mit Äther. Der Aldehyd destillierte bei 0.5 Torr zwischen 90 und 95°. Das Dinitrophenylhydrazon schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 128°. $\lambda_{\max} = 233, 265, 300, 391 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16900, 18100, 16200, 36600$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ (346.4) Ber. C 58.96 H 6.41 Gef. C 58.78 H 6.41

Dotriakonta-dekaen-(7.9.11.13.15.17.19.21.23.25) (XXI): 7 g Aldehyd XVII ließ man unter Rühren und Eiskühlung zu 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm Äther tropfen, zersetzte nach 30 Min. mit Ammoniumchlorid-Lösung und destillierte das Reaktionsprodukt nach Verdampfen des Äthers i. Vak.; Sdp._{0.05} 85–95° (Kugelrohr, Badtemp.), Ausb. 6 g. IR-Spektrum: OH: 3350; [CH=CH]₂: 1653, 985 cm^{-1} . Der Alkohol wurde in 20 ccm absol. Äther unter Zusatz von 0.1 ccm Pyridin gelöst und mit einem Überschuß an Phosphortribromid versetzt. Nach 30 Min. zersetzte man mit Eis und Natriumhydrogencarbonat und versetzte die getrocknete Ätherlösung mit 10 g Triphenylphosphin in 50 ccm Äther. Nach Stehenlassen über Nacht hatte sich das Phosphoniumsalz als zähes Öl abgeschieden. 5 g mit Äther gewaschenes öliges Salz schüttelte man mit 10 mMol Lithiumbutyl in 100 ccm Äther. Die erhaltene Ylid-Lösung versetzte man unter Rühren mit 0.5 g Dialdehyd III in 20 ccm Tetrahydrofuran und saugte die gebildeten Salze nach 20 Min. ab. Die Ätherlösung wurde mit verd. Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisierte beim Verreiben mit Methanol. Aus Benzol/Methanol wurden braunorange Kristalle erhalten. Schmp. 90°. $\lambda_{\max} = 281, 327, 344, 401, 437 \text{ m}\mu$ (in Äther). Ausb. 130 mg. Man löste in 50 ccm Benzol und hydrierte mit 300 mg Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 2.2 Moll. Wasserstoff. Die filtrierte Lösung erhitze man mit einer Spur Jod auf dem Wasserbad. Nach 15 Min. hatte sich ein leuchtend roter, mikrokristalliner Niederschlag abgeschieden, der abzentrifugiert wurde. Nach zweimaligem Auswaschen mit heißem Benzol zeigten die roten Kristalle in Benzol folgende Maxima: 326, 341, 397, 420.5, 444.5, 476 $\text{m}\mu$.