

0.47 g (0.002 Mol) *Pyridyl-(2)-[2-methyl-indolyl-(3)]-ketimin* werden mit einigen Tropfen verd. Salzsäure in Wasser gelöst. Dann kocht man etwa 30 Minuten. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Prismen aus, die nach Absaugen mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen werden. Ausb. an Rohprodukt 0.42 g (89% d. Th.), bezogen auf die Ketiminverbindung. Schmp. 205° (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol; schwer löslich in Wasser und Äther.

$C_{15}H_{12}N_2O$ (236.3) Ber. C 76.30 H 5.12 N 11.84 Gef. C 76.07 H 5.15 N 11.62

7. *Anlagerungsverbindung von Zinkchlorid an Pyridyl-(3)-[2-methyl-indolyl-(3)]-ketiminohydrochlorid*: Darstellung wie üblich, jedoch in Gegenwart von Zinkchlorid. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, gut löslich nur in heißem Wasser. Umkristallisieren aus Methanol/Wasser gibt gelbe Prismen vom Schmp. 313° (Zers.).

$C_{15}H_{13}N_3 \cdot HCl \cdot ZnCl_2$ (408.1) Ber. C 44.16 H 3.46 N 10.29 Gef. C 44.89 H 3.75 N 10.26

FERDINAND BOHLMANN und PETER HERBST

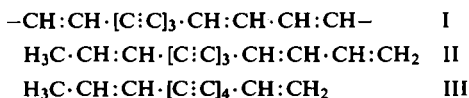
Polyacetylenverbindungen, XXIII¹⁾

Konstitution und Lichtabsorption symmetrischer und unsymmetrischer Polyin-ene sowie Synthese eines Kohlenwasserstoffs aus *Centaurea*-Arten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 29. April 1958)

Die Synthese eines aus *Centaurea*-Arten isolierten Polyins wird beschrieben. Weiterhin wird die Einwirkung von Natriumamid auf ungesättigte Dichlorverbindungen untersucht. Diese Reaktion führt hauptsächlich unter Umlagerung zu unsymmetrischen Polyinen; nur in kleiner Menge erhält man die normalen symmetrischen Verbindungen. Die Strukturen aller Polyine sind durch eindeutige Synthesen sichergestellt. Die spektralen Gesetzmäßigkeiten werden aufgezeigt.

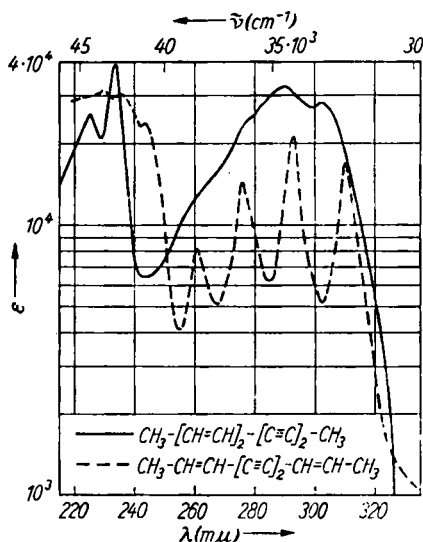
Bei der chromatographischen Auftrennung der Polyine aus den Wurzeln von *Centaurea*-Arten haben wir eine Verbindung isoliert, deren UV-Spektrum ein Entriin-dien (I) als Chromophor vermuten ließ²⁾.



¹⁾ XXII. Mitteil.: F. BOHLMANN, E. INHOFFEN und P. HERBST, Chem. Ber. **90**, 1661 [1957].

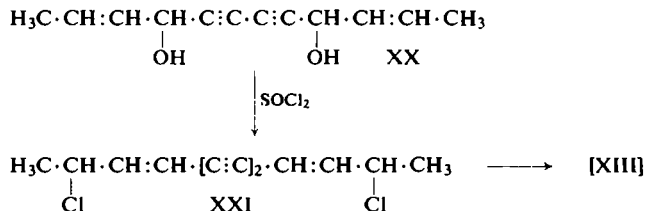
²⁾ F. BOHLMANN, S. POSTULKA und J. RUHNKE, Chem. Ber. **91**, 1642 [1958], nachstehend.

typische UV-Spektrum eines Diin-ens. Oxydation mit Mangandioxyd führt zum flüssigen Aldehyd XVII, der mit der Grignard-Verbindung aus Äthylbromid das Carbinol XVIII ergibt. Die Wasserabspaltung führt schließlich zum gewünschten Deca-dien-(6.8)-diin-(2.4) (XIX). Das UV-Spektrum dieser Verbindung ist zusammen mit dem von VII in Abbild. 2 wiedergegeben.



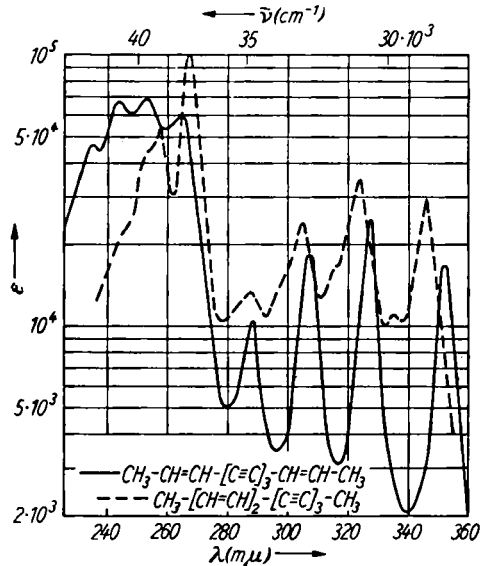
Abbild. 2. UV-Spektren von Deca-dien-(2.8)-diin-(4.6) (VII) (---) und Deca-dien-(6.8)-diin-(2.4) (XIX) (—) in Äther

Man erkennt sofort, daß auch hier sehr große Unterschiede auftreten, und muß daraus schließen, daß der von E. R. H. JONES und Mitarbb.⁶⁾ beschriebene Kohlenwasserstoff nicht die Struktur XIII haben kann. Die Autoren haben in ihrer Notiz diese Synthese nur skizziert: Ausgehend vom Diol XX wird mit Thionylchlorid und anschließend mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak umgesetzt, wobei sich XIII bilden soll:



Die erneute Untersuchung dieser Reaktion hat ergeben, daß sich zunächst mit Thionylchlorid unter Allylumlagerung das Dichlorid XXI bildet. Bei der Reaktion mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak entstehen sehr viele Polymerisationsprodukte und ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe. Die sorgfältige chromatographische Trennung ergibt zunächst eine sehr kleine Menge eines Kohlen-

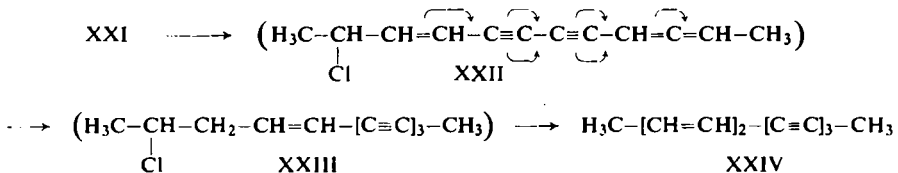
wasserstoffs mit längstwelligem UV-Maximum bei 352 m μ . Das Spektrum entspricht vollkommen demjenigen des Alkohols IX, so daß diesem Kohlenwasserstoff zweifellos die Struktur XIII zukommen dürfte. Die Ausbeute war jedoch so gering, daß eine weitere Charakterisierung nicht möglich war. Nach einer Zwischenfraktion mit einer Verbindung ungeklärter Struktur eluierte man bei der Chromatographie die Hauptsubstanz, die offenbar auch E. R. H. JONES und Mitarbb.⁶⁾ isoliert haben. Das UV-Spektrum dieser Verbindung ist praktisch identisch mit demjenigen von Centaur X₃ (vgl. Abbild. 3). Die bei 103° schmelzenden Kristalle geben mit Maleinsäureanhydrid



Abbild. 3. UV-Spektren von Dodeca-dien-(8.10)-triin-(2.4.6) (XXIV) (---) und Dodeca-dien-(2.10)-triin-(4.6.8) (XIII) (—) in Äther

ein Addukt, so daß dieser Verbindung die Struktur XXIV zukommt, was ja nach den UV-Spektren bereits sehr wahrscheinlich war.

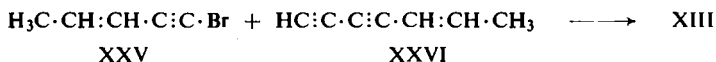
Demnach erhält man bei der Umsetzung von 2.11-Dichlor-dodeca-dien-(3.9)-diin-(5.7) (XXI) mit Natriumamid als Hauptprodukt den Kohlenwasserstoff XXIV und nur Spuren von XIII. Der Mechanismus dieser Reaktion ist nicht sehr durchsichtig. Eine mögliche Erklärung wäre vielleicht die folgende:



Zunächst wird ein Mol. Chlorwasserstoff unter Bildung einer Allenbindung abgespalten (XXII). Unter dem Einfluß des alkalischen Mediums erfolgt dann eine

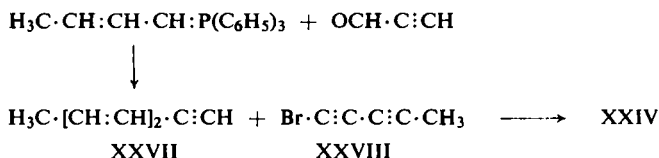
Allen-Acetylen-Umlagerung, wie sie bereits wiederholt beobachtet worden ist⁹⁾, und schließlich folgt in normaler Weise unter erneuter Chlorwasserstoff-Abspaltung die Bildung von XXIV. Gestützt wird diese Annahme durch eine weiter unten beschriebene Reaktion von XXIX mit einem Mol. Natriumamid.

Zur endgültigen Sicherung der Strukturen von XIII und XXIV haben wir diese Kohlenwasserstoffe durch eindeutige Synthesen dargestellt. Die Umsetzung von Brom-pentenin (XXV) mit Propenyl-diacetylen (XXVI) in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid und Amin nach der Methode von P. CADIOT und W. CHODKIEWICZ¹⁰⁾ ergibt den Kohlenwasserstoff XIII.

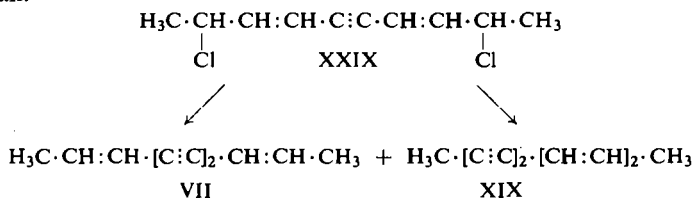


Das symmetrische Polyin XIII schmilzt bei 134° und hat das gleiche UV-Spektrum (vgl. Abbild. 3) wie das Nebenprodukt der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus XXI, so daß die Struktur dieser Verbindung feststehen dürfte.

Analog läßt sich auch XXIV darstellen. Die Umsetzung von Brom-penta-diin (XXVIII) mit Hepta-dien-(3.5)-in-(1) (XXVII), das durch WITTIG-Reaktion⁴⁾ erhalten wird, nach den Bedingungen von P. CADIOT und Mitarbb.¹⁰⁾ liefert das unsymmetrische Polyin XXIV, das mit dem oben beschriebenen Hauptprodukt der Chlorwasserstoff-Abspaltung vollkommen identisch ist, wie durch Misch-Schmp., Vergleich der UV- und IR-Spektren sowie durch Misch-Schmp. der Maleinsäure-anhydrid-Addukte gezeigt werden konnte.



Ganz analog wie XXI reagiert das Dichlorid XXIX mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak.



Das Reaktionsprodukt enthält wesentlich weniger Harze als bei der Umsetzung von XXI. Die chromatographische Auftrennung gibt wiederum eine Spur der symmetrischen Verbindung (VII) und als Hauptprodukt den bereits synthetisch dargestellten

⁹⁾ W. D. CELMER und I. A. SOLOMONS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1870, 2245 [1952]; J. D. BU'LOCK, E. R. H. JONES und P. R. LEEMING, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4270; J. D. BU'LOCK, E. R. H. JONES, P. R. LEEMING und J. M. THOMPSON, ebenda **1956**, 3767; B. L. SHAW und M. C. WHITING, ebenda **1954**, 3217, dort weitere Literatur.

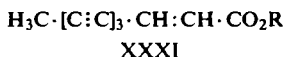
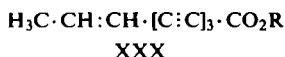
¹⁰⁾ Vgl. Theses V. CHODKIEWICZ, Paris 1957.

Kohlenwasserstoff XIX. Die Verbindung ist in allen Eigenschaften mit der beschriebenen (s. o.) identisch.

Fügt man zu XXIX nur ein Mol. Natriumamid, so kann man in kleiner Menge eine Verbindung isolieren, die nach dem IR-Spektrum eine Allenbindung besitzt. Diese Tatsache stützt den bei der Umsetzung von XXI angegebenen Mechanismus.

Zusammenfassend ergibt sich also für die Konstitutionsaufklärung neuer Polyine die Möglichkeit, durch die UV-Spektroskopie auch solche chromophoren Systeme zu unterscheiden, welche die gleiche Anzahl Doppel- und Dreifach-Bindungen, jedoch in verschiedener Anordnung besitzen.

Ähnliche Gesetzmäßigkeiten liegen bei Polyin-en-carbonsäure-estern vor, was zur Aufklärung der Struktur des Dehydromatricariaesters (XXXI) beigetragen hat¹¹⁾.



Die UV-Spektren der Verbindungen vom Typ XXX und XXXI sind in charakteristischer Weise voneinander verschieden¹¹⁾.

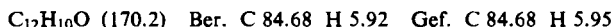
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Beckman-Spektrophotometer DK 2 und die IR-Spektren mit dem Leitz-Gerät gemessen. Alle Reaktionen mit empfindlichen Substanzen wurden unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die Analysen verdanken wir Herrn Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach.

Dodeca-dien-(2.10)-triin-(4.6.8)-ol-(1) (IX): 5 g *Hepta-en-(2)-diin-(4.6)-ol-(1)-acetat (V)*¹²⁾ und 7 g *trans-Pentenin (IV)*¹³⁾ in 200 ccm Methanol wurden mit 20 g Kupfer(I)-chlorid, 60 g Ammoniumchlorid und 2 ccm Salzsäure in 200 ccm Wasser 5 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Anschließend wurde 3mal mit Äther ausgezogen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand löste man in Petroläther und chromatographierte an 300 g Aluminiumoxyd (WOELM, sauer, Akt.-St. II). Mit Petroläther eluierte man das *Deca-dien-(2.8)-diin-(4.6) (VII)* und mit Petroläther/Benzol (10:1) das *Acetat VI*. Ausb. 2.34 g, Schmp. 40°. Mit Äther ließ sich schließlich das *Diacetat VIII* eluieren.

2.1 g *Acetat VI* in 40 ccm Methanol schüttelte man unter Stickstoff 10 Min. mit 1 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser. Der entstandene Alkohol wurde in Äther aufgenommen und der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 145°, Ausb. 90 % d. Th. IX. λ_{max} 352.5, 328.3, 307.5, 289, 266, 253, 245, 234.5 m μ ($\epsilon = 18\,700, 26\,500, 20\,000, 11\,200, 58\,500, 71\,000, 70\,000, 45\,000$) (in Äther).



Dodeca-dien-(2.10)-triin-(4.6.8)-al-(1) (X): 2 g IX in 200 ccm Äther schüttelte man 4 Stdn. mit 30 g Mangandioxyd. Nach Abfiltrieren des Mangandioxyds und Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp.

¹¹⁾ F. BOHLMANN und H. J. MANNHARDT, Chem. Ber. **88**, 429 [1955].

¹²⁾ F. BOHLMANN und E. INHOFFEN, Chem. Ber. **89**, 21 [1956].

¹³⁾ J. L. H. ALLAN und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3314.

108°, Ausb. 60% d. Th. λ_{\max} 372.5, 347, 327.5, 284, 265.5, 244 m μ ($\epsilon = 13600, 17300, 14000, 40300, 53200, 39700$) (in Äther). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2150, 2090; $-\text{CHO}$ 2800, 2710, 1670, 1115; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1590, 1575, 950 cm $^{-1}$ (in Chloroform).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ (168.2) Ber. C 85.72 H 4.80 Gef. C 85.80 H 5.04

Trideca-trien-(1.3.11)-triin-(5.7.9) (II): a) Zum *Ylen* aus 1 g *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid* in 20 ccm absol. Äther gab man 275 mg *Aldehyd X* in 10 ccm Äther. Nach 1 stdg. Kochen wurde aufgearbeitet. Durch Chromatographie ließ sich der Kohlenwasserstoff in ca. 1-proz. Ausbeute isolieren.

b) 0.4 g *X* in 50 ccm absol. Äther versetzte man mit 0.03 Mol *Methylmagnesiumjodid*. Nach 5 Min. wurde mit Ammoniumchloridlösung zersetzt und ausgeäthert. Das Carbinol (XI) entstand nach der UV-Extinktion in 80-proz. Ausb.; λ_{\max} 353, 329, 308 m μ . Das rohe Carbinol löste man in 100 ccm Benzol und erhitze unter Zusatz von 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure 30 Min. zum Sieden. Nach dem Erkalten wurde neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand nahm man in Petroläther auf und chromatographierte an 200 g Aluminiumoxyd (WOELM, sauer, Akt.-St. II). Mit Petroläther konnten 200 mg *II* eluiert werden; aus Petroläther bei -70° erhielt man schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 51° . λ_{\max} 366.5, 352, 341, 329, 319, 299, 287, 272, 243.5, 234.5, 224 m μ ($\epsilon = 26500, 9600, 35200, 13500, 25000, 15600, 64000, 67300, 29600, 26600$) (in Äther). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2185; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3090, 1820, 1415, 990, 910; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1620, 945 cm $^{-1}$ (in Tetrachlorkohlenstoff).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ (166.2) Ber. C 93.94 H 5.72 Gef. C 93.10 H 6.04

Maleinsäure-anhydrid-Addukt: 100 mg *II* wurden in 10 ccm Benzol mit 500 mg *Maleinsäure-anhydrid* 3 Stdn. im Rohr auf 95° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde bis auf 2 ccm eingengt und mit Petroläther angespritzt. Die Kristalle befreite man durch Sublimation i. Vak. vom überschüss. Maleinsäure-anhydrid und kristallisierte den Rückstand aus Äther, Schmp. 147° ; λ_{\max} 331, 309, 290.5, 274, 258.5, 244.5, 233 m μ (in Äther).

Undeca-trien-(1.3.9)-diin-(5.7) (XII): 1 mMol *Matricarianal*, das durch Oxydation mit Mangandioxyd aus *Matricarianol*¹⁴⁾ erhalten wurde, in 10 ccm Äther versetzte man mit 4 mMol *Methylmagnesiumjodid* in 20 ccm Äther. Nach 5 Min. wurde wie oben aufgearbeitet und das rohe Carbinol in Benzol mit *p*-Toluolsulfonsäure 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man durch Destillation i. Vak. in 75-proz. Ausb. den Kohlenwasserstoff, Sdp._{0.01} 70° (Badtemp., Kugelrohr). λ_{\max} 331, 311, 292, 275.5, 261.5, 248 m μ ($\epsilon = 24100, 31200, 22800, 12600, 26100, 29000$) (in Äther). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2180; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3080, 1820, 1415, 990, 910; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1610, 940 cm $^{-1}$ (als Film).

Deca-dien-(6.8)-diin-(2.4) (XIX): 0.5 g des durch oxydative Dimerisierung von *Propin* mit *Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)*¹⁵⁾ erhaltenen Alkohols *XVI* (UV-Spektrum: λ_{\max} 280.5, 264.5, 250.5, 238.5, 227 m μ ($\epsilon = 14400, 18400, 12650, 6400, 3100$) (in Methanol)) wurden in 50 ccm Äther mit 10 g Mangandioxyd 3 Stdn. geschüttelt. Nach Absaugen des Mangandioxyds und Verdampfen des Lösungsmittels destillierte man i. Vak., Sdp._{0.05} $40-50^\circ$ (Badtemp., Kugelrohr). Beim Erkalten erhielt man Kristalle (*XVII*), λ_{\max} 308, 298, 289, 280, 273, 223.5 m μ ($\epsilon = 33300, 10000, 30200, 10600, 14200, 36500$) (in Petroläther).

0.2 g *XVII* in 10 ccm Äther versetzte man mit 0.02 Mol *Äthylmagnesiumbromid* in 20 ccm Äther. Nach 5 Min. zersetzte man mit Ammoniumchloridlösung. Das wie oben aufgearbeitete

¹⁴⁾ T. BRUNN, P.-K. CHRISTENSIN, C. M. HAUG, J. STENE und N. A. SÖRENSEN, Acta chem. scand. **5**, 1244 [1951].

¹⁵⁾ L. J. HAYNES, I. HEILBRON, E. R. H. JONES und F. SONDEIMER, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1583.

rohe Carbinol XVIII wurde in 30 ccm Benzol mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die neutralgewaschene Lösung wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert, Sdp._{0,1} 40°; farblose Kristalle vom Schmp. 75° (aus Petroläther). λ_{\max} 308, 301, 291.5, 276, 233.5, 225 m μ ($\epsilon = 26000, 27000, 31600, 23000, 36100, 23300$) (in Äther). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220, 2120; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1625, 977; $-\text{CH}_3$ 1375 cm⁻¹ (in Tetrachlorkohlenstoff).

C₁₀H₁₀ (130.2) Ber. C 92.24 H 7.74 Gef. C 92.08 H 7.88

2.11-Dichlor-dodeca-dien-(3.9)-diin-(5.7) (XXI): 28 g Dodeca-dien-(2.10)-diin-(5.7)-diol-(4.9) (XX)¹⁶ wurden in 36 g absol. Pyridin gelöst und mit 44.5 g Thionylchlorid chloriert. Bei der Reaktion wurde die Temperatur durch Wasserkühlung zwischen 25 und 35° gehalten. Nach der Reaktion erwärmte man noch 1 Stde. auf 50°. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und erschöpfend ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, getrocknet und eingeengt. Zur Reinigung löste man das Dichlorid in Benzol und filtrierte über Aluminiumoxyd. Der Eindampfrückstand wurde i. Vak. destilliert, Sdp._{0,1} 110° (Badtemp., Kugelrohr), Ausb. 14 g (42% d. Th.). λ_{\max} 317, 297, 280, 264.5, 240.5 m μ ($\epsilon = 18800, 23000, 15800, 9550, 30000$) (in Äther).

Chlorwasserstoff-Abspaltung aus XXI: Im Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Ableitungsrohr und Tropftrichter, wurden 426 mg Natrium in flüssigem Ammoniak zum Amid umgesetzt. Zu der Natriumamid-Suspension gab man sehr rasch 2 g XXI, gelöst in 10 ccm absol. Äther. Nach 4 Min. wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt. Man extrahierte mehrfach mit Petroläther, bis die Petrolätherphase nach intensiver Durchmischung mit dem Ammoniak keine Färbung mehr aufwies. Die vereinigten Petrolätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach 2maliger Chromatographie über Aluminiumoxyd (WOELM, sauer, Akt.-St. I–II) erhielt man 2 Verbindungen mit verschiedenem UV-Spektrum, die in sehr unterschiedlicher Menge anfielen. Die bei der Chromatographie mit Petroläther zuerst eluierte Verbindung hatte in der reinsten Fraktion ein UV-Spektrum, das auf ein En-triin-en hindeutete. Sie absorbierte bei 351.5, 327.5, 307, 288.5, 265, 253, 243, 234 m μ . Die geringe Menge konnte jedoch nicht kristallin erhalten werden. Die zweite Verbindung ließ sich aus Petroläther bei tiefer Temperatur gut kristallisieren. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolzen die farblosen Kristalle bei 103° (XXIV). λ_{\max} 346, 335.5, 324, 305, 288, 267.5, 258 m μ ($\epsilon = 29700, 11150, 35500, 24100, 13900, 102000, 55000$) (in Äther). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210, 2200, 2175; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 3020, 1630, 1580, 980 cm⁻¹ (in Tetrachlorkohlenstoff).

Maleinsäure-anhydrid-Addukt von XXIV: 20 mg der vorstehenden Verbindung vom Schmp. 103° in 3 ccm absol. Benzol erwärmte man im Rohr mit 200 mg Maleinsäure-anhydrid 5 Stdn. auf 95°. Nach dem Erkalten engte man etwas ein und spritzte mit Petroläther an. Dabei kristallisierte das Addukt zusammen mit Maleinsäure-anhydrid, das bei 50° i. Hochvak. absublimiert wurde. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Äther schmolzen die fast farblosen Kristalle bei 169°. IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210; $\text{>C}=\text{O}$ 1850, 1780 cm⁻¹ (in Chloroform).

Dodeca-dien-(8.10)-triin-(2.4.6) (XXIV): 25 g Buten-(2)-yl-(1)-triphenyl-phosphoniumbromid wurden in 250 ccm absol. Äther mit 56 ccm einer 1.1 *n* Butyl-lithiumlösung umgesetzt. Nach 10 Min. gab man 5 ccm Propargylaldehyd, gelöst in 30 ccm absol. Äther, tropfenweise zu und saugte nach 1 Stde. das gebildete Phosphinoxyd ab. Die Ätherlösung wurde neutralgewaschen, getrocknet und der Äther über eine Kolonne mit starkem Rücklauf abdestilliert. Gegen Ende der Destillation gab man 30 ccm Äthanol zu. Die so erhaltene Lösung enthält

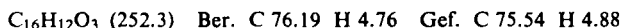
¹⁶) J. B. ARMITAGE, C. L. COOK, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1952, 1998.

1.83 g *Hepta-dien-(3.5)-in-(1)* (XXVII), was durch Titration des Acetylenwasserstoffs bestimmt wurde.

5.2 g *Penta-diin-(1.3)* wurden mit 73 ccm einer *Natriumhypobromit*-Lösung (dargestellt aus 10 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser, 50 g Eis und 5.5 ccm Brom) 4 Stdn. geschüttelt. Das Methylacetylen war in wenig Äther gelöst und mit 3 ccm einer 5-proz. Kaliumstearatlösung als Emulgator versetzt. Nach der Reaktion ätherte man die wäbr. Phase aus, trocknete die vereinigten Ätherauszüge und engte vorsichtig ein. Eine Bestimmung des nicht umgesetzten Acetylenwasserstoffs ergab eine 98-proz. Umsetzung zum Bromid XXVIII. Nach der Bestimmung gab man 20 ccm Äthanol zu der Lösung und zog den Äther völlig ab.

0.92 g XXVII, gelöst in 22 ccm Äthanol, wurden tropfenweise mit 10 ccm einer Lösung versetzt, die in 1 ccm Wasser 2 mg Kupfer(I)-chlorid, 292 mg Isobutylamin und 80 mg Hydroxylamin-hydrochlorid enthielt. Unmittelbar danach gab man tropfenweise 1.43 g *1-Brom-penta-diin-(1.3)* (XXVIII), gelöst in 5 ccm Äthanol, zu und erwärmte rasch auf 50°. Man ließ 30 Min. bei dieser Temperatur reagieren, zersetzte mit Natriumcyanid, goß in Wasser und ätherte 4 mal aus. Die äther. Lösung wurde getrocknet und der Äther ganz abgezogen. Den Rückstand nahm man in Petroläther auf und chromatographierte an Aluminiumoxyd (BROCKMANN, Akt.-St. I—II). Man eluierte zuerst mit Petroläther das bei der Reaktion mitentstandene Dimethyl-tetraacetylen und dann in guter Reinheit das *Dodeca-dien-(8.10)-triin-(2.4.6)* (XXIV). Nach dem Einengen der spektralreinen Fraktionen ließ sich der Kohlenwasserstoff bei tiefer Temperatur aus Petroläther gut kristallisieren. Die farblosen Kristalle schmolzen nach 3maligem Umkristallisieren bei 103°. λ_{\max} 346, 336, 324, 305, 288, 267.5, 258 μ . ($\epsilon = 30300, 10800, 37000, 24000, 12500, 106000, 54900$) (in Äther). Die Kristalle gaben keine Schmp.-Depression beim Mischen mit der aus XXI erhaltenen Verbindung.

Maleinsäure-anhydrid-Addukt von XXIV: 20 mg XXIV in 5 ccm Benzol erwärmte man im Rohr mit 300 mg *Maleinsäure-anhydrid* 6 Stdn. auf 95°. Nach dem Erkalten engte man etwas ein und spritzte mit Petroläther an. Dabei kristallisierte das *Addukt* zusammen mit Maleinsäure-anhydrid, das i. Hochvak. bei 50° absublimiert wurde. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äther schmolzen die fast farblosen Kristalle bei 170°; keine Depression mit dem Addukt aus dem Chlorwasserstoff-Abspaltungsprodukt.



Dodeca-dien-(2.10)-triin-(4.6.8) (XIII): 4.14 g *Penten-(3)-in-(1)*, gelöst in 20 ccm Äther, wurden mit 60 ccm einer *Natriumhypobromit*-Lösung, dargestellt aus 10 g Natriumhydroxyd, 25 ccm Wasser, 50 g Eis und 5.5 ccm Brom, geschüttelt, wobei man 3 ccm einer 5-proz. Kaliumstearatlösung als Emulgator zugesetzt hatte. Die wäbr. Phase wurde 4 mal ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge getrocknet und vorsichtig eingeengt. Quantitative Bestimmung des nichtumgesetzten Acetylenwasserstoffes ergab einen Gehalt von 8.9 g *Bromid* XXV.

280 mg *Hepten-(5)-diin-(1.3)* (XXVI)¹⁷⁾, gelöst in 10 ccm Äthanol, wurden tropfenweise mit 2 ccm einer Lösung versetzt, die in 1 ccm Wasser 2 mg Kupfer(I)-chlorid, 292 mg Isobutylamin und 80 mg Hydroxylamin-hydrochlorid enthielt. Unmittelbar danach gab man tropfenweise 180 mg *1-Brom-penten-(3)-in-(1)* (XXV), gelöst in 10 ccm Äthanol, zu und erwärmte rasch auf 40°. Nach 15 Min. zersetzte man mit Natriumcyanid, nahm in Wasser auf und ätherte 4 mal aus. Die getrocknete Ätherlösung wurde völlig vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Petroläther aufgenommen und an Aluminiumoxyd (WOELM, sauer, Akt.-St. II) chromatographiert. Nach dem Einengen der reinsten Fraktionen konnte man die

¹⁷⁾ F. BOHLMANN und H. VIEHE, Chem. Ber. 87, 712 [1954].

Verbindung durch Tieftemperaturkristallisation krist. erhalten. Man kristallisierte 3mal aus Petroläther um. Die fast farblosen Kristalle schmolzen bei 134°. UV-Spektrum: λ_{\max} 351.5, 327.5, 307, 288.5, 265, 253, 243, 234 $m\mu$ ($\epsilon = 17500, 25200, 18800, 10900, 60000, 69500, 68500, 47000$) (in Äther).

$C_{12}H_{10}$ (154.2) Ber. C 93.46 H 6.53 Gef. C 93.35 H 6.63

2.9-Dichlor-decadien-(3.7)-in-(5) (XXIX): Zu einer Grignard-Lösung, dargestellt aus 160 g Äthylbromid und 40 g Magnesium in 400 ccm Tetrahydrofuran, ließ man 70 g Hexen-(4)-in-(1)-ol-(3)¹⁸, gelöst in 300 ccm Tetrahydrofuran, langsam zutropfen. Man erhitzte das Reaktionsgemisch zum Sieden, bis die Äthan-Entwicklung beendet war. Alsdann fügte man 52 g frisch destillierten Crotonaldehyd, gelöst in 100 ccm Tetrahydrofuran, hinzu und hielt das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. auf 50°. Es wurde mit Eis und Ammoniumchlorid zersetzt, mit Äther extrahiert, sorgfältig neutralgewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, mit Petroläther angespritzt und die Verbindung im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht, Schmp. 90–92° (Lit.¹⁹): 91°, Ausb. 32 % d. Th.

38 g Decadien-(2.8)-in-(5)-diol-(4.7) wurden in 60 ccm absol. Pyridin gelöst und tropfenweise mit 73 ccm Thionylchlorid versetzt, wobei die Temperatur im Reaktionsgefäß durch Kühlung von außen zwischen 25 und 30° gehalten wurde. Nach beendetem Zutropfen erwärmte man vorsichtig auf 50° und hielt das Reaktionsgemisch 1 Stde. bei dieser Temperatur. Man zersetzte mit Eis und ätherische erschöpfend aus. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert. Sdp._{0.2} 80–85° (Badtemp.), Ausb. 14 g (31 % d. Th.).

Chlorwasserstoff-Abspaltung aus XXIX: a) Im Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Ableitungsrohr, wurden 475 mg Natrium in flüssigem Ammoniak zu Natriumamid umgesetzt. Zu der Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak gab man sehr rasch 2 g Dichlorid XXIX, gelöst in 10 ccm absol. Äther. Nach 4 Min. wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt. Man rührte das Reaktionsgemisch 5mal mit Petroläther aus, wusch die vereinigten Petrolätherauszüge mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat, engte i. Vak. ein und chromatographierte an Aluminiumoxyd (WOELM, sauer, Akt.-St. II). Nach erneuter Chromatographie der zuletzt erhaltenen Hauptfraktionen konnte man nach dem UV-Spektrum 2 voneinander verschiedene Verbindungen erhalten, die in sehr unterschiedlicher Menge anfielen. Die zuerst eluierte Verbindung hatte in der reinsten Fraktion das UV-Spektrum eines En-diin-ens (λ_{\max} 311, 292, 276, 261, 244, 235, 230 $m\mu$). Kristallisationsversuche scheiterten an der geringen Menge. Die als zweite eluierte Verbindung ließ sich nach dem Einengen der Fraktionen bei tiefer Temperatur gut kristallisieren. Die fast farblosen Kristalle schmolzen nach 2maligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 75°. UV-Spektrum: λ_{\max} 303.5, 289.5, 234, 225.5 $m\mu$ ($\epsilon = 27600, 32500, 39600, 26000$) (in Äther). Die Verbindung war identisch mit der oben dargestellten (XIX).

b) 2 g Dichlorid XXIX in flüssigem Ammoniak ließ man eine Suspension von 1 Mol. Natriumamid in flüssigem Ammoniak zutropfen. Nach 4 Stdn. zersetzte man mit Ammoniumchlorid und nahm in Petroläther auf. Die Chromatographie lieferte eine kleine Menge einer Substanz mit folgendem UV-Spektrum: λ_{\max} 305, 287 $m\mu$ ($E_{1\%}^{1\text{cm}} = 2140, 2270$) (in Äther). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200, 2170; $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$ 1925; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1620, 945, 930 cm^{-1} (in Tetrachlorkohlenstoff).

¹⁸) E. R. H. JONES und J. T. McCOMBIE, J. chem. Soc. [London] 1943, 261.

¹⁹) I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES und R. A. RAPHAEL, J. chem. Soc. [London] 1943, 268.

Maleinsäure-anhydrid-Addukt von XIX: 20 mg der erhaltenen Verbindung vom Schmp. 75° in 3 ccm absol. Benzol erwärmte man im Rohr mit 200 mg *Maleinsäure-anhydrid* 5 Stdn. auf 95°. Nach dem Erkalten engte man etwas ein und spritzte mit Petroläther an. Dabei kristallisierte das *Addukt* zusammen mit Maleinsäure-anhydrid, das bei 50° i. Hochvak. absublimiert wurde. Die aus Äther umkristallisierten Kristalle wurden i. Hochvak. sublimiert, Schmp. 200°.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.2) Ber. C 73.68 H 5.26 Gef. C 73.04 H 5.25

FERDINAND BOHLMANN, SIMON POSTULKA und JOACHIM RUHNKE

Polyacetylenverbindungen, XXIV¹⁾

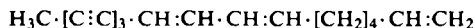
Die Polyine der Gattung *Centaurea* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 29. April 1958)

Die systematische Untersuchung der Polyine aus verschiedenen *Centaurea*-Arten ergibt, daß die meisten Arten als Hauptbestandteil das auch aus anderen Compositen isolierte Tetrain-dien III enthalten. Daneben läßt sich in kleinen Mengen das bereits synthetisch dargestellte¹⁾ Trideca-trien-(1.3.11)-triin-(5.7.9) (XIX), ein Polyin-Keton sowie eine Reihe von polaren Verbindungen isolieren, die anscheinend in naher Beziehung zu den von N. LÖFGREN isolierten Verbindungen Centaur X₁ und X₂ stehen. Die Auftrennung ergab zwei Paare X₁ und X₁' sowie X₂ und X₂', die jeweils identische UV-Spektren zeigen. Die Konstitution von Centaur X₂ (XIV) wird aufgeklärt und die Struktur von X₁' (XVIII) wahrscheinlich gemacht. Die Sektion *Centaureum* der Gattung *Centaurea* L. enthält andere Polyine, deren Strukturen (V, VII, VIII und XIII) aufgeklärt werden konnten. Bemerkenswert ist das Vorhandensein der Chlorhydrin-Gruppierung in VII und VIII. Stereochemische Probleme werden diskutiert. Die unterschiedlichen Polyine in den einzelnen Sektionen der Gattung *Centaurea* L. dürften möglicherweise für die Pflanzensystematik von Interesse sein.

Die Polyine bilden sich bereits bei der Keimung unter Lichtausschluß.

Vor kurzem haben wir die Konstitution der Kohlenwasserstoffe aus den Wurzeln von *Artemisia vulgaris* L. aufgeklärt²⁾ (I und II). Die gleichen Verbindungen finden sich in den oberirdischen Teilen von *Centaurea cyanus*^{2,3)}. N. LÖFGREN³⁾ hat jedoch noch drei andere Polyine — Centaur X₁, X₂ und X₄ — spektroskopisch nachgewiesen.



I: *trans, trans*; II: *trans, cis*

1) XXIII. Mitteil.: F. BOHLMANN und P. HERBST, Chem. Ber. 91, 1631 [1958], vorstehend.

2) F. BOHLMANN, E. INHOFFEN und P. HERBST, Chem. Ber. 90, 124, 1661 [1957].

3) N. LÖFGREN, Acta chem. scand. 3, 82 [1949]; B. HELLSTRÖM und N. LÖFGREN, ebenda 6, 1024 [1952].