

gereinigt. Ausb. 0.2 g (30 % d. Th.) gelbe Nadelchen, Schmp. 190° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20}$ : -122.4° ( $c = 0.78$ , in Pyridin).

$C_{25}H_{26}N_4O_5$  (462.5) Ber. C 64.92 H 5.67 N 12.12 Gef. C 65.09 H 5.70 N 12.07

3. *5-Benzoyl-D-arabinose-phenylosazon* erhält man aus 0.50 g *5-Benzoyl-D-arabinose-phenylhydrason*<sup>1)</sup>, wie unter 1. angegeben. Ausb. 0.25 g (40 % d. Th.) gelbes Kristallpulver, Schmp. 161° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20}$ : -104.8° ( $c = 1.13$ , in Pyridin).

$C_{24}H_{24}N_4O_4$  (432.5) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 Gef. C 66.45 H 5.62 N 13.12

## FERDINAND BOHLMANN und PETER HERBST

### Polyacetylenverbindungen, XXV<sup>1)</sup>

### Synthesen der Polyine aus *Centaurea ruthenica* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

(Eingegangen am 14. Februar 1959)

Es wird die Synthese der aus *Centaurea ruthenica* L. isolierten Polyine<sup>1)</sup> aus  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd bzw. den daraus erhaltenen Acetylen-carbinolen XIX und XX beschrieben. Die anschließende oxydative Verknüpfung mit Propenyl-diacetylen und Allylumlagerung zum 1.2-Diol bzw. direkt zum Chloracetat liefert nach Veresterung bzw. Verseifung die außer dem Chloracetat III natürlich vorkommenden Polyine IV und II. Die IR-Spektren dieser Racemate sind von denen der natürlichen, optisch aktiven Verbindungen nicht zu unterscheiden. Schließlich ist auch der Kohlenwasserstoff I aus *C. ruthenica* L. synthetisch aufgebaut und dadurch wahrscheinlich gemacht worden, daß dieses Polyin identisch ist mit Centaur X<sub>4</sub> aus *C. cyanus* L.<sup>2)</sup>

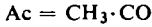
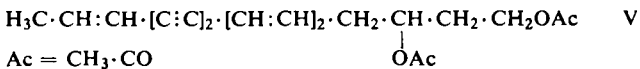
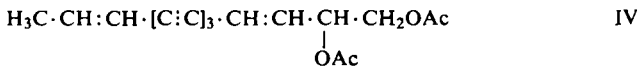
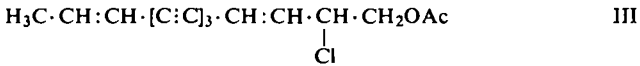
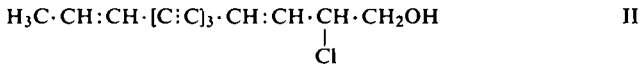
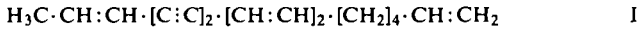
Bei eingehender Untersuchung von verschiedenen Arten der Gattung *Centaurea* L. hat sich herausgestellt, daß die Sektion *Centaureum* sich wesentlich durch eine Reihe ganz anders gearteter Polyine von den übrigen Sektionen dieser Gattung unterscheidet<sup>1)</sup>. Aus *Centaurea ruthenica* L. sind 4 verschiedene Polyine isoliert worden, deren Konstitutionen durch Abbaureaktionen weitgehend gesichert werden konnten, und zwar: neben einem Kohlenwasserstoff I, der mit Centaur X<sub>4</sub><sup>2)</sup> identisch sein könnte, zwei chlorhaltige Verbindungen, das Chlorhydrin II und das Chloracetat III, sowie ein Diacetat (IV)<sup>1)</sup>.

Zusätzlich sind inzwischen kleine Mengen des Diacetats V durch Chromatographie der Mutterlaugen von IV isoliert worden. Dieses Diacetat ist mit Centaur X<sub>2</sub><sup>1)</sup>, dem

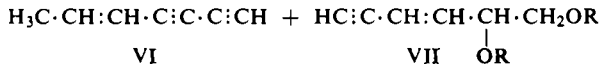
<sup>1)</sup> XXIV. Mitt.: F. BOHLMANN, S. POSTULKA und J. RUHNKE, Chem. Ber. **91**, 1642 [1958].

<sup>2)</sup> N. LÖFGREN, Acta chem. scand. **3**, 82 [1949]; B. HELLSTRÖM und N. LÖFGREN, ebenda **6**, 1024 [1952].

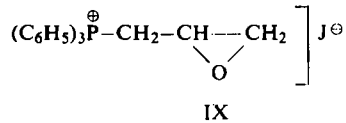
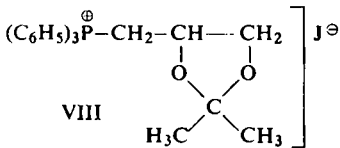
wichtigsten polaren Polyin der anderen Kornblumenarten identisch. Dadurch scheint erwiesen, daß eine direkte Beziehung zwischen der Sektion *Centaurium* und den übrigen Sektionen der Gattung *Centaurea* L. besteht. Die Synthese der neuen Verbindungen sollte die aufgestellten Konstitutionen endgültig erhärten.



Die Polyine II bis IV enthalten im wesentlichen das gleiche chromophore System, so daß wir uns zunächst dem Aufbau eines derartigen Verbindungstyps zuwandten. Das sollte durch oxydative Verknüpfung des bereits bekannten Propenyldiacetylen VI<sup>3)</sup> mit einer Acetylenverbindung mit zwei Sauerstofffunktionen vom Typ VII möglich sein:

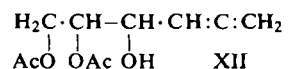
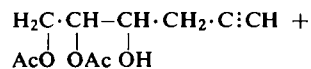
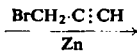
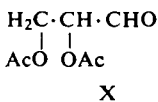


Versuche, Verbindungen vom Typ VII mit Hilfe der Wittig-Reaktion<sup>4)</sup> aufzubauen, sind gescheitert, da die Phosphoniumsalze VIII und IX mit Butyl-lithium keine Ylene bilden.



Offenbar erfolgt bei diesen Verbindungen eine Sekundärreaktion der Ylene, denn im ersten Moment der Zugabe von Butyl-lithium tritt die für Ylene typische Gelbfärbung auf, die jedoch schnell verschwindet.

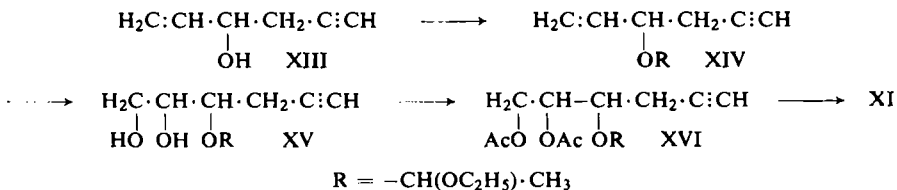
Nun strebten wir den Aufbau des Hydroxy-diacetats XI an. Eine Wasserabspaltung in der Endstufe sollte den gewünschten Verbindungstyp liefern.



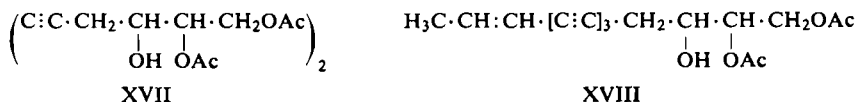
<sup>3)</sup> F. BOHLMANN und H. G. VIEHE, Chem. Ber. 87, 712 [1954].

<sup>4)</sup> Vgl. G. WITTIG, Experientia [Basel] 12, 41 [1956], dort weitere Literatur.

Die Reformatzky-Reaktion von Glycerinaldehyd-diacetat (X)<sup>5)</sup> mit Propargylbromid ergibt in mäßiger Ausbeute die Acetylenverbindung XI neben der entsprechenden Allenverbindung XII<sup>6)</sup>.



Günstiger ist die Umsetzung von Acrolein mit Propargylbromid<sup>6)</sup> zum Carbinol XIII. Zur Einführung der beiden noch fehlenden Sauerstofffunktionen schützt man die bereits vorhandene Hydroxylgruppe durch Umsetzung mit Äthyl-vinyl-äther in Gegenwart katalyt. Mengen Phosphoroxchlorid zum Acetal XIV. Die alkalische Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert die Dihydroxyverbindung XV, die nach Umsetzung mit Acetylchlorid und anschließender Acetalspaltung in guter Ausbeute das Carbinol XI ergibt. Bei der oxydativen Verknüpfung des Carbinols XI mit Propenyldiacetylen (VI)<sup>3)</sup> erhält man neben Tetradecadien-(2.12)-tetraïn-(4.6.8.10) (XXIII) und einem Dihydroxytetraacetat XVII das durch Chromatographie abtrennbare Hydroxydiacetat XVIII.



Durch Wasserabspaltung läßt sich XVIII in IV überführen. Wider Erwarten verläuft diese Reaktion jedoch ungewöhnlich schwer, so daß trotz vielfältiger Variationen keine befriedigende Ausbeute erzielt werden konnte. Die günstigste Methode ist die Wasserabspaltung in Lutidin mit Phosphoroxchlorid bei 140°<sup>7)</sup>. Nach zweimaligem Chromatographieren erhält man eine verhältnismäßig reine Fraktion, aus der jedoch nur ein geringer Teil des racemischen Diacetats IV auskristallisiert. Die Darstellung von II oder III erschien auf diesem Wege so wenig aussichtsreich, daß wir einen anderen Syntheseweg beschriften.

Die Umsetzung von  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd<sup>8)</sup> mit Lithiumacetylid bzw. mit Acetylen-monomagnesiumbromid<sup>9)</sup> ergibt in guter Ausbeute die Acetylenverbindungen XIX bzw. XX.

In ebenfalls guter Ausbeute liefert die oxydative Verknüpfung dieser Verbindungen mit Propenyldiacetylen<sup>3)</sup> das Diol XXIV bzw. das Hydroxyacetat XXV. Das Diol

<sup>5)</sup> H. O. L. FISCHER und E. BAER, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 345 [1932].

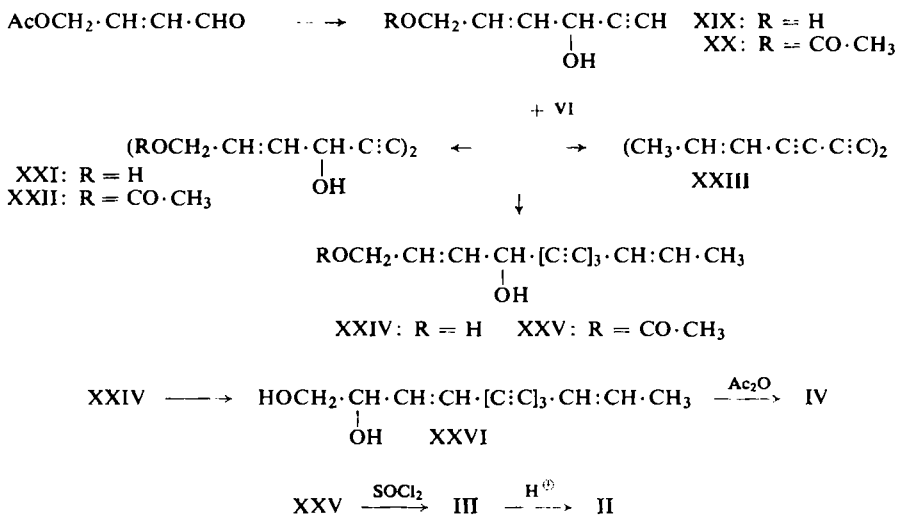
<sup>6)</sup> Allene entstehen offenbar immer als Nebenprodukte; vgl. dazu: L. CROMBIE und A. G. JOCKLIN, J. chem. Soc. [London] 1955, 1740; F. BOHLMANN und K. KIESLICH, Abhandl. Braunschweiger Wiss. Ges. IX, 147 [1957].

<sup>7)</sup> Vgl. O. ISLER und Mitarbb., Helv. chim. Acta 32, 489 [1949].

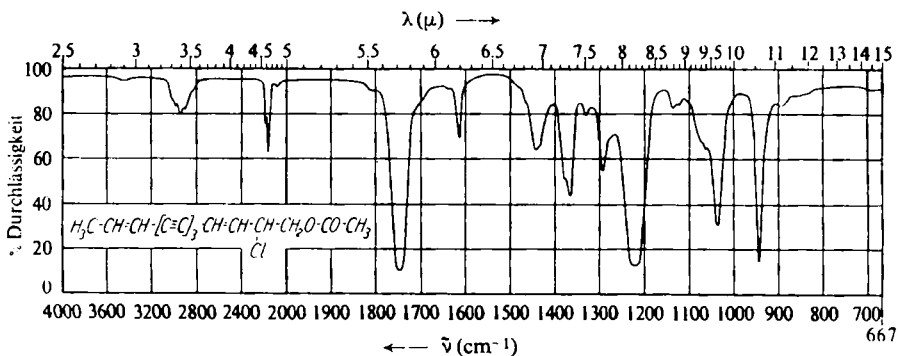
<sup>8)</sup> H. H. INHOFFEN, J. HEIMANN-TROSIEN, H. MUXFELDT und H. KRÄMER, Chem. Ber. 90, 187 [1957].

<sup>9)</sup> E. R. H. JONES, L. SKATTEBÖL und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1956, 4765.

XXIV läßt sich mit verdünnter Mineralsäure unter Allylumlagerung in das Diol XXVI umwandeln, dessen UV- und IR-Spektren völlig identisch mit den entsprechenden Spektren des durch Verseifung aus dem natürlichen Diacetat gewonnenen Diols sind. Lediglich der Schmelzpunkt der racemischen Verbindung liegt etwas tiefer als der des optisch aktiven Diols. Mit Acetanhydrid ergibt XXVI das racemische Diace-



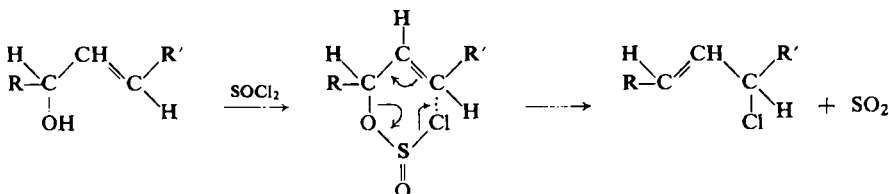
tat IV, das im UV- und IR-Spektrum ebenfalls nicht vom natürlichen Diacetat zu unterscheiden ist. Doch auch hier liegt der Schmelzpunkt des Racemats etwas tiefer.



IR-Spektrum des synthetischen Chloracetats III in Tetrachlorkohlenstoff

Bei der Umsetzung des Hydroxyacetats XXV mit Thionylchlorid erhält man unter Allylumlagerung direkt das racemische Chloracetat III. Das IR-Spektrum ist völlig identisch mit dem des natürlichen Esters (vgl. Abbild.). Ebenso ist das UV-Spektrum nicht von dem des Naturstoffes zu unterscheiden, während der Schmelzpunkt des Racemats wieder etwas tiefer liegt. Die Bildung des Chloracetats III aus XXV erfolgt

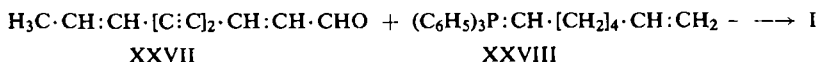
zweifellos nach dem von D. J. CRAM<sup>10)</sup> für einfache Beispiele vorgeschlagenen Mechanismus über eine cyclische Stufe:



Schließlich ergibt das Chloracetat III bei der sauren Umesterung<sup>1)</sup> das racemische Chlorhydrin II, das wiederum mit dem Naturstoff identisch ist. Somit sind alle natürlich vorkommenden Polyine dieses Typs (II–IV) synthetisch zugänglich.

Da der Polyinkohlenwasserstoff I aus *C. ruthenica* L. nur in sehr kleiner Menge isoliert werden konnte, war die Konstitution durch Abbaureaktionen nicht vollkommen sicher aufzuklären. So erschien es in diesem Falle besonders wünschenswert, die vorgeschlagene Struktur<sup>1)</sup> durch Synthese eindeutig zu sichern.

Der Weg war durch die Synthese des Centaur X<sub>3</sub><sup>11)</sup> bereits vorgezeichnet. Die Wittig-Reaktion<sup>4)</sup> von Matricarianal (XXVII)<sup>12)</sup> mit dem Ylen XXVIII<sup>11)</sup> gibt in befriedigender Ausbeute den Kohlenwasserstoff I, der nach sorgfältiger chromatographischer Reinigung aus Petroläther kristallisiert, während die gleichzeitig entstehende  $\Delta^{10}$ -Monocis-Verbindung bei Raumtemperatur flüssig ist.



Die UV- und IR-Spektren der „all“-*trans*-Verbindung sind völlig identisch mit denen des aus *C. ruthenica* L. isolierten Kohlenwasserstoffs „Centaur X<sub>4</sub>“. Der Schmelzpunkt des Syntheseproduktes liegt etwa 1° höher als der des Naturstoffes; der Grund dafür ist vermutlich, daß die aus dem natürlichen Material isolierte sehr geringe Substanzmenge nicht völlig rein war.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. **75**, 332 [1953].

<sup>11)</sup> F. BOHLMANN, E. INHOFFEN und P. HERBST, Chem. Ber. **90**, 1661 [1957].

<sup>12)</sup> F. BOHLMANN und H. J. MANNHARDT, Chem. Ber. **88**, 1330 [1955].

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Unicam-Gerät und dem Beckman-Spektrophotometer DK 1 und die IR-Spektren, wenn nicht anders angegeben in Chloroform, mit dem Leitz-Gerät gemessen. Die Schmelzpunkte sind auf einem Heitzischmikroskop (Leitz) bestimmt worden. Die Analysen verdanken wir Herrn Dr.-Ing. A. SCHÖLLER, Kronach. Alle Operationen wurden bei möglichst tiefer Temperatur und unter weitgehendem Ausschluß von Luft und Licht durchgeführt.

*Acetonglycerin-jodhydrin*: 144 g *Acetonglycerin-p-toluolsulfonat*<sup>13)</sup> und 82 g *Natriumjodid* in 600 ccm Aceton hielt man 36 Stdn. am Sieden, filtrierte warm vom ausgefallenen Salz ab, wusch gut mit Aceton nach und zog die größte Menge Lösungsmittel i. Vak. ab. Der verbliebene Rest wurde stark mit Wasser verdünnt und mehrfach ausgeäthert. Die vereinigten, dunkel gefärbten Ätherauszüge schüttelte man mit 200 ccm 10-proz. Kalilauge, trocknete über Calciumchlorid und verdampfte das Lösungsmittel. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert, Sdp.<sub>10</sub> 73–74°<sup>14)</sup>, Ausb. 60 g (49 % d. Th.).

*Phosphoniumsalz VIII*: 60 g *Acetonglycerin-jodhydrin* erwärmte man mit 71.5 g *Triphenylphosphin* in 300 ccm Toluol in einer Druckflasche 16 Stdn. auf 130°. Das Lösungsmittel wurde abgegossen, der zurückgebliebene Kristallbrei mit wenig Aceton ausgekocht und die feinkrist. Substanz abgesaugt. Nach zweimaligem Auskochen der Kristalle mit Äther zur Entfernung nicht umgesetztem Triphenylphosphins trocknete man bei 50° i. Vak., Ausb. 46 g (37 % d. Th.), Schmp. 195° (Zers.).



*Phosphoniumsalz IX*: Die Mischung von 55 g  $\gamma$ -*Jod-propylenoxyd*<sup>15)</sup> mit 87 g *Triphenylphosphin* in 250 ccm Benzol hielt man 16 Stdn. am Sieden, goß das Lösungsmittel ab, kochte den zurückbleibenden Kristallbrei mit wenig Aceton aus und saugte die Kristalle ab. Zur Entfernung von nicht umgesetztem Triphenylphosphin kochte man die Kristalle zweimal mit je 100 ccm Äther aus und trocknete sie bei 60° i. Vakuumtrockenschrank. Schmp. 260° (Zers.), Ausb. 40 g (30 % d. Th.).



*Hexen-(5)-in-(1)-ol-(4) (XIII)*: Feine Zinkspäne wurden mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von 1 % Salpetersäure erwärmt, mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen, getrocknet und bei ca. 200° wenig Jod aufsublimiert. 73.5 g so aktiviertes Zink legte man im Rundkolben zusammen mit 100 ccm Äther und 10 ccm Tetrahydrofuran vor und ließ unter Rühren mit 15 g Propargylbromid reagieren. Alsdann ließ man 118.5 g *Propargylbromid* und 52 g *Acrolein*, gelöst in 150 ccm Äther, innerhalb von 3 Stdn. zutropfen, wobei das Gemisch stets im Sieden blieb. Nach beendeter Zugabe zersetzte man mit Eis und 150 ccm Eiscsig. Man zog mit Methylenchlorid aus, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat, wusch mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde i. Vak. destilliert, Sdp.<sub>11</sub> 48°, Ausb. 36.5 g (41 % d. Th.). IR-Spektrum: –OH 3650; –C≡CH 3280, 2120/cm.

*Azobenzolcarbonsäureester*: Die Mischung von 1.5 g Azobenzolcarbonsäure-(4)-chlorid in 10 ccm Benzol und 400 mg XIII in 5 ccm Pyridin wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Ausschütteln mit Natronlauge nahm man in Äther auf. Den nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand filtrierte man in Benzol über Aluminiumoxyd.

<sup>13)</sup> K. FREUDENBERG und H. HESS, Liebigs Ann. Chem. **448**, 121 [1926].

<sup>14)</sup> Vgl. E. FISCHER und E. PFÄHLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1610 [1920].

<sup>15)</sup> E. WEDEKIND und E. BRUCH, Liebigs Ann. Chem. **471**, 73 [1929].

Nach Abdampfen des Benzols kristallisierte man aus Äther/Petroläther, Schmp. 78°. IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  3280;  $-\text{COOR}$  1710/cm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (304.3) Ber. C 74.98 H 5.30 Gef. C 75.05 H 5.56

*Acetaldehyd-äthyl-[5.6-dihydroxy-hexin-(1)-yl-(4)]-acetal (XIV)*: Zu 93 g Äthyl-vinyl-äther, der 2 Tropfen frisch dest. Phosphoroxchlorid enthält, ließ man langsam 41 g Carbinol XIII tropfen, wobei stärkere Erwärmung eintrat. Nach beendeter Zugabe erwärmte man weitere 30 Min. zum Sieden, destillierte nicht umgesetzten Vinyläther ab und reinigte den Rückstand durch Destillation über eine Kolonne, Sdp.<sub>11</sub> 64.5°, Ausb. 40 g (56 % d. Th.). IR-Spektrum:  $-\text{OH}$  keine Absorption;  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  3280/cm.

*Acetaldehyd-äthyl-[5.6-dihydroxy-hexin-(1)-yl-(4)]-acetal (XV)*: In einem Stutzen suspendierte man 40 g XIV unter mechanischem Rühren in 400 ccm Wasser und ließ eine Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 800 ccm Wasser zutropfen, wobei die Temperatur auf 5° gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde das Rühren eingestellt und die alsbald zu einem Gel erstarrende Masse 2 Stdn. stehengelassen. Man erwärmte 1 Stde. auf einem Dampfbad, filtrierte scharf ab und wusch mit 150 ccm kaltem Wasser nach. Das Filtrat wurde mit 700 g wasserfreiem Kaliumcarbonat ausgesalzen, wobei sich eine organische Phase abschied. Nach ihrer Abtrennung schüttelte man die wäbr. Phase portionsweise mit 400 ccm Methylchlorid aus, vereinigte mit der vorher abgetrennten Phase, trocknete über Kaliumcarbonat und verdampfte das Lösungsmittel. Den Rückstand destillierte man i. Vak., Sdp.<sub>0,9</sub> 138°; Ausb. 13.1 g (27 % d. Th.). IR-Spektrum:  $-\text{OH}$  3560, 3400;  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  3280/cm.

*Acetaldehyd-äthyl-[5.6-diacetoxy-hexin-(1)-yl-(4)]-acetal (XVI)*: Zu 12.7 g Diol XV, gelöst in 40 ccm Benzol und 22 ccm Pyridin, gab man unter Eiskühlung langsam 10 ccm frisch dest. Acetylchlorid. Nach beendeter Zugabe ließ man die Temperatur langsam auf Raumtemperatur steigen, hielt dabei 2 Stdn. und erwärmte anschließend 1 Stde. auf 60°. Es wurde mit Eis zersetzt und erschöpfend ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wusch man mit verd. Schwefelsäure und Wasser, trocknete über Natriumsulfat und zog das Lösungsmittel ab. IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  3280;  $-\text{OAc}$  1730/cm.

#### 5.6-Diacetoxy-hexin-(1)-ol-(4) (XI)

a) 10.9 g wie oben aktiviertes Zink legte man im Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, vor, ließ mit 2 g Propargylbromid in 10 ccm Tetrahydrofuran reagieren und ließ innerhalb einer Stde. weitere 24.2 g Propargylbromid und 19.3 g Glycerinaldehyd-diacetat<sup>5)</sup>, in 100 ccm Tetrahydrofuran gelöst, zutropfen, wobei das Lösungsmittel stets siedete. Nach beendeter Zugabe erwärmte man weitere 30 Min. zum Sieden, zersetzte mit 200 ccm 15-proz. Essigsäure, isolierte das Reaktionsprodukt mit Methylchlorid, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat, wusch mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde i. Vak. destilliert, Sdp.<sub>0,92</sub> 80–140° (Badtemp.). Die erhaltenen 19.3 g Destillat chromatographierte man an 600 g Aluminiumoxyd (WOELM, sauer, Akt.-St. II), wobei man mit Benzol/Äther (1:1) 5 g des reinen Carbinols XI eluierte, Ausb. 21 % d. Th. IR-Spektrum:  $-\text{OH}$  3550;  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  3280;  $-\text{OAc}$  1730, 1250/cm.

b) 15 g ungereinigtes XVI wurden in 150 ccm Tetrahydrofuran mit 1.5 g Schwefelsäure in 30 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten neutralisierte man die Säure mit Natriumcarbonat und zog das organische Lösungsmittel i. Vak. weitgehend ab. Man verdünnte weiter mit Wasser und ätherte mehrfach aus. Die vereinigten Ätherauszüge wusch man mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und verdampfte das Lösungsmittel. Der Rückstand wurde i. Vak. im Kugelrohr destilliert, Sdp.<sub>0,1</sub> 110° (Badtemp.); Ausb. 9 g (67 % d. Th.).

12.13-Diacetoxy-trideca-en-(2)-triin-(4.6.8)-ol-(11) (XVIII): 6 g XI und 2.5 g Hepten-(2)-diin-(4.6)<sup>3)</sup> in 150 ccm Methanol wurden mit 15 g Kupfer(I)-chlorid und 45 g Ammoniumchlorid in 150 ccm Wasser und 1.5 ccm Salzsäure 6 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Man isolierte das Reaktionsgemisch mit Äther. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde in mit Petroläther gesättigtem 90-proz. Methanol gelöst und zur Entfernung des mitentstandenen Tetradeca-dien-(2.12)-tetrains-(4.6.8.10) viermal mit je 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Nach Verdünnen der Methanolphase mit Wasser nahm man das Reaktionsprodukt erneut in Äther auf und chromatographierte den nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand an 400 g Aluminiumoxyd (WOELM, sauer, Akt.-St. III). Mit Benzol/Äther (2:1) eluierte man 3 g der gewünschten Verbindung. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  329, 308, 290, 272, 256, 243, 231 m $\mu$ .

12.13-Diacetoxy-trideca-dien-(2.10)-triin-(4.6.8) (IV): 2.5 g XVIII löste man in 15 ccm Xylol und erwärmte auf 140°. Tropfenweise setzte man 1.6 g frisch dest. Phosphoroxychlorid und 7 ccm Lutidin in 10 ccm Xylol hinzu und hielt nach beendeter Zugabe weitere 45 Min. bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten zersetzte man mit Eis, trennte die Xyloischiicht ab und schüttelte diese nacheinander mit Wasser, verd. Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser aus. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. reinigte man den Rückstand in Äther/Petrolätherlösung mit Tierkohle. Die Gesamtausb. betrug nach dem Spektrum 710 mg (31 % d. Th.) der gewünschten Verbindung.

Nach Abziehen des Lösungsmittels chromatographierte man die Substanz an 200 g Aluminiumoxyd (WOELM, sauer, Akt.-St. II), wobei man mit Petroläther/Methylenchlorid (2:1) nur eine grobe Auftrennung erhielt, die zu keinem krist. Produkt führte. Bei einer erneuten Chromatographie der spektral saubersten Fraktionen an 200 g Aluminiumoxyd eluierte man mit Petroläther/Methylenchlorid (3:1) 100 mg krist. Substanz, die nach viermaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 76° schmolz. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  354.5, 330, 309, 290, 267, 255, 246, 235 m $\mu$  ( $\epsilon = 20400, 27800, 20900, 12400, 60400, 75800, 72900, 52000$ ). IR-Spektrum:  $-C \equiv C$  2180, 2160;  $-OAc$  1735, 1225;  $CH_2-CH$  1610, 945/cm in Tetra-chlorkohlenstoff.

Hexen-(4)-in-(1)-diol-(3.6) (XIX): 1.3 g Lithium, gelöst in flüssigem Ammoniak, überführte man in Lithiumacetylid und ließ innerhalb von 10 Min. 5 g  $\gamma$ -Acetoxy-crotonaldehyd<sup>8)</sup>, gelöst in 10 ccm Äther, zutropfen. Man ließ 45 Min. reagieren, zersetzte mit Ammoniumchlorid und ließ unter Stickstoff das Ammoniak verdampfen. Der Rückstand wurde mit Äther mehrfach ausgezogen, der Salzbrei in wenig Wasser gelöst und ebenfalls mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge trocknete man über Natriumsulfat und zog das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert, Sdp.<sub>0.01</sub> 120–125° (Badtemp.), Ausb. 1.7 g (40 % d. Th.). IR-Spektrum:  $-OH$  3400;  $-C \equiv CH$  3250, 2100/cm.

Trideca-dien-(2.11)-triin-(4.6.8)-diol-(10.13) (XXIV): 2.35 g Hepten-(2)-diin-(4.6)<sup>3)</sup> und 800 mg XIX wurden in 100 ccm Methanol mit 20 g Ammoniumchlorid und 6.6 g Kupfer(I)-chlorid in 100 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure 6 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther isoliert. Der beim Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in 90-proz. Methanol, das vorher mit Petroläther gesättigt war, gelöst und zur Abtrennung des entstandenen Kohlenwasserstoffs viermal mit je 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Die Methanolphase ätherte man nach Verdünnen mit Wasser erschöpfend aus. Der nach Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 136°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  331.5, 310, 291, 274.5, 258.5, 244.5, 232 m $\mu$  ( $\epsilon = 10300, 14300, 11000, 6500, 3800, 106000, 73000$ ).



*Trideca-dien-(2.10)-triin-(4.6.8)-diol-(12.13)* (XXVI): Man erwärmte 500 mg XXIV in 80 ccm Methanol mit 20 ccm 25-proz. Schwefelsäure  $5\frac{1}{2}$  Stdn. auf 55°. Nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser wurde die Säure mit Natriumcarbonat neutralisiert und das Diol mit Äther isoliert. Der nach Trocknen und Verdampfen des Äthers verbleibende ölige Rückstand kristallisierte auf Zugabe von Chloroform. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther schmolzen die farblosen Kristalle bei 112°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  354, 330, 308.5, 290, 269, 255, 245, 235.5  $m\mu$  ( $\epsilon$  — 20200, 27600, 21000, 12200, 60000, 76000, 72700, 51500). IR-Spektrum: —OH 3540, 3400; —C $\equiv$ C— 2180, 2160; —CH—CH— 1610, 945/cm.

$C_{13}H_{12}O_2$  (200.2) Ber. C 77.98 H 6.04 Gef. C 78.00 H 5.90

*12.13-Diacetoxy-trideca-dien-(2.10)-triin-(4.6.8)* (IV): Man löste 70 mg XXVI in 1 ccm absol. Pyridin, versetzte tropfenweise mit 1 ccm frisch dest. Acetanhydrid und erwärmte 90 Min. auf 70°. Es wurde mit Wasser zersetzt und erschöpfend ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wusch man mit wenig Schwefelsäure (1:10), neutralisierte mit Hydrogencarbonat, trocknete über Natriumsulfat und verdampfte das Lösungsmittel. Der verbleibende Rückstand wurde mit Petroläther dreimal ausgekocht und die Petrolätherauszüge i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmolzen die farblosen Kristalle bei 75.5°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  354.5, 330, 309, 290, 267, 255, 246, 235  $m\mu$  ( $\epsilon$  = 17900, 24600, 17500, 10100, 59500, 71500, 71000, 50400). IR-Spektrum: —C $\equiv$ C— 2180, 2160; —OAc 1730; —CH=CH— 1612, 945/cm in Tetrachlorkohlenstoff.

$C_{17}H_{16}O_4$  (284.3) Ber. C 71.82 H 5.68 Gef. C 71.92 H 5.81

*6-Acetoxy-hexen-(4)-in-(1)-ol-(3)* (XX): Unter ständigem Einleiten von Acetylen, das durch eine mit Aceton/Kohlensäure gekühlte Kühlfalle von anhaftendem Aceton befreit wurde, in 25 ccm absol. Tetrahydrofuran und portionsweisem Eintragen von 28 ccm einer Grignard-Lösung (208 mg Äthylmagnesiumbromid im ccm Tetrahydrofuran enthaltend) wurde das Acetylenmonomagnesiumbromid dargestellt<sup>9)</sup>. Unter Eiskühlung setzte man 5 g  $\gamma$ -Acetoxy-crotonalddehyd<sup>8)</sup> in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran sehr rasch zu und ließ 4 Stdn. reagieren. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesätt. Ammoniumchloridlösung zersetzt und erschöpfend ausgeäthert. Nach Trocknen der Ätherauszüge und Verdampfen des Lösungsmittels destillierte man den Rückstand im Kugelrohr, Sdp.<sub>0.05</sub> 90–95° (Badtemp.), Ausb. 2.3 g (40% d. Th.). IR-Spektrum: —OH 3550, 3400; —C $\equiv$ CH 3300, 2110; —OAc 1730/cm.

*13-Acetoxy-trideca-dien-(2.11)-triin-(4.6.8)-ol-(10)* (XXV): 3 g Hepten-(2)-diin-(4.6)<sup>3)</sup> und 2.3 g XX wurden in 200 ccm Methanol mit 45 g Ammoniumchlorid und 15 g Kupfer(I)-chlorid in 200 ccm Wasser und 2 ccm Salzsäure 5 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Man isolierte das Reaktionsprodukt mit Äther. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in 90-proz. Methanol, das mit Petroläther gesättigt war, gelöst und der mit angefallene Kohlenwasserstoff viermal mit je 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Nach Verdünnen mit Wasser ätherte man die Methanolphase erschöpfend aus, trocknete die Ätherauszüge und verdampfte das Lösungsmittel. Den verbleibenden Rückstand chromatographierte man an 200 g Aluminiumoxyd (WOELM, sauer, Akt.-St. III) und eluierte mit Petroläther/Äther (2:1) 1 g reine Substanz. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  331, 310, 291, 274, 258, 244, 232  $m\mu$ .

*13-Acetoxy-12-chlor-trideca-dien-(2.10)-triin-(4.6.8)* (III): 900 mg XXV in 50 ccm Äther versetzte man mit 10 ccm Thionylchlorid. Nach Verdampfen des Lösungsmittels gab man nochmals 5 ccm Thionylchlorid hinzu, erwärmte 5 Min. auf dem Wasserbad und zog das Thionylchlorid i. Vak. ab. Den verbliebenen Rückstand löste man in Petroläther/Benzol und chromatographierte an 100 g Aluminiumoxyd (WOELM, sauer, Akt.-St. II). Mit Petroläther/Äther (3:1) eluierte man eine Substanz, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus

Petroläther bei 40° schmolz. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  356, 331, 310, 291, 256, 248, 236 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 16400, 22200, 15800, 8700, 67100, 64600, 44700), IR-Spektrum s. Abbild.

$C_{15}H_{13}ClO_2$  (260.6) Ber. C 69.12 H 5.03 Gef. C 68.98 H 4.95

*12-Chlor-trideca-dien-(2.10)-triin-(4.6.8)-ol-(13) (II)*: 100 mg III in 5 ccm Methanol wurden mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend nahm man nach Zugabe von Wasser in Äther auf und kristallisierte den verbleibenden Eindampfrückstand aus Petroläther. Die farblosen Kristalle schmolzen bei 65.5–66.5°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  356, 331, 309, 291, 256, 247, 236 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 18000, 25000, 18900, 11500, 69500, 67400, 47700). IR-Spektrum: –OH 3530;  $C\equiv C$ – 2185, 2170; –CH–CH– 1610, 945/cm.

$C_{13}H_{11}ClO$  (218.7) Ber. C 71.39 H 5.04 Gef. C 71.88 H 5.29

*Heptadeca-tetraen-(1.7.9.15)-diin-(11.13) (I)*: 1.4 g  $\Delta^6$ -Heptenyl-triphenyl-phosphoniumbromid<sup>11)</sup> wurden sorgfältig getrocknet und fein gepulvert in 30 ccm absol. Äther suspendiert und unter Rühren mit der äquivalenten Menge Butyl-lithium in Äther umgesetzt. Nach einer Stde. wurden 0.4 g *Deca-dien-(2.8)-diin-(4.6)-al-(1)*<sup>12)</sup> gelöst in 30 ccm absol. Äther, zugesetzt. Die Reaktionslösung kochte man 1½ Stdn. und filtrierte das ausgefallene Phosphinoxid-Salzgemisch ab. Die Ätherlösung wurde mit verd. Säure gewaschen, der Äther i. Vak. abgezogen und der Rückstand, in tiefsiedendem Petroläther gelöst, an 200 g Aluminiumoxyd (BROCKMANN, Akt.-St. I–II) chromatographiert. Bei Zusatz von 1% Äther konnte die *cis*-Verbindung als erstes Eluat erhalten werden, die jedoch nur bei tiefen Temperaturen kristallisierte. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  338, 316.5, 297.5, 280.5, 267, 252 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 22000, 30400, 22400, 13300, 21100, 23300); IR-Spektrum: –CH=CH<sub>2</sub> 1820, 1630, 990, 912; –CH–CH 1625, 945; –[CH–CH]<sub>2</sub>– (*trans,cis*) 980, 937, 840, 713/cm in Tetrachlorkohlenstoff.

Mit dem gleichen Petroläther/Äther-Gemisch folgte die *trans*-Verbindung, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 28.5–29.5° schmolz. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  336, 314, 296, 279.5, 266, 250.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 31300, 43400, 32050, 19650, 32800, 41000); IR-Spektrum: –CH=CH<sub>2</sub> 1820, 1630, 912; –CH=CH– 1625, 945;  $C\equiv C$  2190, 2115; –[CH–CH]<sub>2</sub> 980/cm in Tetrachlorkohlenstoff.

*Maleinsäureanhydrid-Addukt*: 20 mg der *trans*-Verbindung wurden mit 250 mg *Maleinsäureanhydrid* in 5 ccm Benzol 5 Stdn. im Rohr auf 100–110° erwärmt. Nach dem Einengen der Lösung erhielt man beim Anspritzen der Lösung mit Petroläther gelbe Kristalle, die durch Sublimation i. Hochvak. bei 50° von überschüss. Maleinsäureanhydrid befreit wurden. Nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther schmolzen die fast farblosen Kristalle bei 125°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  283.5, 267.5, 253, 240.5, 228.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 13400, 17300, 11900, 5900, 2940).

$C_{21}H_{22}O_3$  (322.4) Ber. C 78.23 H 6.88 Gef. C 77.77 H 6.98