

<i>t</i> Min.	anorg. Phosphat $\mu\text{Mol}$	Spaltung %
0	0	0
1	0.067	5.8
30	0.039	3.8
90	0.050	4.6
Veraschung	0.923	= 100

Die papierelektrophoretische Untersuchung der Inkubationslösung zeigte, daß die geringe Menge freigesetzten anorg. Phosphats auf Verunreinigung durch II zurückzuführen ist, während V unverändert bei  $R_{\text{PO}_4}$  1.24 wanderte.

*Säurehydrolyse:* Proben von je  $5 \mu\text{Mol}$  in  $0.2 \text{ ccm } 5n \text{ HCl}$  wurden verschiedene Zeiten auf  $100^\circ$  erhitzt und anschließend papierelektrophoretisch untersucht: Nach 75 Min. war V quantitativ zu einem Gemisch von II, VI und anorg. Phosphat hydrolysiert.

*Oxydationsversuch mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung:*  $10 \mu\text{Mol}$  der freien Säure V wurden tropfenweise mit 2-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bis zur bleibenden Violettfärbung versetzt. Bei der Papier-electrophorese wanderte die Verbindung unverändert.

*5-Hydroxy-3-methyl- $\Delta^2$ -pentensäure-5-phosphat (VI)*

Die in  $F_4$  befindliche Säure wurde papierelektrophoretisch und papierchromatographisch (Bedingungen wie bei Synthese der 5-Phospho-mevalonsäure) mit einem authent. Präparat<sup>31)</sup> identifiziert. Wie jene entfärbt die Verbindung momentan  $\text{KMnO}_4$  oder Bromlösungen unter Bildung derselben Reaktionsprodukte, die papierelektrophoretisch getrennt wurden: Pyridin/Acetat-Puffer, pH 6.2; Reaktionsprodukte für  $\text{KMnO}_4$ :  $R_{\text{PO}_4}$  0.86, für Brom:  $R_{\text{PO}_4}$  0.71, 0.62.

<sup>31)</sup> B. HUBER, Diplomarb. Univ. München.

## FRANZ WILLE und RUDOLF STRASSER<sup>1)</sup>

### Zur Kenntnis des Diäthynylketons

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. März 1961)

*Herrn Prof. Dr. ing. Dr. ing. e. h. E. Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Oxydation von Diäthynylcarbinol (II) zu Diäthynylketon (I) und dessen Reaktionen mit *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff und mit HSCN werden beschrieben. II wird durch Umsetzen von Propinal mit Äthynylmagnesiumbromid erhalten. Bei dieser Reaktion entstehen außerdem Octatriin-(1.4.7)-diol-(3.6) (VIII) und Undecatetra-(1.4.7.10)-triol-(3.6.9) (IX).

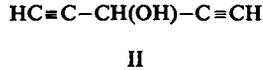
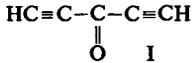
Acetylenketone, bei welchen die Carbonylgruppe von zwei substituierten Acetylen-gruppen flankiert ist, wurden von C. K. LIANG<sup>2)</sup> und von J. CHAUVELIER<sup>3)</sup> aus den

<sup>1)</sup> Dissertat. Univ. München 1959.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France **53**, 41 [1933].

<sup>3)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **212**, 793 [1941].

entsprechenden Alkoholen durch Oxydation als recht beständige Verbindungen erhalten. Wir haben den Grundkörper, das Diäthynylketon (I), durch Oxydation des Diäthynylcarbinols (II) mit Dichromat-Schwefelsäure dargestellt. Dabei wird I unmittelbar nach seiner Bildung dem Reaktionsgemisch entzogen und in tiefgekühlten Fallen aufgefangen.



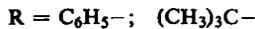
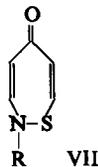
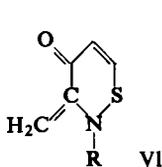
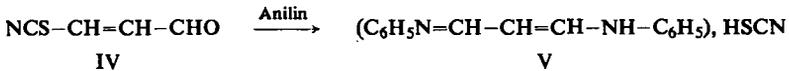
Das Keton ist eine farblose, wenig wasserlösliche, die Schleimhäute stark reizende Flüssigkeit. Es färbt sich bei Raumtemperatur in wenigen Minuten gelb, später schwarz. Auch im Kühlschrank ist I nur wenige Stunden haltbar; bei  $-80^\circ$  aber kann es längere Zeit aufbewahrt werden. Beim Erwärmen tritt Verpuffung unter starker Rußentwicklung ein.

Das IR-Spektrum von I zeigt starke Banden bei 3250, 2100, 1635, 1150 und 723/cm. Die ersten beiden sind für die  $\text{HC}\equiv$ - und  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ -Valenzschwingung charakteristisch; die beiden Banden bei 1635/cm und 1150/cm kennzeichnen die  $\text{>CO}$ -Gruppe.

Das Keton gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung ein farbloses Silbersalz. Mit einer salzsauren Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin erhält man einen roten, amorphem Niederschlag. Beim Zugeben von Basen zersetzt sich das Keton rasch unter Wärmeentwicklung. Die große Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu bekannten Diacetylenketonen ist bemerkenswert. Dipropinylketon<sup>3)</sup> z. B. setzt sich mit wäbrigem Ammoniak erst bei erhöhter Temperatur um; bei  $180^\circ$  wird Lutidon gebildet.

Ein kristallisiertes 1:1-Addukt erhält man aus I mit *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff. Die Verknüpfung erfolgt dabei in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe. Wie wir am Beispiel des Propinal und des Butinons zeigen konnten<sup>4)</sup>, geben Verbindungen mit einer Äthinoylgruppe ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}$ ) diese Reaktion. Ob die Verknüpfung des Thioharnstoffs über das Schwefelatom oder ein Stickstoffatom erfolgt – beim Propinal konnten beide Möglichkeiten realisiert werden –, haben wir noch nicht untersucht. Auch mit Rhodanwasserstoffsäure erhält man nur das Monoaddukt, Rhodanvinyl-äthynylketon,  $\text{NCS}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{CH}$  (III).

III unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen Anilin vom Rhodan-acrolein (IV) (aus Propinal und Rhodanwasserstoffsäure erhältlich). IV setzt sich mit 2 Moll.



Anilin zu dem rhodanwasserstoffsauren Salz des Malondialdehyd-dianils (V)<sup>5)</sup> um. Rhodanvinyl-äthynylketon dagegen reagiert nur mit 1 Mol. Anilin. Dabei wird Blau-

4) F. WILLE und Mitarbb., unveröffentlicht.

5) L. CAPELLER, Diplomarb. Univ. München 1960.

säure abgespalten und die Acetylengruppe verschwindet, wie das IR-Spektrum zeigt. Setzt man die erhaltene Verbindung mit tert.-Butylamin um, so wird Anilin durch tert.-Butylamin substituiert. Als Konstitution dieser beiden neuen Verbindungen diskutieren wir die heterocyclischen Ringe VI oder VII.

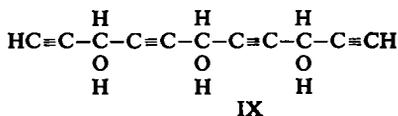
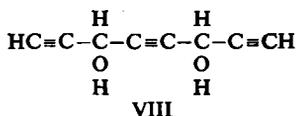
#### ZUR DARSTELLUNG VON DIÄTHINYLCARBINOL

Diäthynylcarbinol (II), das Ausgangsmaterial für I, wird nach E. R. H. JONES, L. SKATTEBÖL und M. C. WHITING<sup>6)</sup> durch Umsetzen von Ameisensäure-äthylester mit Äthynylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran hergestellt. R. A. KRIEGER<sup>7)</sup> konnte II auch aus Propinal mit Äthynylmagnesiumbromid erhalten. Wir haben die Reaktionsbedingungen weiter verbessert und konnten das Carbinol — ebenfalls unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel — in einer Ausbeute von etwa 65%, bezogen auf Propinal, darstellen.

Die Ausbeute an II ist vom molaren Verhältnis der Reaktionspartner abhängig. Verwendet man unter sonst gleichen Versuchsbedingungen das 1.4fache der optimalen Menge Propinal, so entsteht nur eine geringe Menge Diäthynylcarbinol neben zwei mehrwertigen Alkoholen. Einer davon, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Schmp. 92°, gibt ein schwerlösliches Silbersalz und nimmt bei der katalytischen Hydrierung (Palladiumkohle) 6 Moll. Wasserstoff auf. Er entsteht auch aus Propinal und Acetylen-di-magnesiumbromid in Äther. In Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum handelt es sich um Octatriin-(1.4.7)-diol-(3.6) (VIII).

Der zweite Alkohol, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, Schmp. 147°, gibt ebenfalls ein farbloses Silbersalz und nimmt 8 Moll. Wasserstoff auf.

Das IR-Spektrum entspricht dem des ersten Alkohols, daher dürfte ihm die Konstitution IX zuzuschreiben sein.



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für Unterstützung der Arbeit. Ebenfalls danken wir Herrn Dir. Dr. A. STEINHOFFER von der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die freundliche Überlassung von Propinol.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Diäthynylketon (I):* Die Oxydation wird in einem 1.5-l-Vierhals-Sulfierkolben, der mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und weitulmiger Kapillare versehen ist, durchgeführt. Zum Auffangen des gebildeten Ketons ist das obere Ende des Rückflußkühlers über zwei Fallen, von denen die erste mit Trockeneis/Tri<sup>\*)</sup> und die zweite mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Die Kapillare ist zur Regelung der Luftzufuhr mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen. Man stellt einen Innendruck von 17 Torr ein. Das Kühlwasser für den Rückflußkühler wird auf 12° temperiert.

Man gibt 200 ccm 33-proz. Schwefelsäure in den Reaktionskolben, läßt unter intensivem Rühren im Lauf von 40 Min. eine Lösung von 24 g *Diäthynylcarbinol* und 38.8 g Kalium-

\*) Tri = Trichloräthylen.

6) J. chem. Soc. [London] 1956, 4765.

7) Dissertat. Univ. München 1951.

chromat in 200 ccm Wasser zutropfen und rührt unter Luftdurchleiten noch  $\frac{1}{2}$  Stunde. Dann läßt man den Falleninhalte auftauen und trennt die spezifisch leichtere Schicht, die aus *I* besteht, ab (15 g).

Zur Reinigung gibt man das Keton in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle, die über einen Dreiweghahn mit einer zweiten Falle verbunden ist. Man evakuiert das System auf  $10^{-3}$  Torr und schließt den Hahn. Nun wird die leere Falle mit flüssigem Stickstoff und die das Keton enthaltende Falle mit Trockeneis-Tri gekühlt. Nach zwei Stunden sind etwa 2 g des Ketons in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Man fügt eine Spatelspitze frischgeglühtes Natriumsulfat hinzu und hält die Falle verschlossen bei  $-80^\circ$ . Nach 15 Stunden entnimmt man vorsichtig eine Probe aus der farblosen, überstehenden klaren Lösung. Mit dieser Probe sind mehrere CH-Bestimmungen durchgeführt worden. Da die Verbindung stets im Analysenrohr explodierte, konnten keine befriedigenden Werte erhalten werden.

$C_5H_2O$  (78.1) Ber. C 76.92 H 2.58 Gef. C 75.47 H 4.18

*Diäthynylketon und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff*: Eine Lösung von 0.8 g (0.01 Mol) *I* in 5 ccm Essigester gibt man zu einer Suspension von 2 g *N.N'-Diphenyl-thioharnstoff* in 5 ccm Essigester. Der Thioharnstoff löst sich unter Gelbfärbung, und nach 2 Stdn. beginnen sich gelbe Kristalle abzuscheiden (0.4 g). Schmp.  $115-116.5^\circ$  nach dem Umlösen aus Essigester.

$C_{18}H_{14}N_2OS$  (306.4) Ber. C 70.50 H 4.61 N 9.14 Gef. C 70.07 H 5.13 N 9.12

UV-Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\max}$  355 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4.45.

IR-Spektrum (KBr-Preßling):  $HC\equiv$  3280/cm;  $-C\equiv C-$  2100/cm;  $>C=O$  1617/cm.

2 g der Additionsverbindung werden in 10 ccm flüssigem Ammoniak gelöst. Nach dem Absieden des Ammoniaks bei Raumtemperatur verbleibt ein gelber Rückstand. Aus diesem wird durch Umlösen mit Methanol *N.N'-Diphenyl-thioharnstoff* isoliert.

*Rhodanvinyl-äthynyl-keton (III)*: 5 g *I* werden in einer Mischung von 50 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig gelöst. Unter intensivem Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalzmischung gibt man eine Lösung von 6.3 g *Kaliumrhodanid* in 20 ccm Wasser zu. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und im Exsikkator getrocknet (9.9 g). Schmp.  $102-111.5^\circ$  unter Verfarbung nach dreimaligem Umlösen aus Äthanol.

$C_6H_3NOS$  (137.2) Ber. C 52.54 H 2.21 N 10.21 Gef. C 52.83 H 2.58 N 10.02

IR-Spektrum (KBr-Preßling):  $HC\equiv$  3180/cm;  $-CN$  2180/cm;  $-C\equiv C-$  2100/cm;  $>C=O$  1618/cm.

*Rhodanvinyl-äthynyl-keton und Anilin*: Die Lösung von 7 g *III* in 15 ccm absol. Äthanol wird portionsweise mit einer Lösung von 16.8 g *Anilin* in 15 ccm Äther versetzt. Unter Aufsieden wird *Blausäure* entwickelt, und alsbald beginnen sich gelbe Kristalle abzuscheiden (7.7 g). Schmp.  $153-154.5^\circ$  nach 3maligem Umkristallisieren aus Äthanol. Die hellgelbe Verbindung ist in Wasser wenig löslich; sie löst sich in verd. Natronlauge und in verd. Salzsäure. Mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung gibt sie eine dunkelblaue Farbreaktion.

$C_{11}H_9NOS$  (203.3) Ber. C 65.00 H 4.46 N 6.89 Gef. C 65.08 H 4.43 N 6.85

UV-Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\max_1}$  318 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4.1;  $\lambda_{\max_2}$  410 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4.38.

IR-Spektrum (KBr-Preßling):  $>CO$  1630/cm—1650/cm.

Versetzt man die alkoholische Lösung der vorstehend beschriebenen Verbindung mit etwa 2 n  $CdCl_2$ , so fällt ein gelber, Cadmiumchlorid enthaltender Niederschlag aus. Dieser scheint in alkoholischer Lösung wieder zu dissoziieren; denn die Lage der Absorptionsmaxima im UV ist unverändert.

*C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NOS* und *tert.-Butylamin*: 2 g des mit Anilin erhaltenen Umsetzungsprodukts werden mit 5 g *tert.-Butylamin* übergossen und 3 Stdn. bei 38° belassen. Beim Abkühlen erhält man 1.6 g hellgelber Kristalle vom Schmp. 131.5° (aus Essigester). Aus dem Filtrat läßt sich Anilin isolieren. Die Verbindung ist wenig löslich in Wasser, Äther und Petroläther; sie löst sich in Äthanol, verd. Salzsäure und verd. Natronlauge. Eine alkoholische Lösung gibt mit konz. CdCl<sub>2</sub>-Lösung einen hellgelben Niederschlag, in dem sich Cadmiumchlorid nachweisen läßt.

*C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NOS* (183.3) Ber. C 58.98 H 7.11 N 7.64 Gef. C 59.01 H 7.27 N 7.24

IR-Spektrum (KBr-Preßling):  $\text{>C=O}$  1630/cm.

UV-Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\text{max}_1}$  290 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4.15;  $\lambda_{\text{max}_2}$  380 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4.18;

in äthanol. Salzsäure:  $\lambda_{\text{max}_1}$  305 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4.22;  $\lambda_{\text{max}_2}$  335 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4.2;

in 1 *n* äthanol. Natronlauge:  $\lambda_{\text{max}_1}$  270 m $\mu$ , log  $\epsilon$  3.8;  $\lambda_{\text{max}_2}$  345 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4.15.

*Umsetzung mit Methyljodid*: 500 mg der Verbindung *C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NOS* werden mit 5 ccm Methyljodid versetzt. Nach 5 tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur werden die ausgeschiedenen gelben Kristalle abfiltriert. Schmp. 146–150° unter Gasentwicklung (aus Äthanol).

*C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NOSJ* (325.2) Ber. C 36.93 H 4.96 N 4.31 Gef. C 37.00 H 5.09 N 3.98

IR-Spektrum (KBr-Preßling):  $\text{>C=O}$  1630/cm.

UV-Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\text{max}_1}$  220 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4.2;  $\lambda_{\text{max}_2}$  305 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4.18.

*Diäthylcarbinol* (II): 29.5 g (1.2 g-Ät.) *Magnesiumspäne* versetzt man in einem 3fach tubulierten 500-ccm-Kolben (mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Gaseleitungsrohr) langsam tropfenweise mit 132 g *Äthylbromid* (1.2 Mol) in 420 ccm trockenem Tetrahydrofuran und leitet gleichzeitig Stickstoff ein. Nach dem Zugeben wird noch 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann saugt man die Grignard-Lösung rasch durch eine erwärmte Glasfritte in einen Vorratskolben. (Bei Verwendung von kalten Gefäßen kristallisiert Äthylmagnesiumbromid auf der Filterplatte aus.)

Inzwischen werden 300 ccm trocknes Tetrahydrofuran in einem 1 1/2-*l*-Vierhals-Sulfierkolben mit *Acetylen*, das durch zwei Türme, die mit Calciumchlorid bzw. Tierkohle gefüllt sind, geleitet wird, bei 0° gesättigt. Der Vierhalskolben ist mit einem KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseleitungsrohr und einem Zulaufgefäß für die Äthylmagnesiumbromid-Lösung versehen. Der Tropftrichter hat cylindrische Form und ist mit einem Heizmantel umgeben, der von einem Höppler-Thermostat mit 50° warmem Wasser gespeist wird. Dadurch kann das Auskristallisieren des Äthylmagnesiumbromids vermieden werden. Das Eintropfen der Grignard-Lösung in den Vierhalskolben wird durch ein Kegelventil geregelt, das sich durch eine Schraube am Hals des Zulaufgefäßes regulieren läßt.

Die bereitete Grignard-Lösung wird nun im Lauf von 6 Stdn. zu dem mit Acetylen gesättigten Tetrahydrofuran gegeben. Gleichzeitig leitet man einen kräftigen Acetylenstrom ein. Nach dem Zugeben setzt man das Einleiten noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur fort. Die Reaktionslösung färbt sich zuerst rot und wird dann dunkler. Sobald die Hälfte des Äthylmagnesiumbromids zugefügt ist, beginnt sich farbloses Äthylmagnesiumbromid abzuschcheiden. Die erhaltene Suspension der Grignard-Verbindung kühlt man in einem Kältebad auf –10° ab und gibt unter Rühren und Kühlen des Zulaufgefäßes mit Eiswasser eine Lösung von 26 g (0.48 Mol) frisch destilliertem, trockenem *Propinal* in 40 ccm trockenem Tetrahydrofuran zu. Dabei soll die Temperatur der Reaktionslösung nicht über –5° steigen. Ohne das Rühren und Kühlen zu unterbrechen läßt man die Reaktionsmischung noch 1/2 Stde. stehen und gibt sie dann portionsweise in 200 ccm eisgekühlte, gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung. Dabei bilden sich 2 Schichten. Die gelbe, nichtwäßrige Schicht wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Die wäßrige Schicht schüttelt man mehrmals mit Äther aus und vereinigt die Extrakte nach dem Trocknen mit CaCl<sub>2</sub> mit der Tetrahydrofuran-Lösung. Alsdann destil-

liert man Äther und Tetrahydrofuran i. Vak. bei maximaler Badtemperatur von 45° ab. Es bleibt ein schwarzer Rückstand, aus dem sich bei Hochvakuum im Schwertkolben, dessen Schwert mit Trockeneis gekühlt wird, 25.4 g farbloses *Diäthynylcarbinol* abdestillieren lassen. Sdp.<sub>0.01</sub> 35–45°. (Um Explosionen zu vermeiden ist die Badtemperatur unter 60° zu halten). Durch zweimalige Sublimation erhält man reines *Diäthynylcarbinol*, Schmp. 55°.

$C_5H_4O$  (80.1) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 74.97 H 5.22

IR-Spektrum (KBr-Preßling):  $HC\equiv$  3250/cm;  $-C\equiv C-$  2120/cm; OH-Deformationsschwingung 1300/cm.

*p-Nitrobenzoesäureester des Diäthynylcarbinols*: Die Lösung von 0.8 g II (0.01 Mol) in 3 ccm reinem Pyridin wird mit 0.6 g *p-Nitrobenzoylchlorid* in 3 ccm Pyridin versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Lösung in 10 ccm Wasser gegeben. Der erhaltene Niederschlag wird mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Schmp. 120–121.5° nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol.

$C_{12}H_7NO_4$  (229.2) Ber. C 62.88 H 3.08 N 6.12 Gef. C 62.90 H 3.62 N 5.90

IR-Spektrum (KBr-Preßling):  $HC\equiv$  3250/cm;  $-C\equiv C-$  2140/cm.

Die Verbindung bildet ein farbloses, schwerlösliches, explosives Silbersalz.

*Octatriin-(1.4.7)-diol-(3.6)* (VIII): Nach der Vorschrift für die Darstellung von II wird *Äthynylmagnesiumbromid* aus 19.5 g Magnesiumspänen (0.8 g-At.), 88 g Äthylbromid und Acetylen in Tetrahydrofuran hergestellt. Zu dieser Lösung gibt man 24 g (0.45 Mol) *Propinal* in 40 ccm trockenem Tetrahydrofuran. Bei der Hochvakuumdestillation erhält man jetzt nur 2 g II und sehr viel schwarzen Rückstand. Dieser Destillationsrückstand wird zerkleinert und mehrmals mit Äther ausgezogen. Aus der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibenden braunen, mit Kristallen durchsetzten Masse werden durch Sublimation bei 80–90° und 14 Torr 5.9 g *Octatriindiol* isoliert. Schmp. 92° nach 3maliger Sublimation.

$C_8H_6O_2$  (134.1) Ber. C 71.65 H 4.51 Gef. C 71.87 H 4.81 Mol.-Gew. 132 (nach

BECKMANN in Benzol)

IR-Spektrum (KBr-Preßling): OH-Valenzschwingung 3400–3200/cm;  $-C\equiv C-$  2120/cm; OH-Deformationsschwingung 1300/cm und 1125/cm.

*Undecatrain-(1.4.7.10)-triol-(3.6.9)* (IX): Der schwarze Rückstand der Ätherextraktion, aus dem VIII entfernt ist, wird mit Wasser ausgekocht. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Nadeln ab, die bei einer Badtemperatur von 100–140° unter 14 Torr sublimieren. Ausb. 1.4 g. Schmp. 147° nach 2maliger Sublimation. Oberhalb von 150° zersetzt sich die Verbindung explosionsartig!

$C_{11}H_8O_3$  (188.2) Ber. C 70.19 H 4.25 Gef. C 70.95 H 4.60

IR-Spektrum (KBr-Preßling): OH-Valenzschwingung 3330/cm (breite Bande);  $-C\equiv C-$  2100/cm; OH-Deformationsschwingungen 1300/cm und 1125/cm.