

## FERDINAND BOHLMANN und KÄTHE-MARIE KLEINE

Polyacetylenverbindungen, XXXV<sup>1)</sup>Die Polyine aus  
*Chrysanthemum frutescens* L. und *Artemisia Dracunculus* L.Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität  
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 5. Juni 1961)

Die Untersuchung einer auf Teneriffa heimischen *Chrysanthemum*-Art hat neben dem bereits bekannten Capillin (III) zur Isolierung eines optisch aktiven Esters (I) geführt. Die Struktur dieser Verbindung und eines Umlagerungsproduktes wird durch Synthesen sichergestellt. Von den weiteren Acetylenverbindungen ist bisher nur X geklärt. Aus den Wurzeln des Estragons lassen sich ebenfalls einige Polyine isolieren. Als erstes Polyin in höheren Pflanzen mit endständiger Dreifachbindung wird VII, das Benzylidiacetylen, aufgefunden. Weiter enthalten die Wurzeln das Capillin (IX) und X, ein Butin-(2)-yl-isocumarin.

Die Gattung *Chrysanthemum* L. enthält eine große Anzahl von Arten, die z. T. recht verschiedene Polyine enthalten. Einige sind auf Grund ihrer Inhaltsstoffe eng verwandt mit Vertretern der Gattung *Artemisia*<sup>2)</sup>, während wieder andere mehr *Matricaria*-Arten ähneln<sup>1)</sup>.

Die auf den Kanarischen Inseln heimische, als „Magarza“ bekannte Art — *Chrysanthemum frutescens* L. — ist ein mehrjähriger Halbstrauch, der wieder andere Polyine enthält.

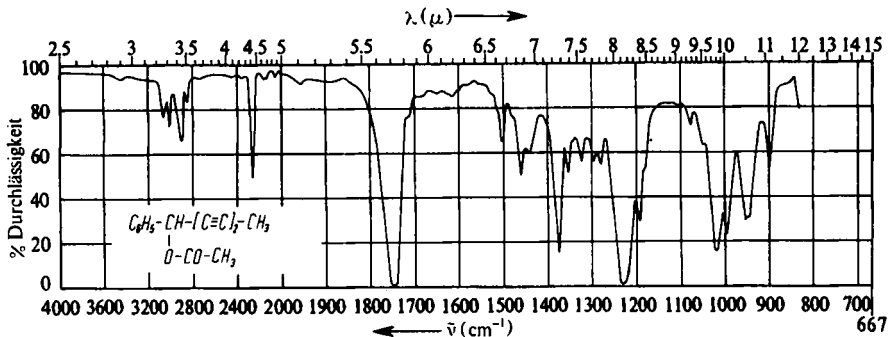
Im März dieses Jahres gesammelte Wurzeln wurden mit Äther/Petroläther extrahiert und der Extrakt durch mehrfache sorgfältige Chromatographie in viele Fraktionen zerlegt. Die relativ unpolaren Anteile enthalten drei Verbindungen in sehr unterschiedlicher Menge. Das Hauptprodukt, das in einer Konzentration von ca. 0.2%, bezogen auf lufttrockene Wurzeln, vorkommt, ist ein Öl, das optisch aktiv ist und im UV-Spektrum nur sehr schwache Maxima bei 255 und 241 m $\mu$  erkennen läßt, während im IR-Spektrum deutlich das Vorhandensein von C $\equiv$ C-Bindungen und einer O-Acetyl-Gruppe zu erkennen ist (s. Abbild. 1).

Durch vorsichtige alkalische Verseifung gelangt man zu einem kristallinen Alkohol vom Schmp. 106°. Auch der Alkohol ist optisch aktiv und zeigt Maxima bei 255 und 241 m $\mu$ , die auf einem zum Kurzwelligen aufsteigenden Ast liegen. Das deutet daraufhin, daß noch ein weiterer Chromophor vorhanden ist. Die Banden bei 255 und 241 m $\mu$  könnten von einem Diin-System herrühren, während nach dem IR-Spektrum das Vorhandensein eines Phenylrestes vermutet werden kann, was gleichzeitig den Anstieg nach kurzen Wellen im UV-Spektrum deuten würde. Die C,H-Bestimmung gibt auf C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O stimmende Werte, so daß eine relativ einfach gebaute Verbindung vorliegen

<sup>1)</sup> XXXIV. Mitteil.: F. BOHLMANN, P. HERBST, CH. ARNDT, H. SCHÖNOWSKY und H. GLEINIG, Chem. Ber. 94, 3193 [1961].

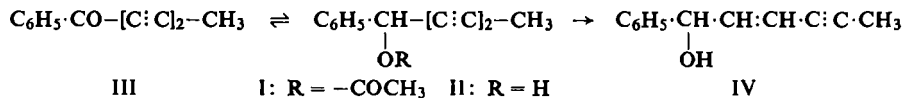
<sup>2)</sup> F. BOHLMANN, CH. ARNDT und H. BORNOWSKI, Chem. Ber. 93, 1937 [1960].

muß. Die Oxydation mit Braunstein führt sehr glatt zu einem Keton mit einem UV-Spektrum, das völlig dem eines zweiten Polyins aus dem unpolaren Anteil entspricht.



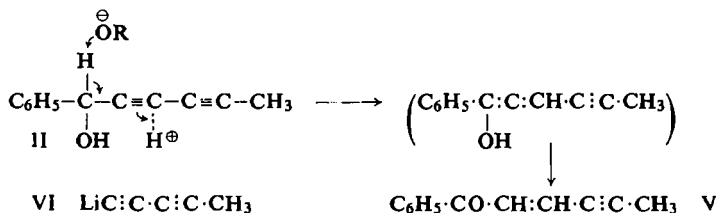
Abbild. 1. IR-Spektrum von I in Tetrachlorkohlenstoff

Der Typ dieses Spektrums deutet auf ein Diin-on, das neben der CO-Gruppe noch einen Chromophor angeordnet enthält<sup>3)</sup>. Die Vermutung, daß es sich hierbei um einen Phenylrest handelt, kann durch Oxydation des Hydrierungsproduktes zur Benzoesäure bestätigt werden. Demnach sollte dem durch Verseifung des Naturstoffes erhaltenen Alkohol die Struktur II und dem zweiten Polyin die Struktur III zukommen.



Das ölige Hauptpolyin ist dann das Acetat I, da durch Acetylierung von II ein mit dem natürlichen Ester identisches Produkt erhalten wird.

Das nur in kleiner Menge im Extrakt vorhandene zweite Polyin läßt sich nicht völlig rein gewinnen. Erst nach Reduktion mit Natriumborarat läßt sich der erhaltene Alkohol chromatographisch rein abtrennen, er ist in allen Eigenschaften identisch mit dem racem. Carbinol II, das man durch Reduktion des Oxydationsproduktes von II erhält. Damit ist sichergestellt, daß dem zweiten Polyin die Struktur II zukommt. Der Vergleich der beiden Polyine mit synthetisch dargestellten Präparaten sichert endgültig diese Strukturen (I und III).



Durch Kondensation von VI mit Benzaldehyd erhält man das racem. Carbinol II, das mit Braunstein III liefert. Die Verseifung von I muß sehr vorsichtig durchgeführt werden. Schon mit 0,5 n methanol. Kalilauge wird II bei ca. 50° in wenigen Minuten

<sup>3)</sup> F. BOHLMANN, CH. ARNDT, H. BORNOWSKI und K. KLEINE, Chem. Ber. 94, 958 [1961].

in ein Keton übergeführt, dessen Struktur geklärt wird. Die Verbindung zeigt ein UV-Maximum bei 281 m $\mu$ . Im IR-Spektrum ist eine konjugierte CO-Gruppe, eine Doppelbindung und eine Dreifachbindung zu erkennen. Es muß sich also um eine alkalische Isomerisierung von II handeln. Am wahrscheinlichsten ist daher die Struktur V, wenn man den auf S. 40, unten, formulierten Mechanismus annimmt.

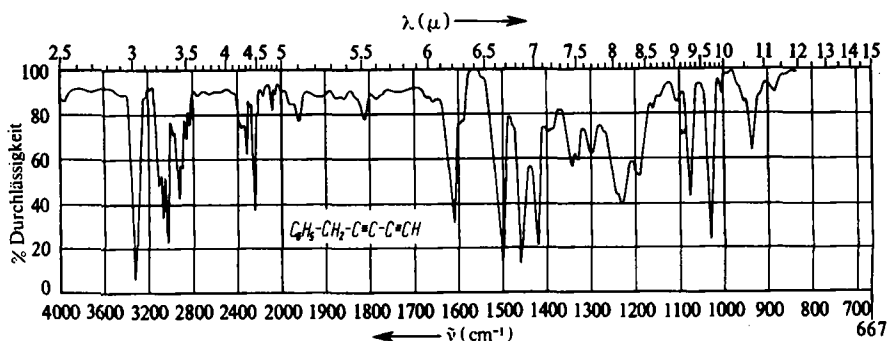
Diese Struktur läßt sich durch folgende Reaktion bestätigen. II wird mit Lithiumalanat zu IV reduziert, das mit Braunstein glatt das Keton V liefert. Das so erhaltene Keton ist identisch mit dem Alkaliisomerisierungsprodukt.

Das Polyinketon III ist bereits von K. IMAI<sup>4)</sup> aus *Artemisia capillaris* isoliert und als Capillin bezeichnet worden. Wir möchten daher I Capillolacetat nennen.

Bei der Chromatographie des Wurzelextraktes eluiert man im Anschluß an I und III eine kleine Menge einer Substanz, die gut kristallisiert (ca. 0.0005%). Sie ist identisch mit der weiter unten beschriebenen Verbindung aus *Artemisia Dracunculus* L. (X).

Die Untersuchung der polaren Chromatographie-Fractionen ergibt noch fünf weitere, offenbar neue Polyine, die allerdings nur in sehr geringer Konzentration vorliegen, so daß ihre Strukturaufklärung größere Mengen Pflanzenmaterial erfordert. Überraschend ist jedoch schon jetzt der Befund, daß wir eine kristalline Verbindung isoliert haben, die einen freien Acetylenwasserstoff aufweist. Die Verbindung enthält die Gruppe  $-C\equiv C-C\equiv CH$ . Damit ist erstmals auch aus höheren Pflanzen ein derartiges Polyin isoliert worden, während in den Kulturflüssigkeiten von Mikroorganismen schon häufig derartige Verbindungen isoliert sind.

Bei der Untersuchung weiterer Pflanzen aus dem Tribus *Anthemideae* L. sind wir auf die bekannte Gewürzpflanze *Artemisia Dracunculus* L. — den Estragon — gestoßen. Schon der rohe Wurzelextrakt läßt im IR-Spektrum das Vorhandensein einer Verbindung mit einer  $C\equiv CH$ -Gruppe erkennen. Nach sorgfältiger Chromatographie isoliert man schließlich ein sehr unpolares Öl und in sehr geringer Menge ein Polyin mit dem UV-Spektrum von III. Nach Boranat-Reduktion, chromatographischer Reinigung des erhaltenen Alkohols und Oxydation mit Mangandioxyd zum Ausgangs-

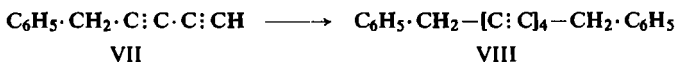


Abbild. 2. IR-Spektrum von VII in Tetrachlorkohlenstoff

produkt erhält man ein Polyin, dessen IR-Spektrum eindeutig identisch ist mit dem von III. In sehr geringer Menge ist außerdem wahrscheinlich *trans*-Dehydromatricariaester vorhanden.

<sup>4)</sup> J. pharmac. Soc. Japan 76, 405 [1956].

Das unpolare Öl stellt ein Gemisch dar, das nur durch Hochvakuum-Destillation getrennt werden kann. Der niedrig siedende Anteil zeigt im IR-Spektrum (s. Abbild. 2) eine starke Acetylen-H-Bande, während das UV-Spektrum das Vorliegen eines Diins vermuten läßt. Die oxydative Dimerisierung liefert ein kristallines Tetrain, wie dem UV-Spektrum zu entnehmen ist. Die relativ langwellige Lage der Hauptbanden deutet auf den Einfluß eines nicht direkt konjugierten Systems hin. Die analytische Zusammensetzung des Tetrains ( $C_{22}H_{14}$ ) ergibt für das natürliche Polyin die Summenformel  $C_{11}H_8$ , die auch relativ gut mit den C,H-Werten des instabilen Naturstoffs übereinstimmt. Da das IR-Spektrum einen Phenylrest vermuten läßt, bleibt nur die Struktur VII für den Naturstoff übrig.



Die katalytische Hydrierung ergibt n-Amylbenzol, wie durch gaschromatographischen Vergleich mit einem authent. Präparat gezeigt werden kann. Damit ist die Struktur sichergestellt.

Durch Umsetzung von Diacetylenmonomagnesiumbromid mit Benzylchlorid läßt sich VII in schlechter Ausbeute synthetisch darstellen. Das daraus erhaltene Dimerisierungsprodukt ist völlig identisch mit VIII aus natürlichem Material.

Der höher siedende Anteil der unpolaren Fraktion ist nach dem UV-Spektrum ebenfalls ein Diin, während das IR-Spektrum dem von VII sehr ähnelt bis auf das Fehlen der  $C \equiv CH$ -Bande. Die im Eisschrank kristallisierende Verbindung gibt bei der Hydrierung n-Hexylbenzol, wie durch gaschromatographischen Vergleich sichergestellt werden kann. Demnach muß dem zweiten unpolaren Polyin die Struktur IX zugeordnet werden:

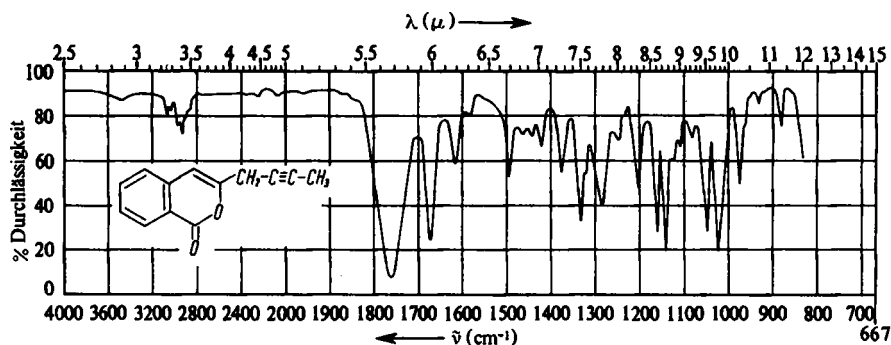


IX ist bereits als Capillen bekannt und aus *Artemisia capillaris* isoliert worden<sup>5)</sup>.

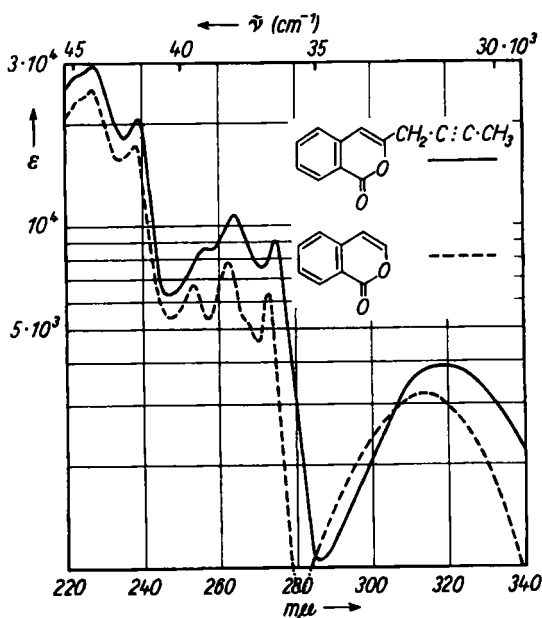
Die Petrolätherlösung des rohen Wurzelextraktes gibt bereits beim Aufbewahren im Eisschrank farblose Kristalle, die bei der Chromatographie im Anschluß an III eluiert werden. Die Verbindung ist identisch mit der in sehr kleiner Menge aus *Chrysanthemum frutescens* L. isolierten Verbindung. Das IR-Spektrum (s. Abbild. 3) ist sehr charakteristisch und deutet auf das Vorliegen einer Carbonylverbindung mit einer Enoläther- oder Enolestergruppierung hin. Bei 2250/cm ist eine sehr schwache Bande zu erkennen, die evtl. einer Dreifachbindung zugeordnet werden kann. Die C,H-Bestimmung gibt auf  $C_{13}H_{10}O_2$  stimmende Werte. Da die Substanz sehr leicht verseifbar ist und da nur zwei O-Atome vorhanden sind, dürfte es sich um ein Enol-lacton handeln. Die partielle Hydrierung liefert eine Tetrahydroverbindung, die das gleiche UV-Spektrum zeigt wie die Ausgangsverbindung (s. Abbild. 4). Der Typ des UV-Spektrums deutet auf das Vorliegen einer quasi-aromatischen Verbindung hin. Die partielle Ozonisierung liefert Phthalsäure und Pentin-(3)-säure-(1), während das Tetrahydroderivat n-Valeriansäure liefert. Die UV-Spektren von X und XI stimmen gut mit dem von Isocumarin überein (s. Abbild. 4).

Diese Ergebnisse lassen sich zwanglos durch das Schema auf S. 44 wiedergeben.

<sup>5)</sup> R. HAVADA, J. chem. Soc. Japan 75, 727 [1954]; 77, 990 [1956]; 78, 415 [1957].



Abbild. 3. IR-Spektrum von X in Tetrachlorkohlenstoff



Abbild. 4. UV-Spektren von X und Isocoumarin in Äther

Die Struktur von X<sup>6)</sup> ist biogenetisch interessant, da die enge Beziehung zu IX offensichtlich ist. Es erhebt sich die Frage, ob evtl. XIII die gemeinsame Vorstufe von IX und X ist.

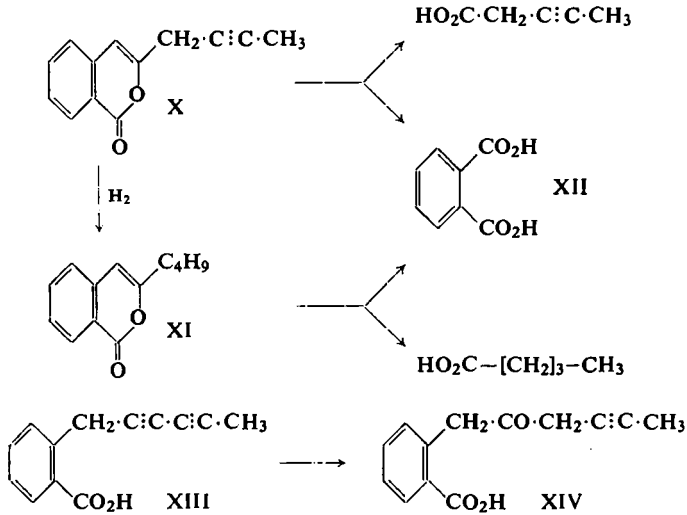
XIII könnte entweder durch Decarboxylierung in IX übergehen oder durch Hydratisierung in XIV, das dann leicht unter Wasserabspaltung in X übergehen kann. Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß VII neben IX vorkommt. Wie kürzlich gezeigt werden konnte<sup>7)</sup>, sind Mikroorganismen offenbar in der Lage, Methylacety-

<sup>6)</sup> Während der Abfassung des Manuskriptes erhielten wir Kenntnis von einer japanischen Arbeit, die die Isolierung von X aus *Artemisia capillaris* beschreibt. Die Autoren haben die Substanz Capillarin genannt (R. HARADA, S. NOGUCHI und N. SUGIYAMA, J. chem. Soc. Japan **81**, 654 [1960]; C. A. **55**, 8398 [1961]).

<sup>7)</sup> J. GARDNER, G. LOWE und G. READ, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1532.

lenverbindungen über die entsprechenden Acetylcarnbonsäuren durch Decarboxylierung in Verbindungen mit freiem Acetylen-H überzuführen.

Vielleicht sind ähnliche Mechanismen auch in höheren Pflanzen denkbar, so daß VII aus IX gebildet sein könnte.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in Äther im Beckman DK1 und die IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff im Beckman IR4 gemessen. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt, die angegebenen Siedetemperaturen sind die des Luftbades. Für die Chromatographie verwendete man gewaschenes, schwach saures Kieselgel definierter Aktivität. Die Analysen wurden in unserer mikro-analytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. FAASS ausgeführt. Die Drehungen wurden im LEP von Zeiss und die Gaschromatogramme im Beckman GC2 mit Wasserstoff als Trägergas ausgeführt.

*Isolierung der Polyine aus Chrysanthemum frutescens L.:* 2 kg der lufttrockenen, zerkleinerten Wurzeln von im März dieses Jahres gesammelten Pflanzen wurden 3mal mit Äther/Petroläther extrahiert. Der Extrakt wurde i. Vak. eingedampft und das zurückbleibende Öl an 250 g SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Mit Petroläther ließ sich eine kleine Menge einer Verbindung mit UV-Maxima bei 293.5/297.5/265 m $\mu$  eluieren (III). Nach Reduktion mit Natriumborant erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 84°, die mit synthetischem II identisch waren.

Mit Petroläther/Äther (50:1) eluierte man 4 g eines Öles, das auch nach mehrfacher Chromatographie nicht kristallisierte (I). UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 257/243 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 830, 1230$ ). IR-Spektrum: s. Abbild. 1.

Rotationsdispersion:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$

578	546	436	405	365	
+44	+52	+100	+127	+185°	( $c = 2.2$ , in Äther)

Durch vorsichtige Verseifung mit 0.5 *n* methanol. Kalilauge erhielt man eine krist. Substanz, Schmp. 106° (aus Äther/Petroläther). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 256/241 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 505, 775$ ). IR-Spektrum: C $\equiv$ C 2265; OH 3620, 3400/cm;

Rotationsdispersion:  $[\alpha]_{21}^{\text{m}\mu}$

	578	546	436	405	365	
	+19	+22	+42	+54	+83	( $c = 12.0$ , in Äther)

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$  (170.2) Ber. C 84.68 H 5.92 Gef. C 84.44 H 6.20

Durch Veresterung mit Acetanhydrid erhielt man nach Chromatographie einen Ester, der völlig identisch war mit dem Ausgangsprodukt (I). 100 mg II wurden in 10 ccm Äther mit 1 g aktivem Braunstein 3 Stdn. gerührt. Man erhielt farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 82°, keine Depression mit synthetischem Keton III.

*1-Phenyl-hexen-(2)-in-(4)-on-(1) (V)*

a) 200 mg I wurden mit 0.5 *n* methanol. KOH 15 Min. auf 50° erwärmt. Nach Isolierung des Neutralteils chromatographierte man das Reaktionsprodukt und erhielt farblose Kristalle, Schmp. 43.5° (aus Petroläther). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 281.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 24100$ ). IR-Spektrum: C $\equiv$ C 2240; CO 1690; CH=CH 1620, 970/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$  (170.2) Ber. C 84.68 H 5.92 Gef. C 84.62 H 6.16

b) 100 mg II wurden in Äther mit Lithiumalanat reduziert und das Reaktionsprodukt mit Braunstein in Äther 3 Stdn. gerührt. Das erhaltene Öl wurde durch Chromatographie gereinigt. Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. und Misch-Schmp. mit dem oben erhaltenen Produkt: 43°.

Mit Petroläther/Äther (20:1) eluierte man eine kleine Menge eines gelblichen Öls, aus dem aus Petroläther 10 mg farblose Kristalle erhalten wurden, Schmp. 124° (X), identisch mit X aus *Artemisia Dracunculus* L. Mit höheren Ätherzusätzen wurden fünf weitere krist. Substanzen eluiert, deren Konstitution noch nicht geklärt wurde.

*Isolierung der Polyine aus Artemisia Dracunculus L.:* 1.5 kg Wurzeln wurden zweimal mit Äther/Petroläther (1:1) extrahiert. Man erhielt 4.7 g Extrakt, der in Petroläther gelöst wurde. Bei -20° kristallisierten 0.4 g X aus. Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther vom Schmp. 124°. UV-Spektrum: s. Abbild. 4, IR-Spektrum: s. Abbild. 3.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (198.2) Ber. C 78.77 H 5.09 Gef. C 78.43 H 5.23

120 mg X wurden in 5 ccm Essigester mit 1.5 Mol Ozon umgesetzt. Nach Abdampfen des Essigesters i. Vak. nahm man in 1 ccm Dioxan auf, versetzte mit 10 ccm Wasser und erwärmte 15 Min. auf dem Wasserbad. Nach Zusatz von Natriumhydrogencarbonat wurden die Neutralteile ausgeäthert und die sauren Anteile aus der wäßrigen Phase isoliert. Durch fraktionierte Sublimation i. Vak. erhielt man *Phthalsäure* und *Pentin-(3)-säure-(1)*, Schmp. 101°, keine Depression mit authentischem Material<sup>8)</sup>, keine konjugierte Dreifachbindung und kein Acetylen-H im IR-Spektrum. Die Hydrierung lieferte *n-Valeriansäure*, die als Methylester gaschromatographisch identifiziert wurde.

50 mg X wurden in Äther mit 100 mg Lindlar-Katalysator<sup>9)</sup> hydriert. Nach Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff wurde die Hydrierung abgebrochen, man erhielt farblose Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 45.5–46.5° (XI).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (202.2) Ber. C 77.21 H 6.98 Gef. C 77.39 H 7.05

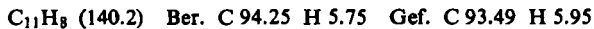
20 mg XI wurden wie oben in Essigester ozonisiert. Man erhielt neben *Phthalsäure n-Valeriansäure*, die als Methylester gaschromatographisch identifiziert wurde.

<sup>8)</sup> E. R. H. JONES, G. WITHAM und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1954, 3201.

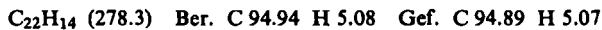
<sup>9)</sup> H. LINDLAR, Helv. chim. Acta 35, 446 [1952].

Der ölige Anteil des Extraktes (4.2 g) wurde an 200 g SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man 2.5 g eines Öles, das durch Destillation i. Hochvak. in zwei Fraktionen zerlegt wurde:

1. Sdp.<sub>0.001</sub> 45–50°, 1.4 g VII,  $n_{D}^{22}$  1.5726.  $\lambda_{\max}$  = 267, 263.5, 257, 252, 247, 238.5, 226, 206.5, 196 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 115, 184, 270, 400, 310, 560, 660, 12000, 19000) (in Hexan). IR-Spektrum: s. Abbild. 2.



250 mg VII wurden in 3 ccm Methanol mit 1.5 g Kupferacetat in 5 ccm Pyridin und 6 ccm Wasser 1 Stde. bei 20° stehengelassen. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an SiO<sub>2</sub>. Mit Petroläther/1% Äther eluierte man das *Tetrain VIII*, farblose Blättchen aus Methanol vom Schmp. 87°. Im Licht färbten sich die Kristalle in wenigen Sekunden dunkelblau. Mit synthet. VIII (s. u.) gab die Verbindung keine Depression.  $\lambda_{\max}$  = 359, 353.5, 342, 334, 329, 320, 310.5, 307.5, 300, 289, 244.5, 232, 222 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 115, 110, 90, 200, 130, 220, 260, 140, 220, 236000, 159000, 79000). IR-Spektrum: –C≡C– 2230; Phenyl 3070, 3030, 1610, 1510, 690/cm.



20 mg VII wurden in Äther mit Palladium auf Bariumsulfat hydriert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff war gaschromatographisch identisch mit *n*-Amylbenzol.

2. Sdp.<sub>0.001</sub> 60–70°, 0.9 g IX,  $n_{D}^{21}$  1.5792.  $\lambda_{\max}$  = 267, 263.5, 257, 252, 238.5, 206.5, 196 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 165, 220, 330, 440, 560, 12800, 22000). IR-Spektrum: –C≡C– 2215, 2170; Phenyl 3070, 3030, 1615, 1510, 700/cm. 30 mg IX wurden wie oben hydriert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff war gaschromatographisch identisch mit *n*-Hexylbenzol.

Mit Petroläther/Äther (40:1) eluierte man eine kleine Menge III und anschließend 0.5 mg einer Verbindung mit Maxima bei 343, 320, 300, 282, 254, 242 m $\mu$  (wahrscheinlich *trans*-Dehydromatricariaester). Mit Petroläther/Äther (20:1) eluierte man noch etwas X und mit höheren Ätherkonzentrationen kleine Mengen nicht identifizierter Verbindungen, die nach den IR-Spektren ebenfalls Dreifachbindungen enthalten.

*Darstellung von VIII:* 0.4 g *Diacetylen* wurden mit 1 Mol *Äthylmagnesiumbromid* in Äther umgesetzt und nach beendeter Reaktion mit 1 g *Benzylchlorid* 2 Stdn. gekocht. Nach Zersetzen mit Ammoniumchloridlösung nahm man in Äther auf und filtrierte den Eindampfrückstand, in Petroläther gelöst, über 50 g SiO<sub>2</sub>. Das erhaltene Rohprodukt wurde wie bei VII mit Kupferacetat dimerisiert. Man erhielt farblose Blättchen aus Methanol, Schmp. 87°, die in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Produkt übereinstimmen.

*Darstellung von II und III (vgl. l. c.<sup>4)</sup>):* Aus 0.1 Mol *1.4-Dichlor-pent-in-(2)* stellte man in flüss. Ammoniak mit 0.3 Mol Lithiumamid die Lithiumverbindung des Methyl-diacetylen dar. Durch Umsetzung mit *Benzaldehyd* erhielt man nach Zersetzen mit Ammoniumchlorid und Verdampfen des Ammoniaks und Chromatographie des Reaktionsproduktes das *1-Phenyl-pentadiin-(2.4)-ol-(1)* (II), Schmp. 84°. UV- und IR-Spektren sind identisch mit denen des optisch aktiven Carbinols aus I. 0.2 g II wurden in 20 ccm Äther 3 Stdn. mit 2 g aktivem Braunstein gerührt. Der nach Verdampfen der Ätherlösung verbleibende Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 82° (III), die identisch waren mit dem aus natürlichen Material erhaltenem Keton.