

FERDINAND BOHLMANN, WOLFGANG SUCROW und  
INGEBORG QUECK

Polyacetylenverbindungen, LXV<sup>1)</sup>

**Über den Aufbau von Polyinen mit endständiger Dreifachbindung**

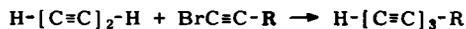
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 16. April 1964)

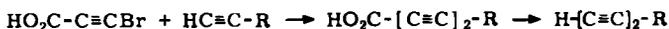
Acetylenverbindungen mit endständiger Dreifachbindung lassen sich durch Kupplung mit Brompropionsäure und anschließende Decarboxylierung um eine Acetyleneinheit verlängern. Auf diesem Wege werden einige in Mikroorganismen vorkommende Acetylenverbindungen synthetisiert.

In den letzten Jahren sind in zunehmendem Maße, besonders aus Mikroorganismen, Polyacetylenverbindungen mit endständigen, konjugierten Dreifachbindungen isoliert worden<sup>2)</sup>. Diese Naturstoffe, Diine und Triine mit freiem Acetylen-Wasserstoff, sind oftmals ungewöhnlich labile Verbindungen. Ihre Synthese ist daher mit den zur Darstellung von Polyinen üblichen Verfahren häufig nicht mehr möglich.

Es ist deshalb wünschenswert, über Methoden zu verfügen, die den schrittweisen Aufbau von Polyacetylengruppierungen gestatten. So ist z. B. nach F. BOHLMANN, P. HERBST und H. GLEINIG<sup>3)</sup> die Verlängerung von Verbindungen mit endständiger Dreifachbindung um zwei Acetyleneinheiten möglich, wenn man die CADIOT-CHODKIEWICZ-Kupplung<sup>4)</sup> auf Diacetylen als Komponente mit freiem Acetylen-Wasserstoff überträgt:



Die Übertragung der Diacetylen-Kupplung auf Acetylen gelingt jedoch nicht<sup>3)</sup>. Es liegt deshalb nahe, an seiner Stelle ein geeignetes Derivat des Acetylens zu verwenden, dessen Endgruppe relativ leicht wieder eliminiert werden kann. Hierfür schien uns evtl. die Carboxylgruppe geeignet, da Acetylen-carbonsäuren nach L. J. HAYNES und E. R. H. JONES<sup>5)</sup> durch Destillation über Kupferbronze decarboxyliert werden können. Die entsprechenden Säuren sind leicht durch Kupplung mit Brompropionsäure nach CHODKIEWICZ<sup>4)</sup> erhältlich. Da die beschriebenen Decarboxylierungsbedingungen relativ drastisch sind, haben wir zunächst versucht, die Bedingungen so zu variieren, daß auch instabilere Verbindungen auf diesem Wege darstellbar werden. Wesentlich schonender gelingt die Decarboxylierung in einem Lösungsmittel, wie z. B. Dioxan.



<sup>1)</sup> LXIV. Mitteil.: F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und S. KÖHN, Chem. Ber. **97**, 2583 [1964], vorstehend.

<sup>2)</sup> F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und CH. ARNDT, Fortschr. chem. Forsch. **4**, 138 [1963].

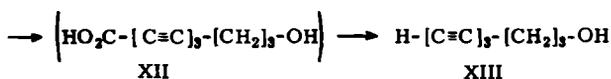
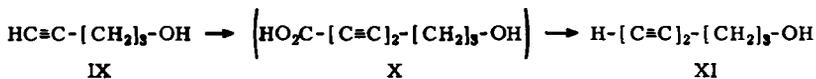
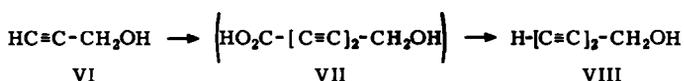
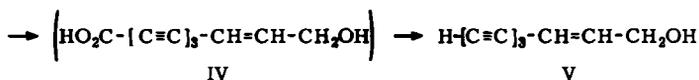
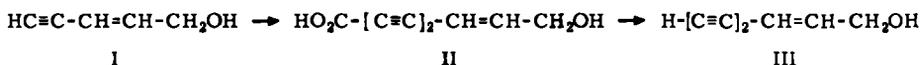
<sup>3)</sup> Chem. Ber. **94**, 948 [1961].

<sup>4)</sup> W. CHODKIEWICZ, Ann. Chimie [13] **2**, 819 [1957].

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] **1946**, 503.

Da Kupferbronze vermutlich über die Zwischenstufe eines Kupfersalzes wirkt und F. STRAUS und W. VOSS<sup>6)</sup> bereits die äußerst leicht verlaufende Decarboxylierung von Kupfer(II)-propiolat gezeigt haben, suchten wir mit Hilfe von Kupfersalzen noch mildere Reaktionsbedingungen zu finden. Tatsächlich wirken Kupfer(II)-hydroxid und Kupfer(II)-Salze in verschiedenen Lösungsmitteln decarboxylierend auf Acetylen-carbonsäuren, jedoch (vgl. I. c.<sup>6)</sup>) unter teilweiser Dimerisierung der Produkte. Diese unerwünschte Nebenreaktion tritt bei Kupfer(II)-sulfat praktisch nicht auf, das aber nur nach Zusatz von Spuren Amin oder Ammoniumsalzen reproduzierbare Resultate ergibt. Als nächstliegender Decarboxylierungskatalysator bietet sich deshalb Kupfer-tetramminsulfat an, das die Funktion von Kupfersulfat und Ammoniumsalz in sich vereint. Es decarboxyliert sehr wirksam in siedendem Dioxan, aber auch in Aceton. Kupfer(I)-Salze sind völlig wirkungslos.

Zur Überprüfung der präparativen Möglichkeiten der Aufbaureaktion mit Brom-propionsäure haben wir eine Reihe von Di- und Triinen dargestellt. Ausgehend vom *trans*-Penten-in-ol I gelangt man in fast 70-proz. Ausb. zur Säure II<sup>7)</sup>, deren Decarboxylierung sowohl mit Kupferbronze in siedendem Dioxan als auch mit Kupfer-tetramminsulfat in siedendem Aceton ca. 77% Hepten-diinol III<sup>7)</sup> liefert. Der weitergehende Aufbau von III führt über die nichtisolierte Säure IV mit ca. 60% zu dem äußerst labilen Nonen-triinol V, das E. R. H. JONES und J. S. STEPHENSON<sup>8)</sup> aus *Copri-nus quadrifidus* isolierten und das bereits durch Kupplung mit Diacetylen synthetisiert worden ist<sup>3)</sup>.



Propargylalkohol (VI) läßt sich über die nichtisolierte Säure VII mit 38% zum Pentadiin-ol VIII<sup>9)</sup> aufbauen, das Pentinol IX mit 48% zum Heptadiin-ol XI<sup>10)</sup> und

6) Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1681 [1926].

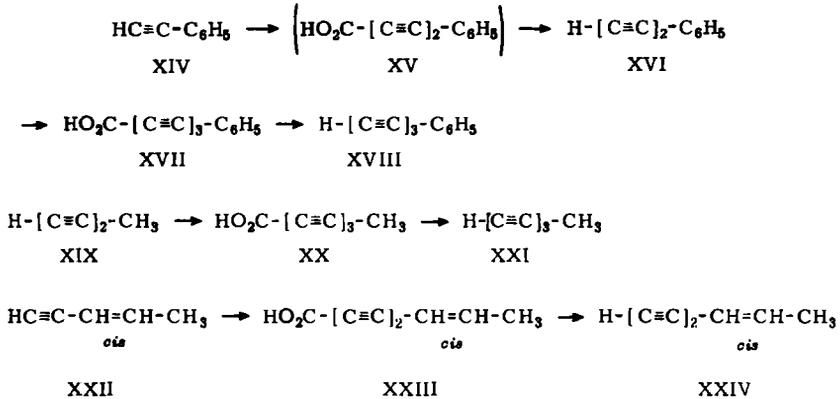
7) J. N. GARDNER, G. LOWE und G. READ, J. chem. Soc. [London] 1961, 1532.

8) J. chem. Soc. [London] 1959, 2197.

9) F. BOHLMANN, Chem. Ber. 84, 785 [1951]; E. R. H. JONES, J. M. THOMPSON und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1957, 2012.

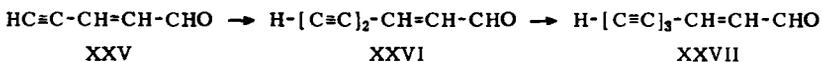
dieses weiter über die nichtisolierte Säure XII<sup>10)</sup> zum zersetzlichen Nonatriin-ol XIII, das wahrscheinlich ein Nebenprodukt der Marasin-Cyclisierung ist<sup>11)</sup> und ebenfalls schon nach der Diacetylen-Methode dargestellt worden war<sup>3)</sup>.

Auch Kohlenwasserstoffe sind der Aufbaureaktion zugänglich. Phenylacetylen gibt über die nichtisolierte Säure XV<sup>4)</sup> zu 41% Phenyldiacetylen (XVI), das in kleinem Maßstab auf diesem Weg leichter zugänglich ist als nach dem üblichen Verfahren<sup>12)</sup>. XVI liefert zu 60% die Phenyltriacetylen-carbonsäure XVII, deren Decarboxylierung glatt zum Phenyltriacetylen (XVIII)<sup>13)</sup> führt.



Ebenso gelingt der Aufbau des Heptatriins XXI<sup>14)</sup> zu 40% über die Carbonsäure XX<sup>15)</sup> aus dem Pentadiin XIX und des *cis*-Hepten-diins XXIV, dessen *trans*-Isomeres beschrieben ist<sup>16)</sup>, über die Kupplungssäure XXIII aus dem *cis*-Penten-in XXII.

Als Beispiel eines Aldehyds setzten wir das Penten-in-al XXV in die neue Reaktion ein. In mäßiger Ausbeute ist so das Hepten-diin-al XXVI synthetisch zugänglich, das R. C. CAMBIE und Mitarbb.<sup>11)</sup> als Abbauprodukt eines in *Poria sinuosa* vorkommenden Glykols erhalten haben:



XXVI kann auch durch Mangandioxid-Oxydation des Alkohols III dargestellt werden. Abermalige Umsetzung gibt zu 56% das äußerst labile Triin-en-al XXVII, das in *Coprinus quadrifidus* vorkommt<sup>8)</sup> und von F. BOHLMANN und Mitarbb.<sup>3)</sup> durch Mangandioxid-Oxydation von V dargestellt worden ist. Die Zwischenprodukte der

10) S. PRÉVOST, J. MEIER, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT und A. WILLEMART, Bull. Soc. chim. France 1961, 2171.

11) R. C. CAMBIE, A. HIRSCHBERG, E. R. H. JONES und G. LOWE, J. chem. Soc. [London] 1963, 4120.

12) F. BOHLMANN, Chem. Ber. 88, 1755 [1955].

13) J. B. ARMITAGE, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1954, 147.

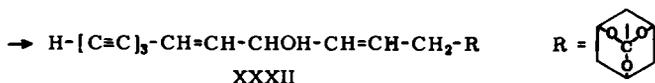
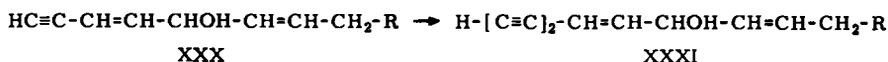
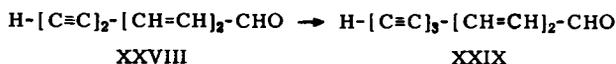
14) C. L. COOK, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1952, 2883.

15) E. R. H. JONES, J. M. THOMPSON und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1957, 2012.

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

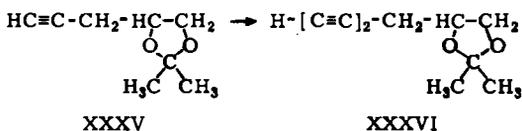
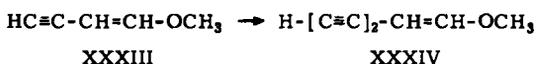
Aldehyd-Kupplungen sind, da die Reaktionen in Methanol ausgeführt werden, Gemische aus Aldehyd- und Halbacetalsäuren, deren Decarboxylierung zu Aldehyd/Acetal-Gemischen führt, die durch Säure zu den reinen Aldehyden gespalten werden.

Bessere Ausbeuten als bei diesen Modellreaktionen erzielten wir z. T. beim Aufbau komplizierterer Ausgangssubstanzen im Zusammenhang mit unseren Versuchen zur Synthese des Mycomycins<sup>17)</sup>. Das Undecadien-triin-al XXIX erhält man aus dem Nonadien-diin-al XXVIII zu 54%, und bei der Darstellung des Carbinols XXXII,



ausgehend von XXX hat sich gezeigt, daß die zweimalige Anwendung des Brompropionsäureaufbaus u. U. bessere Ausbeuten liefert (insgesamt 52%) als Bromierung und direkte Kupplung mit Diacetylen (ca. 20%). Auch ist die Reinigung der Produkte leichter.

In der Reihe der Äther läßt sich das Methoxybuten-in XXXIII mit 33% zum Methoxyhexen-diin XXXIV aufbauen, und aus dem Acetonid XXXV des Pentindiol<sup>3)</sup> erhält man XXXVI zu 48%.



Auch Acetylenester können mit Brompropionsäure verlängert werden. Der Penteninsäuremethylester XXXVII läßt sich mit 47% in den Hepten-diin-säuremethylester XXXVIII überführen. Unter abermaliger Verlängerung um eine Acetyleneinheit (48% Ausb.) gelangt man zum Nonen-triin-säuremethylester XXXIX, den R. C. CAMBIE und Mitarbb.<sup>18)</sup> durch Veresterung der in *Poria sinuosa* und *Psilocybe sarcocephala*<sup>19)</sup> vorkommenden Säure XL erhielten. Durch Chromsäureoxydation von XXVII ist auch XL selbst synthetisch zugänglich.

<sup>17)</sup> F. BOHLMANN und W. SUCROW, Chem. Ber. 97, 1846 [1964].

<sup>18)</sup> J. chem. Soc. [London] 1963, 2056.

<sup>19)</sup> E. R. H. JONES, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 199.



Abschließend sei die Darstellung der Brompentadiinsäure (L) erwähnt, die am besten aus dem Quecksilberkomplex der Diacetylen-carbonsäure durch Bromspaltung<sup>21)</sup> erfolgt. Versuche, L analog der Brompropionsäure zu kuppeln, gaben durchweg schlechte Ausbeuten, was offenbar in der Konkurrenzreaktion mit Äthylamin seine Erklärung findet.

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

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 1 in Äther, die IR-Spektren mit dem Beckman IR 4 in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform gemessen. Zur Chromatographie diente Aluminiumoxid „Giulini“, sauer, Akt.-St. II bis III. Wegen der Instabilität der Produkte ermittelte man die Ausbeuten durch UV-Extinktionsmessungen. Verbrennungsanalysen konnten wegen Explosionsneigung nicht von allen neuen Verbindungen ausgeführt werden. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte bestimmte man, wenn nicht anders angegeben, auf der Kofler-Bank. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS. Frau I. DOHRMANN gilt unser Dank für geschickte experimentelle Mitwirkung bei der Durchführung dieser Arbeit.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Kupplung mit Brompropionsäure und die Decarboxylierung:* 2 mmol der Acetylenverbindung, 4 mg  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und 50 mg Hydroxylamin-hydrochlorid werden in 3–4 ccm des Lösungsmittels aufgenommen. Dazu fügt man unter Rühren und äußerer Kühlung mit einem Wasserbad von 30° unmittelbar hintereinander 0.44 ccm 40-proz. Äthylamin-Lösung und die mit 0.25 ccm der Äthylaminlösung neutralisierte Lösung von 300 mg Brompropionsäure<sup>22)</sup> in 3–4 ccm des Lösungsmittels. Man rührt in der Regel 10–15 Min., nimmt mit Wasser und Äther auf und äthert zur Entfernung von Neutralanteilen noch 2mal aus. Dann wird angesäuert und die Kupplungssäure ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und die Säure in 40 ccm Aceton übergeführt. Nach Zusatz von 1 g fein gepulvertem Kupfer-tetrammin-sulfat erhitzt man die Lösung zur Decarboxylierung unter kräftigem Rühren 8–15 Min. in einem Ölbad von 70°. Häufig erkennt man das Ende der Reaktion durch Farbumschlag des Gemisches von Blau nach Braun.

Nach der anderen Methode wird die Kupplungssäure in 50 ccm Dioxan aufgenommen und mit 8 g Kupferbronze 10–15 Min. unter kräftigem Rühren in einem Ölbad von 105° erhitzt. Gereinigt werden die Decarboxylierungsprodukte in der Regel durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Vorversuche zur Decarboxylierung:* Kleine Mengen II wurden gelöst und in einem Bad von der ungefähren Siedetemp. des Lösungsmittels mit den angegebenen Zusätzen gerührt. Den Verlauf der Reaktion kontrollierte man mit Hilfe des UV-Spektrums. Kupfer(I)-chlorid in Dioxan gab keine Reaktion. Mit Kupfer(I)-acetat<sup>23)</sup> in Dioxan erfolgte Zers. der Substanz. Kupfer(II)-hydroxid und -acetat in Dioxan führten in ca. 5 Min. zur Decarboxylierung, verbunden mit teilweiser oxydativer Dimerisierung des Spaltproduktes (UV-Spektrum des Dimeren:  $\lambda_{\text{max}}$  392, 363, 338, 316, 292, 272, 259 m $\mu$ ). Kupfer(II)-sulfat gab Decarboxylierung in Dioxan (5–10 Min.), Aceton (15–20 Min.), Tetrahydrofuran (15–20 Min.) und Äthanol (35 Min.). In Methanol benötigte die Reaktion über eine Stde., in Äther trat sie nicht ein.

21) G. EGLINTON und W. McCRAE, J. chem. Soc. [London] 1963, 2295.

22) F. STRAUS, L. KOLLEK und W. HEYN, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1868 [1930].

23) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Kupfer Tl. B/2, S. 678, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961.

Reproduzierbare Resultate erhielt man mit *Kupfer(II)-sulfat* nur nach Zusatz von wenig *Äthylamin*, *Pyridin*, *Ammoniumacetat* oder *-sulfat*. Ungefährer Dauer der Decarboxylierung mit *Kupfer-tetrammin-sulfat* in *Dioxan* 5--7 Min., in *Aceton* 10--20 Min., in *THF* 15--20 Min. und in *Methanol* über 1 Stde.

*Hepten-(2)-diin-(4.6)-ol-(1) (III)*: 800 mg (10 mMol) *trans-Penten-in-ol* (12<sup>4</sup>) in *Methanol* wurden mit *Brompropionsäure* in *Wasser* gekuppelt. Rohausb. nach UV-Spektrum 1030 mg *8-Hydroxy-octen-(6)-diin-(2.4)-säure-(1) (II)* (69%). Aus *Methylenchlorid* blaßgelbe Kristalle, Zers.-P. ca. 170°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  303, 285.5, 270, 258.5, 248, 222.5, 217 m $\mu$  ( $\epsilon = 8300$ , 11 200, 9400, 7000, 5500, 32100, 34200).

1030 mg ungereinigtes *II* wurden decarboxyliert:

a) mit *Kupfer-tetrammin-sulfat*/*Aceton*: nach Chromatographie an 50 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit *Petroläther*/5--10% *Äther* 560 mg *III* (77%).

b) mit *Kupferbronze*/*Dioxan*: Chromatographie wie oben, 570 mg (78%). Aus *Petroläther* farblose, zersetzliche Kristalle, Schmp. 51°, UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  278.5, 263, 249.5, 237, 226 m $\mu$  ( $\epsilon = 13800$ , 18300, 12500, 6300, 3100). IR-Spektrum: --OH 3630, 3400;  $\equiv\text{CH}$  3300; --C $\equiv$ C-- 2215, 2075; *trans*--CH=CH-- 950/cm.

*Nonen-(2)-triin-(4.6.8)-ol-(1) (V)*: 212 mg (2 mMol) *III* in *Methanol* wurden mit *Brompropionsäure* in *Methanol* bei 35° Badtemp. gekuppelt. UV-Spektrum der Kupplungssäure *IV*:  $\lambda_{\max}$  349, 326, 306, 288, 254, 243, 235 m $\mu$ . Decarboxylierung mit *Kupfer-tetrammin-sulfat*/*Aceton* gab 157 mg *V* (60%), mit *Kupferbronze* in *Dioxan* 158 mg (61%) nach Chromatographie an je 15 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit *Petroläther*/30% *Äther*. Farblose, äußerst zersetzliche Kristalle aus *Petroläther*, Schmp. 77° (Zers.), UV- und IR-Spektrum genau wie *I. c.*<sup>3)</sup>.

*Pentadiin-(2.4)-ol-(1) (VIII)*: 280 mg (5 mMol) *Propargylalkohol* (*VI*) in *Methanol* wurden mit 750 mg *Brompropionsäure* in *Wasser* gekuppelt. UV-Spektrum der Kupplungssäure *VII*:  $\lambda_{\max}$  274, 259, 245.5, 232.5, 220 m $\mu$ . Man decarboxylierte mit *Kupfer-tetrammin-sulfat*/*Aceton* (35 Min.) und chromatographierte mit *Petroläther*/30% *Äther* an 20 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ausb. 152 mg *VIII* (38%). Eine Probe wurde im Kugelrohr bei 0.1 Torr/50° Badtemp. destilliert. Farblose, schnell dunkelnde Flüssigkeit. UV-Spektrum genau wie *I. c.*<sup>9)</sup>, IR-Spektrum: --OH 3600, 3400;  $\equiv\text{CH}$  3300; --C $\equiv$ C-- 2075/cm.

*Heptadiin-(4.6)-ol-(1) (XI)*: 252 mg (3 mMol) *Pentin-(4)-ol-(1) (IX)*<sup>25)</sup> in *Methanol* wurden mit *Brompropionsäure* in *Wasser* gekuppelt. UV-Spektrum der Kupplungssäure *X*:  $\lambda_{\max}$  274, 259.5, 246, 234.5, 223 m $\mu$ . Die Decarboxylierung gelang am besten mit *Kupferbronze* in *Dioxan*. Ausb. nach Chromatographie mit *Petroläther*/20% *Äther* an 25 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  155 mg (48%) eines zersetzlichen Öles. IR-Spektrum: --OH 3620, 3450;  $\equiv\text{CH}$  3290; --C $\equiv$ C-- 2225/cm.

*Azobenzolcarbonsäureester von XI*: Orangefarbene Blättchen, aus *Petroläther* Schmp. 109°. IR-Spektrum:  $\equiv\text{CH}$  3300; --C $\equiv$ C-- 2240; --CO<sub>2</sub>R 1725/cm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (316.4) Ber. C 75.93 H 5.10 N 8.86 Gef. C 76.35 H 5.38 N 9.11

*Nonatriin-(4.6.8)-ol-(1) (XIII)*: 216 mg (2 mMol) *XI* in *Methanol* wurden mit *Brompropionsäure* in *Methanol* gekuppelt. UV-Spektrum der Kupplungssäure *XII*:  $\lambda_{\max}$  327, 305, 287, 270.5, 256, 224.5 m $\mu$  (Vgl. dagegen *I. c.*<sup>10)</sup>). Decarboxylierung mit *Kupferbronze*/*Dioxan* gab nach Chromatographie mit *Petroläther*/10--20% *Äther* an 15 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  63 mg *XIII* (24%) als äußerst zersetzliches Öl mit  $\lambda_{\max}$  207.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 109000$ ). Spektrale Daten sonst genau wie *I. c.*<sup>3)</sup>.

<sup>24)</sup> L. J. HAYNES, SIR I. HEILBRON, E. R. H. JONES und F. SONDEIMER, J. chem. Soc. [London] 1947, 1583.

<sup>25)</sup> G. EGLINTON, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1952, 2873.

*Phenylbutadiin (XVI)*: 510 mg (5 mMol) *Phenylacetylen (XIV)* in Methanol wurden mit 750 mg *Brompropionsäure* in Methanol gekuppelt. UV-Spektrum der Kupplungssäure *XV*:  $\lambda_{\max}$  308, 290.5, 274, 265, 250, 235.5, 226 m $\mu$ . Decarboxylierung mit *Kupfer-tetramminsulfat* in *Aceton* und anschließende Chromatographie mit Petroläther an 30 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gaben 256 mg *XVI* (41%). Eine Probe wurde im Kugelrohr bei 0.1 Torr/40° Badtemp. destilliert. Fast farblose Flüssigkeit, spektrale Eigenschaften genau wie l. c.<sup>12)</sup>

*Phenylheptatriin-säure-(1) (XVII)*: 252 mg (2 mMol) *XVI* in Methanol/THF (1:1) wurden mit *Brompropionsäure* in Methanol/THF gekuppelt. Ausb. an *XVII* nach UV-Spektrum: 232 mg (60%). Aus Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther fast farblose Kristalle vom Zers.-P. ca. 140°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  351, 327.5, 307, 288.5, 262, 253, 247.5, 212 m $\mu$  ( $\epsilon = 8150, 14800, 14400, 10300, 42300, 65500, 55000, 50000$ ). IR-Spektrum:  $-\text{CO}_2\text{H}$  3600–2450, 1720;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2195, 2025/cm.

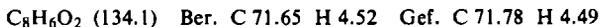


*Phenylhexatriin (XVIII)*: 211 mg *XVII* wurden mit *Kupfer-tetramminsulfat/Aceton* in 5 Min. decarboxyliert. Nach Chromatographie an 20 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther 129 mg *XVIII* (79%). Zur Feinreinigung chromatographierte man abermals mit Petroläther an 50 g Kieselgel. Die optisch reinsten Fraktionen wurden im Meßkolben auf ein definiertes Vol. gebracht, nach Aufnahme des UV-Spektrums ein aliquoter Anteil eingedampft und der Polymerrückstand gewogen. Gelbliches, äußerst zersetzliches Öl, das auch bei tiefer Temp. nicht kristallisierte. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  328, 307, 288.5, 272, 256 (Sch.), 248.5, 243, 237, 220 m $\mu$  ( $\epsilon$  ca. 23200, 32800, 24200, 12900, 10700, 143000, 48000, 63000, 21300). IR-Spektrum:  $\equiv\text{CH}$  3300;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2210/cm.

*Heptatriin-(1.3.5) (XXI)*: 640 mg (10 mMol) *Methyldiacetylen (XIX)*<sup>26)</sup> in Methanol wurden mit 1.5 g *Brompropionsäure* in Methanol gekuppelt. Ausb. 790 mg (60%) *Octatriin-(2.4.6)-säure-(1) (XX)*. Für das UV-Spektrum kristallisierte man aus Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform um; gelbe Kristalle, die sich bei ca. 135° unter Feuererscheinung zersetzen:  $\lambda_{\max}$  325, 304, 286, 269.5, 254.5, 221 m $\mu$  ( $\epsilon = 3000, 4900, 3800, 2100, 1200, 62400$ ).

790 mg *XX* wurden in 23 ccm *Dioxan* mit 750 mg *Kupfer-tetramminsulfat* bei 110° Badtemp. in 7 Min. decarboxyliert. Das Filtrat wurde rasch am Umlaufverdampfer bei 30° Badtemp./0.01 Torr in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert. Nach dem Auftauen erhielt man eine gelbliche, rasch nachdunkelnde Lösung von *XXI* in *Dioxan*, UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  301.5, 283, 266.5, 252, 236.5, 210 m $\mu$ . Ausb. nach UV-Spektrum 349 mg (40%, bez. auf *Methyldiacetylen*).

*cis-Octen-(6)-diin-(2.4)-säure-(1) (XXIII)*: 330 mg (5 mMol) *cis-Penten-(3)-in-(1) (XXII)*<sup>27)</sup> in Methanol wurden mit 750 mg *Brompropionsäure* in Wasser gekuppelt. Ausb. nach UV-Spektrum 335 mg (50%). Zur Analyse kristallisierte man nach Filtration von schwerlöslichen Verunreinigungen aus Petroläther. Fast farblose Nadeln, die nicht scharf schmolzen (50–60°, Leitz-Heiztischmikroskop), obwohl die Substanz nach Spektren, Analyse und Dünnschichtchromatogramm ( $R_F$  0.19 im System Petroläther/35% Äther/1% Eisessig) einheitlich war. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  303, 285.5, 269.5, 257, 248, 223 m $\mu$  ( $\epsilon = 7100, 9700, 8100, 6000, 4900, 23200$ ). IR-Spektrum:  $-\text{CO}_2\text{H}$  3300–2500, 1700;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230, 2150;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  1620/cm.



*cis-Hepten-(5)-diin-(1.3) (XXIV)*: 495 mg *XXIII* wurden mit *Kupfer-tetramminsulfat* in *Aceton* decarboxyliert. Die rohe Lösung enthielt geringe Anteile des Dimerisationsproduktes.

<sup>26)</sup> J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1952, 1993.

<sup>27)</sup> J. L. H. ALLAN und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1953, 3314.

Deshalb überführte man das Präparat in Äther und schüttelte zur Entfernung des Acetons mehrfach mit Wasser aus. Nach Zusatz von 30 ccm Methanol engte man i. Vak. vorsichtig auf 30 ccm ein und destillierte die Lösung im Umlaufverdampfer bei 20 Torr in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle. Man erhielt eine farblose Lösung, die (nach dem UV-Spektrum des *trans*-Isomeren<sup>16)</sup> 210 mg *XXIV* (60%) und kein Dimeres mehr enthielt:  $\lambda_{\max}$  278.5, 264, 251, 239.5, 228.5  $\mu$ .

*Hepten-(2)-diin-(4.6)-al-(1) (XXVI)*

a) 240 mg *Penten-(2)-in-(4)-al-(1) (XXV)*<sup>28)</sup> (3 mMol) in Methanol wurden mit *Brompropionsäure* in Wasser gekuppelt. Die Kupplungssäure bestand aus einem Gemisch von Aldehyd- und Halbacetalsäure. Das Rohfiltrat der Decarboxylierung mußte deshalb nach Zusatz von verd. wäßr. Schwefelsäure einige Min. sich selbst überlassen werden, bevor zur Chromatographie aufgearbeitet werden konnte. Die Decarboxylierung mit *Kupferbronze/Dioxan* gab roh eine bessere Ausb. (38%) als die mit *Kupfer-tetramminsulfat/Aceton* (29%). Wegen der Flüchtigkeit des Produktes gleichen sich die Ausb. nach Abziehen der Lösungsmittel und Chromatographie an je 30 g  $Al_2O_3$  mit Petroläther/5% Äther zu 123 mg (26% d. Th.) an. Aus Petroläther farblose, zersetzliche Nadeln, die zur Analyse i. Wasserstrahlvak. sublimiert wurden. Schmp. 66° (Zers.) (Leitz-Heiztischmikroskop), UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  300.5, 282.5, 267, 252, 221.5  $\mu$  ( $\epsilon$  = 24 600, 25 100, 13 500, 4600, 31 900); IR-Spektrum:  $\equiv CH$  3310;  $--CHO$  2840, 2745, 1705;  $--C\equiv C--$  2210, 2070; *trans*- $CH=CH--$  1605, 959/cm.

$C_7H_4O$  (104.1) Ber. C 80.75 H 3.87 Gef. C 80.71 H 4.00

b) Die Lösung von 920 mg *Heptendiinol III* in 25 ccm Äther wurde 15 Min. mit 10 g aktivem  $MnO_2$ <sup>29)</sup> gerührt. Anschließend chromatographierte man das Gemisch über 50 g  $Al_2O_3$  und erhielt nach UV-Spektrum 760 mg *XXVI* (84%).

*Nonen-(2)-triin-(4.6.8)-al-(1) (XXVII)*: 208 mg (2 mMol) *Aldehyd XXVI* in Methanol wurden mit *Brompropionsäure* in Methanol bei 35° Badtemp. gekuppelt. Die Kupplungssäure bestand aus einem Gemisch von Aldehyd- und Halbacetalsäure. Nach Decarboxylierung mit *Kupfer-tetramminsulfat* in *Aceton* zerstörte man beigemengtes Acetal durch Zusatz von verd. Schwefelsäure zum Acetonfiltrat und 20 Min. Stehenlassen. Nach Aufarbeitung mit Äther/Wasser und Chromatographie mit Petroläther/5% Äther an 20 g  $Al_2O_3$  erhielt man 144 mg *XXVII* (56%). Aus Petroläther farblose, äußerst zersetzliche Nadeln, die nach einigen Min. bei Raumtemp. spontan detonierten, Zers.-P. ca. 110° unter Feuererscheinung. UV- und IR-Spektrum genau wie l. c.<sup>3)</sup>.

*1-Methoxy-hexen-(1)-diin-(3.5) (XXXIV)*: 264 mg (3 mMol) *1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) (XXXIII)* in Methanol wurden mit *Brompropionsäure* in Wasser gekuppelt. UV-Spektrum der Kupplungssäure:  $\lambda_{\max}$  317, 298, 281, 266, 250, 228  $\mu$ . IR-Spektrum:  $--CO_2H$  3600–2450, 1715;  $--C\equiv C--$  2225;  $--CH=CH--$  1620;  $--OCH_3$  1112/cm. Nach Decarboxylierung mit *Kupfer-tetramminsulfat/Aceton* und Chromatographie an 50 g  $Al_2O_3$  mit Petroläther erhielt man 106 mg öliges, leichtflüchtiges *XXXIV* (33%). Zur Analyse wurde im Kugelrohr bei 0.1 Torr/30° Badtemp. destilliert. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  288, 273, 259, 247 (Sch.), 219.5  $\mu$  ( $\epsilon$  = 13 000, 16 000, 10 800, 5 400, 24 600); IR-Spektrum:  $\equiv CH$  3290;  $--C\equiv C--$  2210;  $--CH=CH--$  1630;  $--OCH_3$  1110/cm.

$C_7H_6O$  (106.1) Ber. C 79.23 H 5.70 Gef. C 79.52 H 5.83

Auffallend ist die gegenüber Methoxybutenin viel höhere Beständigkeit von *XXXIV* gegen saure Hydrolyse. Während ersteres schon bei Raumtemp. in 15 Min. weitgehend in Allen-

<sup>28)</sup> F. BOHLMANN und H. G. VIEHE, Chem. Ber. **88**, 1347 [1955].

<sup>29)</sup> J. ATTENBURROW, A. F. B. CAMERON, J. H. CHAPMAN, R. M. EVANS, B. A. HEMS, A. B. A. JANSEN und T. WALKER, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1104.

aldehyd (IR-Spektrum) übergegangen oder bei kurzem Erhitzen mit 10-proz. wäfr. Schwefelsäure hydrolysiert ist<sup>30)</sup>, beträgt die Halbwertszeit der Hydrolyse von XXXIV in Dioxan/2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) bei 100° ca. 5 Min.

*1.2-Isopropylidendioxy-heptadiin-(4.6) (XXXVI)*: 280 mg (2 mMol) *1.2-Isopropylidendioxy-pentin-(4) (XXXV)* in Methanol wurden mit *Brompropionsäure* in Wasser gekuppelt. UV-Spektrum der Kupplungssäure:  $\lambda_{\max}$  273.5, 258, 245, 232.5, 220.5 m $\mu$ . Man decarboxylierte mit *Kupfer-tetrammin-sulfat* in *Aceton* und erhielt nach Chromatographie an 20 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 157 mg XXXVI (48%). Zur Analyse wurde im Kugelrohr bei 0.1 Torr/40° Badtemp. destilliert. Bald nachdunkelndes Öl,  $n_D^{20}$  1.4893; IR-Spektrum:  $\equiv$ CH 3300; H<sub>3</sub>C—C— 1385, 1375; C—O— 1160, 1075/cm.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (164.2) Ber. C 73.16 H 7.37 Gef. C 72.90 H 7.34

*Hepten-(2)-diin-(4.6)-säure-(1)-methylester (XXXVIII)*: 550 mg (5 mMol) *Penten-(2)-in-(4)-säure-(1)-methylester (XXXVI)*<sup>31)</sup> in Methanol wurden mit *Brompropionsäure* in Methanol gekuppelt. UV-Spektrum der Kupplungssäure:  $\lambda_{\max}$  307, 288, 273, 256, 230, 223 m $\mu$ .

Nach der Decarboxylierung mit *Kupfer-tetrammin-sulfat* in *Aceton* und Chromatographie mit Petroläther an 70 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhielt man 313 mg XXXVIII (47%), aus Petroläther farblose Kristalle, Schmp. 51° (Leitz-Heiztischmikroskop). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  294.5, 277.5, 262, 249, 236, 217 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 22600, 24300, 14000, 6300, 3400, 35400); IR-Spektrum:  $\equiv$ CH 3300; —C $\equiv$ C— 2215, 2070; —CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 1730; *trans*—CH=CH— 1620, 959/cm.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (134.1) Ber. C 71.65 H 4.51 Gef. C 72.09 H 4.72

*Nonen-(2)-triin-(4.6.8)-säure-(1)-methylester (XXXIX)*: 268 mg (2 mMol) XXXVIII in Methanol wurden mit *Brompropionsäure* in Methanol bei 35° Badtemp. gekuppelt. UV-Spektrum der Kupplungssäure:  $\lambda_{\max}$  350.5, 327, 305.5, 287.5, 263, 252, 244 m $\mu$ . Nach Decarboxylierung mit *Kupfer-tetrammin-sulfat/Aceton* und Chromatographie mit Petroläther an 35 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhielt man 153 mg XXXIX (48%), farblose, unbeständige Kristalle aus Petroläther, die sich bei ca. 80° unter Feuererscheinung zersetzen. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  337, 315, 295, 278, 262 (Sch.), 251.5, 241.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 21300, 28800, 19600, 9400, 5900, 72500, 50700). IR-Spektrum:  $\equiv$ CH 3300; —C $\equiv$ C— 2200, 2060; —CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 1730; *trans*—CH=CH— 1615, 956/cm.

*Nonen-(2)-triin-(4.6.8)-säure-(1) (XL)*: 100 mg *Aldehyd XXVII* wurden im Gemisch mit 2 ccm *Aceton*, 70 mg *Chrom(VI)-oxid* und 0.4 ccm 25-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. stehen gelassen. Nach Aufarbeitung mit Äther/Wasser und Reinigung der Säure mit Natriumhydrogencarbonat über das Salz erhielt man 51 mg XL (46%). Aus Methylenchlorid/Tetrachlorkohlenstoff blaßgelbe Kristalle, die sich bei ca. 70° unter Feuererscheinung zersetzen. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  336, 313.5, 294, 277, 261, 249.5, 238.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 21000, 28600, 19800, 9600, 5800, 70000, 51000). XL ist nicht stabil gegen Alkali. Deshalb liefert die Verseifung des Esters XXXIX nur wenig XL ( $\lambda_{\max}$  335, 312.5, 293.5, 276, 249, 236.5 m $\mu$ ) neben nicht abtrennbaren, sauren Zersetzungsprodukten.

*Nonadien-(3.4)-diin-(6.8)-säure-(1)-methylester (XLI)*: 113 mg XXXIX wurden in 50 ccm Äther mit zwei Spatelspitzen *Aluminiumamalgam*<sup>32)</sup> reduziert. Man kontrollierte die Veränderung des UV-Spektrums und brach die Reaktion nach 10 Min. ab. Rohausb. an XLI nach UV-Spektrum ca. 65 mg. Nach Chromatographie mit Petroläther/0.5% Äther an 20 g Kieselgel erhielt man aus den saubersten Fraktionen ca. 20 mg XLI, das aber nach Dünnschichtchromatographie ( $R_F$ -Wert 0.40 mit Petroläther/10% Äther) noch uneinheitlich war. Deshalb reinigte man das Produkt durch Chromatographie mit Petroläther/4% Äther an einer 2-mm-

<sup>30)</sup> T. HERBERTZ, Chem. Ber. **85**, 475 [1952].

<sup>31)</sup> SIR I. HEILBRON, E. R. H. JONES und F. SONDHEIMER, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1586.

<sup>32)</sup> P. KARRER und A. RÜEGGER, Helv. chim. Acta **23**, 955 [1940].

Kieselgel-G-Schicht und destillierte das Eluat eines herausgeschnittenen Streifens (ca. 5 mg) mehrfach rasch bei 0.01 Torr/60° Badtemp. in einem Rohr. Gelbliches, rasch nachdunkelndes Öl, das praktisch in allen Eigenschaften mit dem unter l. c.<sup>11)</sup> beschriebenen identisch ist.

*Nonadien-(2.4)-diin-(6.8)-säure-(1)-methylester (XLII)*

a) durch Umlagerung von XLI: Die Lösung von 42 mg XLI aus den Randfraktionen der Chromatographie in 20 ccm Methanol wurde mit 0.1 ccm 1 n NaOCH<sub>3</sub> versetzt. Das UV-Spektrum zeigte nach 5 Min. die Beendigung der Umlagerung an. Nach 10 Min. arbeitete man mit verd. Schwefelsäure/Äther auf. Rohausb. nach UV-Spektrum ca. 36 mg. Man chromatographierte den Ätherrückstand mit Petroläther an 8 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die zusammengefaßten Hauptfraktionen nochmals an einer 2-mm-Kieselgel-G-Dünnschichtplatte mit Petroläther/4% Äther. Der mittlere Streifen der Hauptzone wurde herausgeschnitten, mit Äther eluiert und der Ätherrückstand aus Petroläther kristallisiert. Man erhielt 9.9 mg XLII; nach abermaliger Kristallisation Schmp. 87° (Zers.). IR-Spektrum und R<sub>F</sub>-Wert der Dünnschichtchromatographie (0.21 mit Petroläther/5% Äther) waren mit denen des *trans*-Syntheseproduktes identisch. UV-Spektrum: λ<sub>max</sub> 319, 300.5, 289, 273 (Sch.), 240, 231 mμ (ε = 38 600, 39 700, 26 600, 14 300, 21 200, 14 200).

b) durch Wittig-Reaktion: Eine Lösung von 3 g Methoxycarbonylmethyl-triphenyl-phosphoniumbromid in 21 ccm Methanol wurde mit 6.6 ccm 1 n methanol. NaOCH<sub>3</sub> versetzt. Nach 15 Min. Rühren gab man die zur Vermeidung von Acetalbildung frisch hergestellte Lösung von 250 mg XXVI in 24 ccm Methanol zu und rührte noch 10 Min. Nach Aufarbeiten mit Äther/Wasser chromatographierte man das Produkt an 50 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und eluierte mit Petroläther und Petroläther/1% Äther ca. 140 mg Δ<sup>2</sup>-*cis*- und ca. 135 mg Δ<sup>2</sup>-*trans*-XLII, die nicht ganz scharf voneinander getrennt worden waren, jedoch durch Kristallisation einheitlicher Fraktionen aus Petroläther rein dargestellt werden konnten. Gesamtausb. ca. 70% d. Th. XLII. Δ<sup>2</sup>-*cis*-XLII Schmp. 52°, UV-Spektrum: λ<sub>max</sub> 320.5, 303, 290.5, 242, 232.5 mμ (ε = 32 000, 34 800, 23 600, 17 200, 13 600). IR-Spektrum: ≡CH 3300; —C≡C— 2220, 2070; —CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 1730; —CH=CH— 1620, 955. Δ<sup>2</sup>-*trans*-XLII Schmp. 88° (Zers.), UV-Spektrum: λ<sub>max</sub> 318.5, 300.5, 288.5, 273 (Sch.), 240.5, 231.5 mμ (ε = 39 400, 40 900, 27 800, 14 900, 21 800, 14 800). IR-Spektrum: ≡CH 3300; —C≡C— 2200, 2060; —CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 1730; *trans.trans*-[CH=CH]<sub>2</sub>— 1628, 993/cm.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (160.2) Ber. C 74.89 H 5.03 Gef. C 75.02 H 5.21

*Heptadiin-(4.6)-säure-(1) (XLVII):* 294 mg (3 mMol) *Pentin-(4)-säure-(1) (XLV)*<sup>33)</sup> in Methanol wurden mit *Brompropionsäure* in Wasser gekuppelt. Man säuerte diesmal sofort an und arbeitete mit Äther/Wasser auf. UV-Spektrum der Kupplungsdicarbonsäure XLVI: λ<sub>max</sub> 273, 258, 244.5, 232.5, 220.5 mμ. Da mit Kupfer-tetramminulfat/Aceton keine Decarboxylierung eintrat, setzte man mit *Kupferbronze/Dioxan* um (30 Min.), zog den Dioxanrückstand 4 mal mit siedendem Petroläther (Sdp. 40–70°) aus und erhielt nach Einengen und Abkühlen 151 mg XLVII (41%). Aus Petroläther farblose Nadeln, Schmp. 90°, UV-Spektrum: λ<sub>max</sub> 249.5, 236.5, 223, 214.5 mμ. IR-Spektrum: —CO<sub>2</sub>H 3550–2500, 1725; ≡CH 3300; —C≡C— 2230/cm.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (122.1) Ber. C 68.84 H 4.95 Gef. C 68.76 H 4.88

*Octatriin-(1.3.5)-dicarbonsäure-(1.8) (XLVIII):* 366 mg (3 mMol) *Säure XLVII* in Methanol wurden mit *Brompropionsäure* in Wasser gekuppelt. Man arbeitete mit verd. Schwefelsäure/Wasser auf und erhielt roh nach UV-Spektrum 435 mg XLVIII (76%). Aus Essigester/Methylenchlorid blaßgelbe Kristalle, die sich bei ca. 200° unter Feuererscheinung zersetzen. UV-

<sup>33)</sup> G. EGLINTON und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1953, 3052.

Spektrum:  $\lambda_{\max}$  326, 305, 286.5, 270, 255, 241 (Sch.), 223.5  $m\mu$  ( $\epsilon = 2860, 4380, 3520, 2040, 890, 740, 95800$ ).

$C_{10}H_6O_4$  (190.2) Ber. C 63.16 H 3.18 Gef. C 62.99 H 3.45

*Nonatriin-(4.6.8)-säure-(1) (XLIX)*: 380 mg (2 mMol) *Dicarbonsäure XLVIII* wurden mit *Kupferbronze* in *Dioxan* 20 Min. decarboxyliert. Man zog den *Dioxanrückstand* 4mal mit heißem *Tetrachlorkohlenstoff* aus und erhielt 175 mg (60%) der äußerst empfindlichen Säure *XLIX*. Aus *Tetrachlorkohlenstoff*/*Petroläther* fast farblose, zersetzliche Kristalle, Zers.-P. 120°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  306, 303, 284.5, 267.5, 252, 236.5, 206.5  $m\mu$  ( $\epsilon = 160, 170, 270, 260, 200, 400, 124000$ ).

*Diacetylendicarbonsäure* (vgl. l. c.<sup>34</sup>): 0.7 g (10 mMol) *Propiolsäure* in Wasser wurden mit 1.5 g *Brompropiolsäure* in Wasser bei 0° gekuppelt; dabei hatte man die Äthylaminmenge um den der *Propiolsäure* äquiv. Betrag erhöht. Man säuerte an, ätherte aus, nahm den gut getrockneten Ätherrückstand in 8 ccm Äther auf und fällte daraus zunächst mit 40 ccm *Petroläther* unlösliche Verunreinigungen und aus dem Filtrat mit weiteren 160 ccm *Petroläther* 620 mg (45%) *Dicarbonsäure*, die nach Titration als Monohydrat vorlag. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  280.5, 263.5, 249, 236, 209  $m\mu$  ( $\epsilon$  ca. 1800, 2500, 1900, 1600, 5700).

*5-Brom-pentadiin-säure-(1) (L)*: 788 mg *Diacetylendicarbonsäure* in 10 ccm Wasser wurden mit 20.4 ccm 0.5 *n*  $NaHCO_3$  gegen *Methylorange* genau neutralisiert. Durch Zusatz von 10.2 ccm 0.5 *n*  $H_2SO_4$  stellte man eine Lösung des sauren Salzes dar, die nach 11 Min. Erhitzen in einem 120°-Ölbad im UV-Spektrum *Decarboxylierung* zum Na-Salz der *Diacetylen carbonsäure* anzeigte ( $\lambda_{\max}$  266, 251, 238, 227, 216  $m\mu$ ). Nach dem Abkühlen fügte man 17 ccm einer  $K_2HgBr_4$ -Lösung (aus 5 g  $HgBr_2$  und 25 ccm 20-proz. Kaliumbromidlösung) und 15 ccm 0.5 *n*  $NaOH$  zu und nach Abkühlen auf 0° 28 ccm einer 3.0-proz. *Brom*/*Kaliumbromidlösung*. Nach 30 Min. war das Brom bis auf einen kleinen Rest entfärbt, man säuerte an, ätherte aus und nahm den Ätherrückstand in *Tetrachlorkohlenstoff* auf. Rohausb. 575 mg (66%, bez. auf *Diacetylendicarbonsäure*). Aus *Tetrachlorkohlenstoff* fast farblose Kristalle, Zers.-P. ca. 125°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  283, 267, 252, 239, 210  $m\mu$  ( $\epsilon = 2590, 3820, 3000, 1850, 7950$ ). IR-Spektrum:  $-CO_2H$  3400–2500, 1710;  $-C\equiv C-$  2230/cm.

$C_5HBrO_2$  (173.0) Ber. C 34.73 H 0.58 Gef. C 34.83 H 0.83

<sup>34</sup>) A. BAEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2269 [1885]; J. D. DUNITZ und J. M. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] 1947, 1145.