

Ferdinand Bohlmann, Christa Zdero, Hartmut Bethke und Dieter Schumann

Polyacetylenverbindungen, 149¹⁾

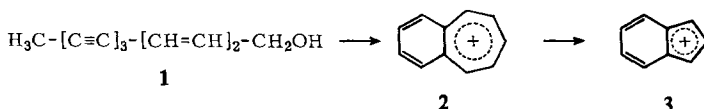
Elektronenstoßinduzierte Fragmentierung von Acetylenverbindungen, II²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. November 1967)

Die hochaufgelösten Massenspektren zahlreicher deuterierter Acetylenverbindungen ergeben weitgehend eindeutige Mechanismen für ihre elektronenstoßinduzierte Fragmentierung.

Kürzlich haben *Aplin* und *Safe*³⁾ für die Fragmentierung von Polyinalkoholen einen Mechanismus vorgeschlagen, der im wesentlichen durch die Bildung aromatischer Fragmente gekennzeichnet ist. So wird z.B. das Triin **1** zu einem Fragment der Masse *m/e* 141 gespalten, dem die Autoren die Struktur eines Benzotropylium-Ions (**2**) zuordnen, das dann durch Abspaltung von Acetylen in das Indenyl-Kation (**3**) übergehen soll:



Ähnliche Mechanismen führen zum Naphthalin- bzw. Tropylium- und Benzol-Kation (*m/e* 128, 91 und 78).

Im Rahmen von Strukturaufklärungen natürlicher Acetylenverbindungen haben wir ebenfalls stets derartige Fragmente beobachtet, so daß uns eine eingehendere Untersuchung über die Natur der Spaltstücke notwendig schien.

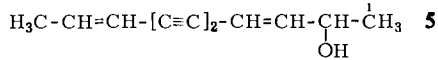
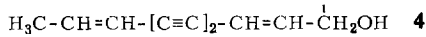
Auch im Massenspektrum des Matricarianols (**4**) beobachtet man die Fragmente *m/e* 128, 115 und 91. Auffällig ist jedoch, daß *m/e* 117 intensiver ist als *m/e* 115, obwohl *m/e* 115 durch einfache Abspaltung von $-\text{CH}_2\text{OH}$ gebildet werden könnte. Dieses Bild verschiebt sich weiter zugunsten von *m/e* 117 im 10 eV-Spektrum, so daß ganz offensichtlich primär *m/e* 117 gebildet wird, was der Abspaltung einer Formylgruppe

¹⁾ 148. Mitteil.: F. Bohlmann, W. Lucas, J. Laser und P.-H. Bonnet, Chem. Ber. 101, 1176 (1968).

²⁾ Als I. Mitteil. soll gelten: F. Bohlmann, D. Schumann, H. Bethke und C. Zdero, Chem. Ber. 100, 3706 (1967).

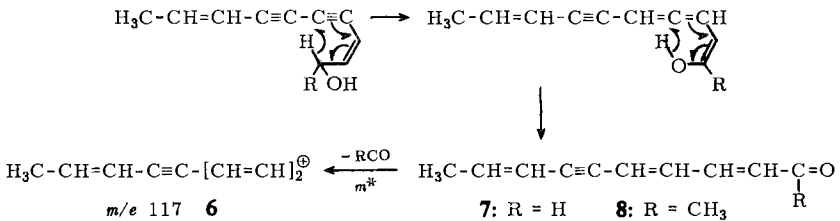
³⁾ R. T. Aplin und S. Safe, Chem. Commun. [London] 1967, 140.

entspricht. Ganz analog beobachtet man im Spektrum des Carbinols **5** die Abspaltung der Acetylgruppe bzw. von CH_3 und CO .



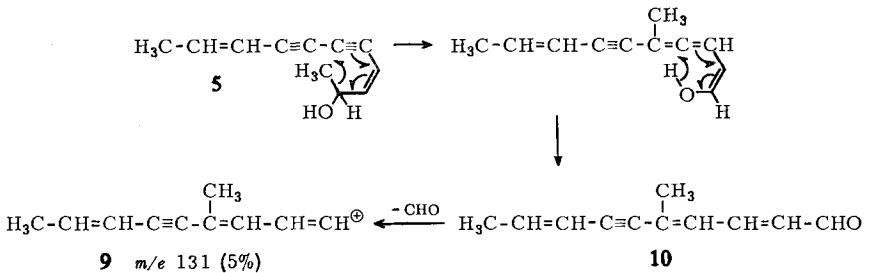
Diese Fragmentierungen erfordern zweifellos eine primär ablaufende Isomerisierung der Alkohole.

Durch Synthese deuterium-markierter Verbindungen läßt sich zeigen, daß spezifisch die beiden Wasserstoffatome der Gruppierung $-\text{CHOH}-$ wahrscheinlich nach folgendem Mechanismus auf die ungesättigte Kette übertragen werden:



Dieser Mechanismus ähnelt dem für die Fragmentierung von Benzylalkohol vorgeschlagenen⁴⁾.

Das Spektrum von $[\text{1-}^2\text{H}_3]\text{-5}$ zeigt (s. Tab. 1), daß kein Wasserstoff aus der Methylgruppe auf die Kette übertragen wird, dagegen erfolgt in geringem Maße Übertragung der ganzen Methylgruppe vermutlich nach folgendem Schema:



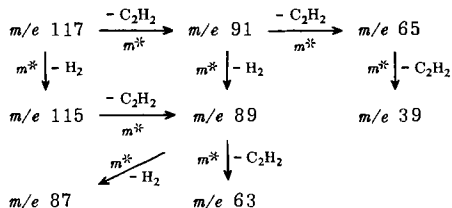
Weiterhin zeigt das Spektrum von $[\text{1-}^2\text{H}_3]\text{-5}$, daß bevorzugt die 1-Methylgruppe abgespalten wird (31%), daneben jedoch auch die 11-Methylgruppe (5.5%). Das Spektrum von $[\text{11-}^2\text{H}]\text{-5}$ bestätigt dieses Ergebnis [m/e 146 (33%) und m/e 145 (7%)]. Offensichtlich erfolgt die Abspaltung der 1-Methylgruppe bereits aus dem umgelagerten Molekül **8**, da man metastabile Peaks für den Übergang von M^+ zu m/e 145 und von dort zu m/e 117 (CO -Abspaltung) beobachten kann. Nur in geringem Maße erfolgt bei **5** die Abspaltung von $-\text{OH}$, die auch bei **4** nur etwas stärker zu beobachten ist [m/e 129 (4%)].

4) E. Eliel, J. Mc Collum, S. Meyerson und P. Rylander, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2981 (1961).

Tab. 1. Hauptfragmente der Massenspektren von **5**, [2-²H]-**5**, [11-²H]-**5**, [1-²H₃]-**5** und [²HO]-**5***)

Fragmente	<i>m/e</i>	5		<i>m/e</i>	[2- ² H]- 5		[11- ² H]- 5		[1- ² H ₃]- 5		[² HO]- 5		
		70	10		70	10	70	10	70	10	70	10	eV
C ₁₁ H ₁₂ O (M ⁺)	160	55	100	163 161	— 78	— 100	— 42	— 98	50 —	100 —	— 35	— 78	
C ₁₁ H ₁₁ O (—H)	159	12	14	162 160 159	— 16 6	— 15 7	— 15 —	— 36 —	— — —	— — —	— — —	— 12 10	
C ₁₀ H ₉ O (—CH ₃)	145	36	42	148 146 145	— 46 5	— 52 —	— 33 7	— 100 8	— — —	5.5 16 —	— — —	— 24 82	
C ₁₀ H ₁₁ (—CHO)	131	5	4	134 132 131	— 6 1.5	— 7 —	— 3.5 2	— 14 5	— — —	4 — —	— — —	— 3.5 3	— 20 11
C ₉ H ₉ (C ₁₀ H ₉ O—CO)	117	38	28	120 118 117	— 42 18	— 43 —	— 28 17	— 80 40	— — —	7 14 32	— 30 84	— 24 12	— 100 20
C ₉ H ₇ (—2H)	115	43	3	116 115	— 43	— —	— 32	— 22	— 16	— 10	— 29	— 19	— 8
C ₇ H ₇ (C ₉ H ₉ —C ₂ H ₂)	91	42	3	92 91 90	— 34 14	— — —	— 25 16	— 30 15	— 8 32	— 6 19	— — —	— 19 22	
C ₇ H ₅ (—2H)	89	10	—	89	— 9	— —	— 6	— —	— 10	— —	— —	— —	— —
CH ₃ CO	43	100	15	46 43	— 100	— —	— 100	— 80	100 —	70 —	— —	— 100	— —

*) Intensitäten in %, bezogen auf den „Base-Peak“.

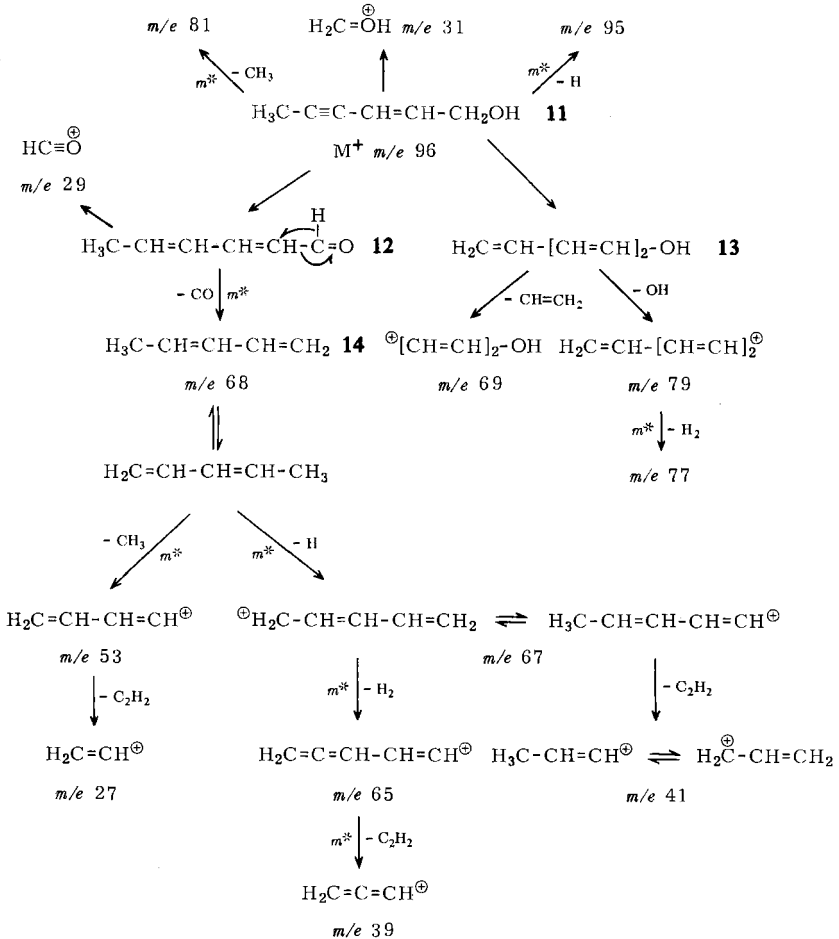
Die weitere Fragmentierung erfolgt bevorzugt ausgehend von *m/e* 117:

Das Ion M⁺ — CH₃ von **4** spaltet auch CO zu *m/e* 103 ab, das seinerseits durch Acetylenabspaltung *m/e* 77 und weiter *m/e* 51 ergibt (s. Tab. 2).

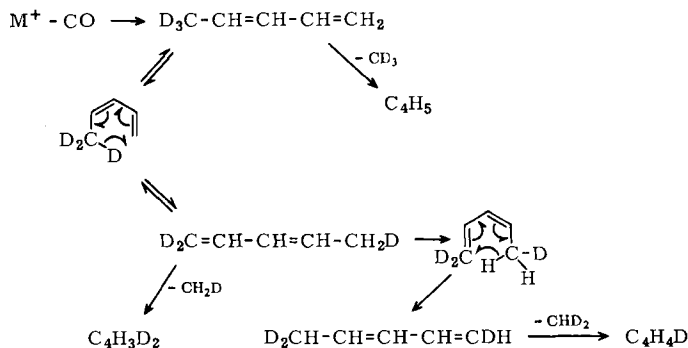
Um Näheres über die Natur der Fragmente *m/e* 129, 128, 117, 115, 103, 91, 89, 65, 63 und 51 zu erfahren, haben wir die deuterierten Verbindungen [2-²H]-**4** und [10-²H]-**4** synthetisiert. Die eingehende Analyse ihrer Spektren zeigt (s. Tab. 2), daß in keinem Fall eine Gleichverteilung des Deuteriums angenommen werden kann, was beim Auftreten aromatischer Fragmente weitgehend der Fall sein müßte. Diese Befunde sprechen dafür, daß es sich bei den Polyin-Fragmenten um offenkettige Bruchstücke handelt, in denen jedoch z. T. starke Wasserstoffverschiebungen erfolgen.

Um die Frage der Isomerisierung untersuchen zu können, haben wir ein einfacheres Molekül, das Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1) (**11**), ebenfalls in die Untersuchung einbezogen.

Auch hier haben wir verschiedene deuterierte Derivate dargestellt: [1-²H₂]-, [3-²H]-, [6-²H₃] und [2HO]-**11**. Die Massenspektren dieser Verbindungen (s. Tab. 3) ergeben folgendes Schema für die Fragmentierung von **11**, wobei jedoch nicht alle möglichen Strukturen wiedergegeben werden:



Da **11** offenbar in Sorbinaldehyd (**12**) übergeht, ist es nicht verwunderlich, daß dessen Spektrum weitgehend mit dem von **11** übereinstimmt. Weiterhin sind die Fragmente zwischen *m/e* 27 und 68 sehr ähnlich wie die im Spektrum von Methylbutadien. Die Isomerisierungen von *m/e* 68, 67 und 53 ergeben sich aus dem hochaufgelösten Spektrum von [6-²H₃]-**11** und [3-²H]-**11**. Insbesondere zeigt das C₄-Fragment mit 5 Wasserstoffen, daß es im Spektrum von [6-²H₃]-**11** zu ca. 13% aus C₄H₂D₃, 30% C₄H₃D₂, 45% C₄H₅ und 12% C₄H₄D besteht. Dieses Ergebnis läßt sich am besten mit einer Isomerie des Fragments C₅H₈ nach folgendem Schema deuten und erklärt die Bildung von C₄H₃D₂, C₄H₅ und C₄H₄D:



Tab. 2. Hauptfragmente der Massenspektren von Matricarianol (4, [10-2H]-4, [2-2H]-4 und [2HO]-4*)

Fragmente	m/e	4		m/e	[10-2H]-4		[2-2H]-4		[2HO]-4
		70	10		70	20	70	10	70 eV
C ₁₀ H ₁₀ O (M ⁺)	146	100	100	147	100	100	100	56	100
C ₁₀ H ₉ O (-H)	145	24	16	146	23	34	22	12	23
C ₉ H ₇ O (-CH ₃)	131	6	6	132	—	—	5	6	6
				131	8	6	2	2	2
C ₁₀ H ₉ (-OH)	129	4	0.5	130	5	—	4.5	1	5
C ₁₀ H ₈ (-H)	128	7	0.7	129	9	—	8	0.8	7
C ₁₀ H ₇ (-2H)	127	6	0.6	128	8	—	6	0.7	7
				127	2	—	2	—	4
C ₉ H ₁₀ (-CO)	118	8	5	119	10	—	14	17	5
C ₉ H ₉ (-H)	117	51	52	118	90	80	53	100	50
				117	22	—	22	13	15
				116	60	25	50	10	30
C ₉ H ₇ (-3H)	115	45	5	115	20	—	20	6	16
C ₈ H ₇ (C ₁₀ H ₉ -C ₂ H ₂)	103	39	16	104	40	35	30	40	30
C ₈ H ₆ (-H)	102	18	1.5	103	60	55	29	14	12
				102	11	8	19	2	15
C ₇ H ₇ (C ₉ H ₉ -C ₂ H ₂)	91	46	9	92	68	65	40	29	35
				91	52	47	37	14	25
				90	26	14	35	14	25
C ₇ H ₅ (C ₉ H ₇ -C ₂ H ₂)	89	23	0.5	89	10	—	28	—	20
				88	7	—	—	—	—
C ₇ H ₃ (-2H)	87	15	—	87	12	—	23	—	40
C ₆ H ₇	79	4	1.5	79	22	35	20	12	15
C ₆ H ₆	78	20	7	78	40	25	40	11	18
C ₆ H ₅ (C ₈ H ₇ -C ₂ H ₂)	77	27	1.5	77	60	23	32	—	18
C ₆ H ₄ (C ₈ H ₆ -C ₂ H ₂)	76	21	—	76	30	—	41	—	25
C ₆ H ₃ (-H)	75	21	—	75	40	—	34	—	20
C ₆ H ₂ (-2H)	74	21	—	74	40	—	34	—	20
C ₅ H ₅ (C ₇ H ₇ -C ₂ H ₂)	65	15	—	66	13	—	14	—	8
				65	14	—	19	—	9
				64	16	—	—	—	9
C ₅ H ₃ (-2H)	63	29	—	63	40	—	41	—	20
C ₄ H ₃ (C ₆ H ₅ -C ₂ H ₂)	51	22	—	52	19	—	30	—	15
				51	26	—	35	—	20
C ₃ H ₃ (C ₅ H ₅ -C ₂ H ₂)	39	24	—	40	17	—	20	—	22
				39	28	—	37	—	23

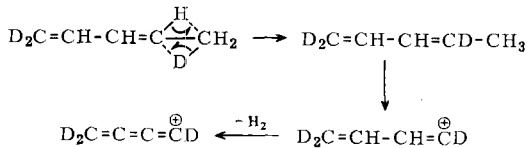
*) Intensitäten in %, bezogen auf den „Base-Peak“.

Tab. 3. Hauptfragmente der Massenspektren von **11**, [6-²H₃]-**11**, [3-²H]-**11**, [1-²H₂]-**11**, [2HO]-**11** und **12***)

Fragmente	m/e	11		[6- ² H ₃]- 11		[3- ² H]- 11		[1- ² H ₂]- 11		[2HO]- 11		12 70 eV
		70	10	70	10	70	10	70	10	70	10	
	99	—	—	23	18	—	—	—	—	—	—	—
	98	—	—	—	—	—	—	20	20	—	—	—
	97	—	—	—	—	17	13	—	—	40	50	—
C ₆ H ₈ O (M ⁺)	96	22	15	—	—	—	—	—	—	—	—	55
	98	—	—	32	17	—	—	—	—	—	—	—
	97	—	—	—	—	—	—	24	15	—	—	—
C ₆ H ₇ O (-H)	96	—	—	—	—	24	12	11	5	18	30	—
	95	27	14	—	—	13	8	—	—	—	—	16
	83	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—	—
	82	—	—	—	—	100	100	—	—	100	100	—
C ₅ H ₅ O (-CH ₃)	81	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—	100
	82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	81	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—
	80	—	—	8	—	5	—	5	—	—	—	—
C ₆ H ₇ (-OH)	79	8	1	11	—	6	—	10	—	5	—	7
	78	—	—	3	—	16	—	9	—	5	—	8
C ₆ H ₅ (-2H)	77	18	—	—	—	6	—	1.5	—	15	—	10
	71	—	—	8	6	—	—	3	—	—	—	—
	70	—	—	25	5	6	—	10	—	6	—	—
C ₄ H ₅ O (-CH=CH ₂)	69	12	5	9	2	14	9	17	6	10	7	13
C ₅ H ₈ (-CO)	68	12	9	12	2	32	9	15	3	30	7	13
C ₅ H ₇ (-H)	67	31	10	8	—	27	—	8	—	13	—	36
	66	10	2	3	—	16	—	9	—	14	—	7
C ₅ H ₅ (-3H)	65	19	—	5	—	10	—	8	—	12	—	13
	55	—	—	20	1	9	—	15	2	—	—	—
	54	—	—	12	1	32	2	15	1	20	—	—
C ₄ H ₅ (C ₅ H ₅ O-CO)	53	33	3	24	1	23	3	16	—	13	—	35
	52	15	—	25	—	27	1	15	—	17	—	3
C ₄ H ₃ (-2H)	51	20	—	10	—	25	—	16	—	20	—	7
	44	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
	43	—	—	31	—	—	—	31	—	—	—	—
	42	—	—	20	—	54	—	35	—	40	—	—
C ₃ H ₅ (C ₅ H ₇ -C ₂ H ₂)	41	65	—	24	—	40	—	34	—	30	—	55
	40	15	—	22	—	45	—	23	—	25	—	—
C ₃ H ₃ (C ₅ H ₅ -C ₂ H ₂)	39	55	—	13	—	44	—	33	—	38	—	60
	33	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—	—
	32	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—
H ₂ C=OH [⊕]	31	11	—	32	—	10	—	—	—	—	—	—
	30	—	—	—	—	—	—	7	—	—	—	—
HC≡O [⊕]	29	9	—	17	—	16	—	—	—	12	—	11
	30	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	29	—	—	18	—	—	—	70	—	—	—	—
	28	—	—	10	—	21	—	25	—	20	—	—
H ₂ C=CH [⊕]	27	21	—	19	—	21	—	60	—	20	—	24

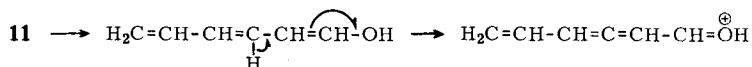
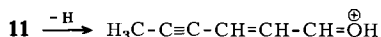
*) Intensitäten in %, bezogen auf den „Base-Peak“.

Durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen entsteht das C₄-Fragment mit drei Wasserstoffatomen, das zu 13% aus C₄D₃, 33% C₄HD₂, 20% C₄H₂D und 33% C₄H₃ besteht. Als wahrscheinlichste Struktur kann man für dieses Fragment die eines Butatrienyl-Kations annehmen. Zur Deutung der Fragmente C₄H₂D₃ und C₄D₃ muß man jedoch eine weitergehende Isomerisierung annehmen, z. B. über einen 1.2-Wasserstoff-Austausch.



Der gleiche Mechanismus würde im Einklang mit den C₄-Spaltstücken aus [3-²H]-11 stehen. Das C₄-Fragment mit 5 H-Atomen besteht zu 82% aus C₄H₄D und zu 18% aus C₄H₅ und dasjenige mit 3 H-Atomen zu 66% aus C₄H₂D und zu 34% aus C₄H₃.

Die Natur des M-1-Fragments folgt aus den deuterierten Verbindungen. Es zeigt sich, daß die Wasserstoffatome an C-1 oder C-3 abgespalten werden, so daß folgende M-1-Fragmente gebildet werden:

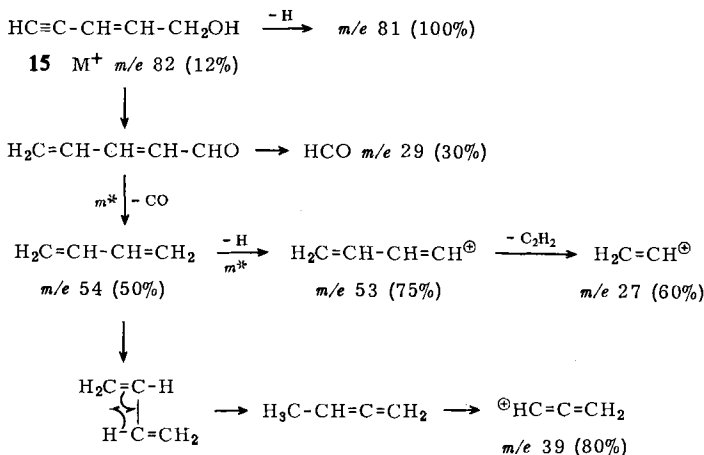


Tab. 4. Hauptfragmente der Massenspektren von 15, [2-²H]- und [3-²H]-15 *)

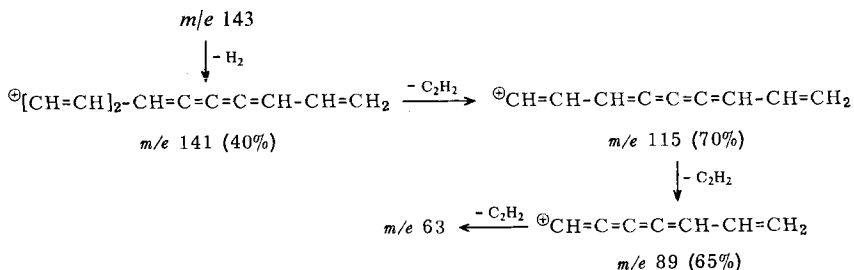
Fragmente	m/e	15		[2- ² H]-15		[3- ² H]-15	
		70	10	70	10	70	10 eV
C ₅ H ₆ O (M ⁺)	83	—	—	20	40	18	17
	82	12	15	—	—	—	—
C ₃ H ₅ O (-H)	82	—	—	100	100	100	100
	81	100	100	—	—	—	—
C ₄ H ₆ (-CO)	55	—	—	58	45	46	100
	54	50	50	—	—	—	—
C ₄ H ₅ (-H)	54	—	—	80	4	85	30
	53	75	40	30	—	25	—
C ₃ H ₃ (C ₄ H ₆ -CH ₃)	40	—	—	42	—	40	—
	39	80	25	42	—	40	—
H ₂ C=CH [⊕]	28	—	—	30	—	30	—
	27	60	—	30	—	30	—

*) Intensitäten in %, bezogen auf den „Base-Peak“.

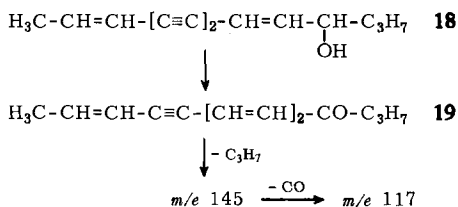
Völlig entsprechend ist auch das Fragmentierungsschema des Penten-(2)-in-(4)-ols-(1) (15) (s. Tab. 4), das ebenfalls in 2- bzw. 3-Stellung deuteriert wurde.



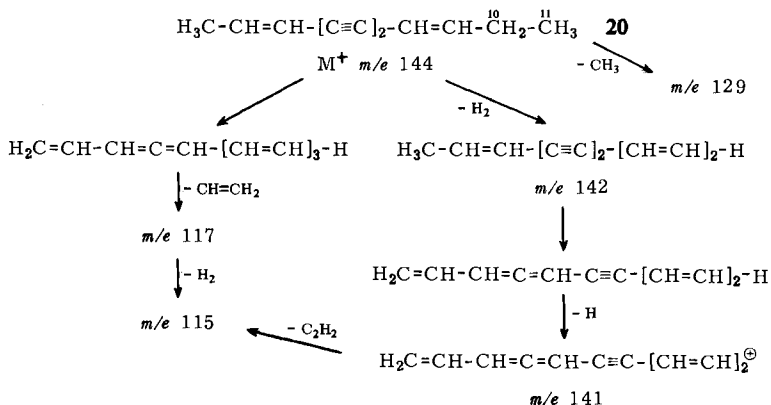
Auch hier entsprechen die Fragmente bis m/e 54 weitgehend denen des Butadiens.



Die Massenspektren zahlreicher weiterer Polyinalkohole lassen sich zwanglos in dieses Schema einordnen. So beobachtet man z. B. beim Äthusanol A (**18**) wiederum den Übergang in ein Keton, das dann wie **5** weiter fragmentiert:



Auch bei Polyin-Kohlenwasserstoffen treten die gleichen Fragmente auf. Als Beispiel sei das Spektrum des En-diin-ens **20** angeführt. Auch hier haben wir das $[\text{11-}^2\text{H}_3]$ - und das $[\text{10-}^2\text{H}_2]$ -Derivat untersucht. Es ergibt sich folgendes wahrscheinliches Fragmentierungsschema (s. Tab. 5):



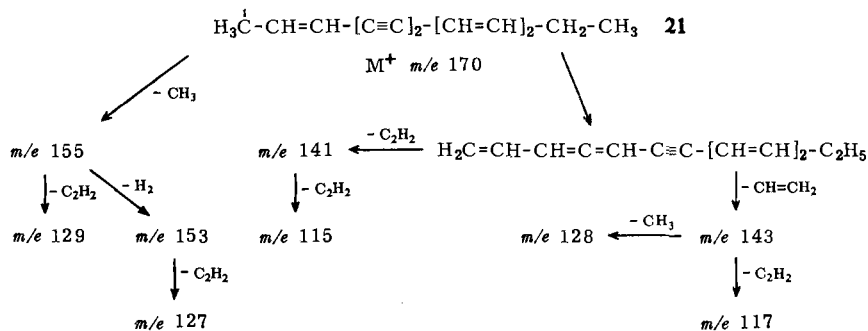
Das Spektrum von $[\text{11-}^2\text{H}_3]$ -**20** zeigt, daß beide Methylgruppen abgespalten werden. Die sich an m/e 129, 117 und 115 anschließenden Spaltungen sind die gleichen wie die oben diskutierten.

Ähnlich liegen auch die Verhältnisse beim Äthusin (**21**). Hier haben wir als deuterierte Derivate das $[\text{10-}^2\text{H}]$ -**21** und das $[\text{1-}^2\text{H}]$ -**21** untersucht. Die Bildung der wesentlichen Fragmente wird durch folgendes Schema wahrscheinlich gemacht (s. Tab. 6):

Tab. 5. Hauptfragmente der Massenspektren von **20**, [11-²H₃]- und [10-²H₂]-**20** *)

Fragmente	m/e	20		m/e	[11- ² H ₃]- 20		[10- ² H ₂]- 20	
		70	10		70	10	70	10 eV
C ₁₁ H ₁₂ (M ⁺)	144	100	100	147	100	100	—	—
				146	—	—	100	100
				146	100	80	—	—
				145	25	20	17	15
				144	57	50	4	3
C ₁₁ H ₁₁ (-H)	143	20	10	143	47	35	11	8
C ₁₁ H ₁₀ (-2H)	142	25	25	142	10	—	10	5
C ₁₁ H ₉ (-3H)	141	34	10					
				131	80	22	36	13
				130	70	22	73	13
C ₁₀ H ₉ (-CH ₃)	129	40	11	129	56	20	53	8
C ₁₀ H ₈ (-H)	128	45	3	128	56	17	21	—
C ₁₀ H ₇ (-2H)	127	40	2	127	20	15	—	—
				120	7	6		
				119	10	4	10	
				118	36	8	5	
C ₉ H ₉ (-CH=CH ₂)	117	17	8	117	55	21	16	
C ₉ H ₈ (-H)	116	14	2	116	35	8	17	
C ₉ H ₇ (-2H)	115	72	3	115	27	6	7	
				105	10	—	14	
				104	12	—	8	
C ₈ H ₇ (C ₁₀ H ₉ -C ₂ H ₂)	103	18	—	103	10	—	8	
C ₈ H ₆ (-H)	102	23	—	102	20	—	8	
				94	16	—		
				93	16	—	6	
				92	10	—	6	
C ₇ H ₇ (C ₉ H ₉ -C ₂ H ₂)	91	29	—	91	21	—	10	
				90	10	—	6	
C ₇ H ₅ (-2H)	89	23	—	89	16	—	6	
				88	10	—	4	
C ₇ H ₃ (-4H)	87	14	—	87	16	—	5	
				80	10	—	6	
				79	16	—	10	
				78	15	—	14	
				77	25	—	13	
				76	22	—	12	
				75	25	—	10	
				74	25	—	8	
				67	10	—	4	
				66	10	—	7	
C ₅ H ₅ (C ₇ H ₇ -C ₂ H ₂)	65	18	—	65	17	—	7	
				64	15	—	9	
C ₅ H ₃ (-2H)	63	34	—	63	30	—	14	

*) Intensitäten in %, bezogen auf den „Base-Peak“.



Wiederum zeigt sich, daß beide Methylgruppen abgespalten werden. Die Fragmente m/e 155 und 141 müssen bereits weitgehend isomerisieren, da die Spektren der deuterierten Verbindungen erkennen lassen, daß die Abspaltung von Acetylen von beiden Enden der Spaltstücke erfolgt.

Tab. 6. Hauptfragmente der Massenspektren von Äthusin (**21**, [1-²H]- und [10-²H]-**21**)*

Fragmente	m/e	21		[1- ² H]- 21		[10- ² H]- 21	
		70	100	70	100	70	20 eV
C ₁₃ H ₁₄ (M ⁺)	171	—	100	—	100	100	100
	170	100	—	—	—	—	—
C ₁₂ H ₁₁ (-CH ₃)	156	—	23	13	40	20	
	155	20	28	13	30	8	
C ₁₂ H ₉ (-2H)	154	17	28	7	40	6	
	153	25	25	3	26	—	
C ₁₁ H ₁₁ (-CH=CH ₂)	144	—	4	2	5	2	
	143	8	20	15	22	13	
C ₁₁ H ₉ (-2H)	142	23	35	15	50	17	
	141	33	15	5	16	—	
C ₁₀ H ₉ (C ₁₂ H ₁₁ -C ₂ H ₂)	130	—	20	10	32	9	
	129	26	46	11	60	9	
C ₁₀ H ₈ (-H)	128	41	40	5	45	5	
C ₁₀ H ₇ (-2H)	127	20	20	—	15	1	
C ₉ H ₉ (C ₁₁ H ₁₁ -C ₂ H ₂)	118	—	2	1	5	2	
	117	4	8	2	14	2	
C ₉ H ₇ (-2H)	116	8	36	5	65	7	
	115	39	43	5	28	3	
C ₇ H ₇ (C ₉ H ₉ -C ₂ H ₂)	92	—	10	2	17	3	
	91	14	11	3	14	2	

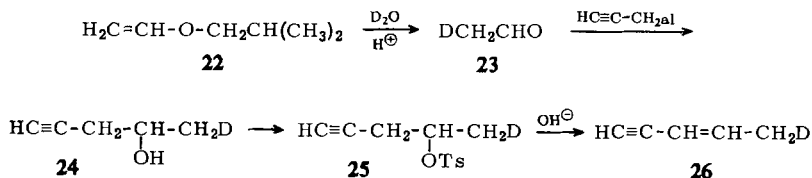
*) Intensitäten in %, bezogen auf den „Base-Peak“.

Um zu überprüfen, ob evtl. doch die Polyinfragmente aromatischer Natur sein können, haben wir die Erscheinungspotentiale für einige charakteristische Bruchstücke beim Inden und Matricarianol (**4**) sowie beim β -Methyl-naphthalin und Äthusanol B (**17**) bestimmt. Es zeigt sich, daß die Polyinfragmente bereits bei wesentlich geringerer Elektronenenergie zu beobachten sind als die entsprechenden Spaltstücke aus den Aromaten, obwohl zur Bildung der Polyinfragmente wesentlich mehr Schritte notwendig sind. Auch die Acetylenabspaltung aus den Fragmenten erfolgt bei denen aus den Polyinen leichter.

Überblickt man das diskutierte Material zusammenfassend, so ergibt sich, daß offenbar bei Polyinen zwei Faktoren wesentlich sind: Einmal die beobachtete starke Tendenz zur Verschiebung von Wasserstoff, die schon bei sehr niedriger Elektronenenergie festzustellen ist, und zum anderen die Tendenz zur Ausbildung stark ungesättigter Fragmente mit kumulenter Struktur. Weiterhin ist die Abspaltung von Acetylen ein vorherrschender Vorgang. Diese Tendenzen zeigen sich ganz klar in den bisher untersuchten Massenspektren von ca. 200 Acetylenverbindungen.

Darstellung der deuterierten Verbindungen

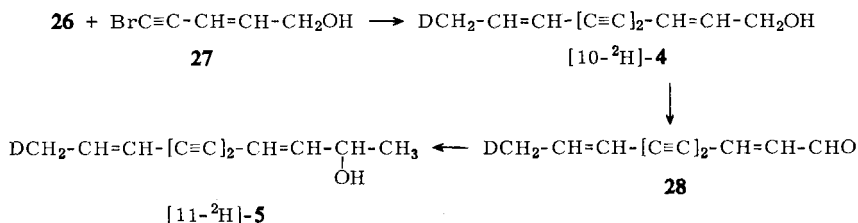
Das für die Darstellung von [10-²H]-**4**, [11-²H]-**5** und [1-²H]-**21** benötigte [1-²H]-Penten-(2)-in-(4) (**26**) haben wir auf folgendem Wege dargestellt:



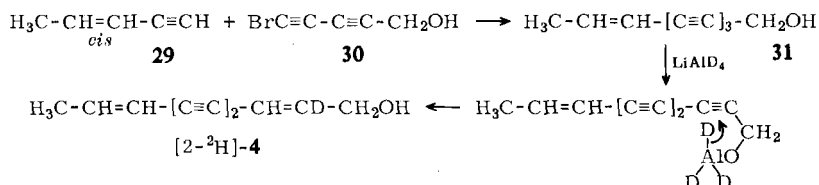
Außerordentlich kompliziert ist das NMR-Spektrum von **26**. Bedingt durch die Kopplung mit dem Deuterium erfolgt eine Aufspaltung des Methylsignals in drei

Signale gleicher Intensität⁵⁾, die durch Kopplung mit den drei anderen Protonen dreimal in Dubletts aufgespalten werden, so daß eine Aufspaltung in 24 Linien erfolgt.

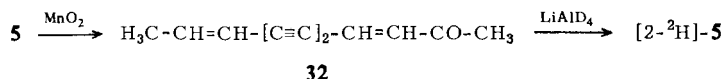
Durch Cadiot-Chodkiewicz-Kopplung von **26** mit 5-Brom-penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (**27**) erhält man das [10-²H]Matricarianol ([10-²H]-**4**), dessen NMR-Spektrum neben der Aufspaltung der Methylgruppe in drei Signale eine, wenn auch sehr viel geringere, Aufspaltung des Signals für das olefinische Proton an C-9 durch das Deuterium-Atom erkennen läßt. Durch Mangandioxid-Oxydation erhält man aus [10-²H]-**4** den entsprechenden Aldehyd **28**, der mit Methylmagnesiumjodid das Carbinol [11-²H]-**5** liefert:



Das [2-²H]-**4** erhält man durch Lithiumaluminiumdeuterid-Reduktion des Triins **31**, das durch Kupplung von Penten-(2)-in-(4) (**29**) mit 5-Brom-pentadiin-(2.4)-ol-(1) (**30**) darstellbar ist:

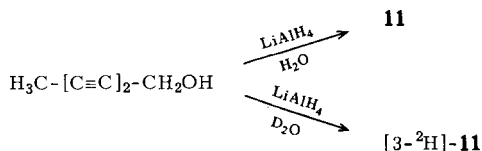


Analog der Darstellung von [11-²H]-**5** erhält man **5** und [1-²H₃]-**5**. [2-²H]-**5** läßt sich durch Mangandioxid-Oxydation von **5** und anschließende Reduktion von **32** mit Lithiumaluminiumdeuterid darstellen:



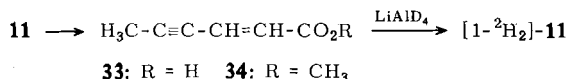
Die Spektren der am Sauerstoff deuterierten Verbindungen werden erhalten, wenn man nach „Spülen“ des Massenspektrometers mit schwerem Wasser letzteres gleichzeitig mit der betreffenden Substanz über die „hot box“ einschleust.

Die C₆-Carbinole **11** und [3-²H]-**11** werden durch Alanat-Reduktion aus Hexadiin-(2.4)-ol-(1) dargestellt:



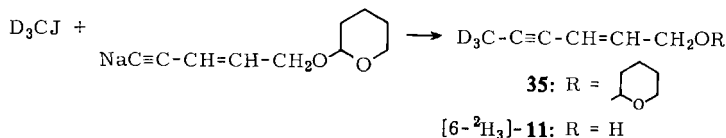
⁵⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 1092, Pergamon Press 1966.

[1-²H₂]-**11** läßt sich durch Oxydation von **11** zur Säure und anschließende Reduktion des Esters mit Lithiumaluminiumdeuterid synthetisieren:

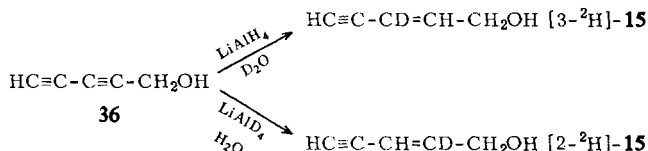


Die NMR-Signale der olefinischen Protonen lassen keine klare Kopplung mit der CD₂-Gruppe erkennen, es tritt lediglich eine Bandenverbreiterung auf.

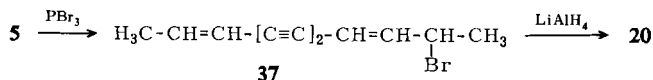
[6-²H₃]-**11** erhält man durch Methylierung des Penten-(2)-in-(4)-yl-tetrahydropyranyl-äthers (nach Umsetzung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak) mit Deuteromethyljodid und anschließende Hydrolyse.



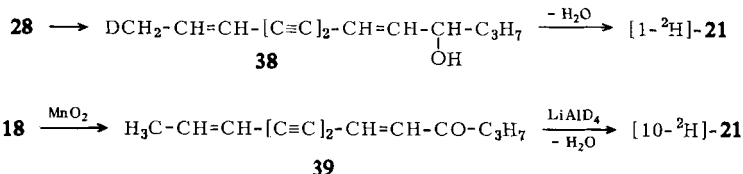
[2-²H]- und [3-²H]Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) lassen sich wiederum durch Reduktion von Pentadiin-(2.4)-ol-(1) mit Alanat darstellen:



Der Kohlenwasserstoff **20** wird aus **5** durch Reduktion des Bromids **37** mit Lithiumaluminiumhydrid aufgebaut. [10-²H₂]-**20** erhält man analog aus [2-²H]-**5**, während [11-²H₃]-**20** entsprechend aus [1-²H₃]-**5** dargestellt wird.



Das in 1-Stellung deuterierte Äthusin **21** erhält man durch Umsetzung von **28** mit Propylmagnesiumbromid zu **38** und anschließende Wasserabspaltung. Die Lithiumaluminiumdeuterid-Reduktion des aus **18** durch Mangandioxid-Oxydation erhaltenen Ketons **39** führt nach anschließender Wasserabspaltung zu [10-²H]-**21**.



Der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir auch an dieser Stelle für die Bereitstellung von Mitteln zur Beschaffung eines Massenspektrometers. Dem *ERP-Sondervermögen* sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt.

Beschreibung der Versuche

Die Massenspektren wurden mit dem MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Alle Proben führte man über die „hot box“ in die Ionenquelle ein (Temp. 70–90°). Die Zusammensetzung aller wichtigen Fragmente bestimmte man durch Hochauflösung. Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl₄ im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard gemessen.

Bestimmung der relativen Erscheinungspotentiale

Alle Substanzen wurden unter völlig gleichen apparativen Bedingungen (Druck, Temperatur und Empfindlichkeit) vermessen. Durch Variation der Elektronenenergie stellte man dann jeweils den Wert fest, bei dem der betreffende Massenpeak gerade zusätzlich die Intensität aufwies wie die des Grundrauschens.

	<i>m/e</i> 141	<i>m/e</i> 115	<i>m/e</i> 91	<i>m/e</i> 89
Inden	—	8.4 eV	—	11.0 eV
Matricarianol (4)	—	6.3 eV	4.8 eV	8.4 eV
β-Methyl-naphthalin	7.8 eV	11.4 eV	11.7 eV	13.3 eV
Äthusanol B (17)	6.8 eV	7.2 eV	6.8 eV	12.1 eV

[1-2H]Penten-(2)-in-(4) (26): Zu einer Mischung aus 150 g *Isobutylvinyläther* (22), 100 ccm Dioxan und 20 g D₂O gab man 500 mg *p-Toluolsulfonsäure* und erwärmte unter Rühren im Stickstoffstrom auf 40°. Das übergehende Destillat wurde in einer Kühlfalle, die mit 100 ccm absol. THF beschickt war, aufgefangen. Die so erhaltene Lösung von *2-Deutero-acetaldehyd* (23) (NMR: OCH—CH₂D t 0.45 τ (1) (*J* = 2.9 Hz), dt 7.95 (2) (*J* = 2.9 und 2)) tropfte man bei -30° zu einer Lösung von *Propargylaluminium* (dargestellt aus 9 g Aluminiumpulver, das mit 3 g Quecksilber(II)-chlorid aktiviert wurde, und 60 g Propargylbromid) in 100 ccm absol. THF. Anschließend zersetzt man mit verd. Schwefelsäure und destillierte das Reaktionsprodukt i. Vak., Sdp.₅₀ 51–53°, Ausb. (bezogen auf D₂O) 35% [1-2H]Pentin-(4)-ol-(2) (24).

NMR: DCH₂CHOH— dt 8.78 τ (2) (*J* = 1.9 und 6 Hz), tt 6.13 (1) (*J* = 6 und 5.5), s 6.41 (1); —CH₂C≡CH dd 7.71 (2) (*J* = 5.5 und 2.5), t 8.04 (*J* = 2.5).

Das erhaltene *Carbinol* (24) (30 g) tropfte man bei 25° zu einer Lösung von 76 g *p-Toluolsulfochlorid* in 55 ccm absol. *Pyridin*. Nach 5stdg. Rühren versetzte man mit Wasser, nahm in Äther auf, wusch mit verd. Schwefelsäure neutral und dampfte die getrocknete Ätherlösung ein. Ausb. 74.6 g *2-p-Toluolsulfonyloxy-[1-2H]pentin-(4)* (25).

NMR: DH₂C—CH—OSO₂C₆H₄CH₃ dt 8.69 τ (2) (*J* = 6.5 und 2 Hz), tt 5.43 (*J* = 6.5 und 6), d 2.31 (2) (*J* = 9), d 2.77 (2) (*J* = 9), s 7.60 (3); —CH₂C≡CH m 7.6 (2), t 8.11 (1) (*J* = 2.5).

25 tropfte man unter Rühren zu einer auf 110° erhitzten Lösung von 22.8 g KOH in 76 ccm Wasser, dem 0.05 ccm Teepol als Emulgator zugesetzt wurden, und erhitze anschließend noch 1 Stde. auf 110°. Während der ganzen Reaktion wurde das gebildete Deuteropentenin abdestilliert und in einer Kühlfalle aufgefangen. Zum Schluß leitete man noch 10 Min. lang Stickstoff durch die Lösung, um den restlichen Kohlenwasserstoff überzudestillieren. Ausb. 90% 26 (*cis/trans*-Verhältnis 3 : 2, Deuterierungsgrad >98%).

NMR: *cis*: DCH₂CH=CH— tddd 8.15 τ (2) (*J* = 2.3, 6.5, 1.6 und 0.6 Hz), m 4.05 (1), dm 4.62 (1) (*J* = 10); —C≡CH m 7.01 (1); *trans*: DCH₂CH=CH— tddd 8.23 τ (2) (*J* = 2.3, 6.6, 1.6 und 0.7), m 3.95 (1), dm 4.60 (1) (*J* = 15); —C≡CH m 7.40 (1).

[10-²H]Decadien-(2.8)-diin-(4.6)-ol-(1) ([10-²H]Matricarianol) ([10-²H]-4): 200 mg **26** in 15 ccm THF und 15 ccm Methanol versetzt man mit 150 mg Hydroxylaminhydrochlorid, 18 mg Kupfer(I)-chlorid und 1.8 ccm 50proz. Äthylamin-Lösung. Unter Rühren tropfte man bei 25° 483 mg 5-Brom-penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (**27**) in 10 ccm THF innerhalb von 30 Min. hinzu und rührte noch 1 Stde. bei 25°. Anschließend nahm man in Äther auf und chromatographierte das Reaktionsgemisch an Al₂O₃ (Akt.-St. II). Mit Äther/Petroläther (1 : 2) eluierte man 160 mg cis-trans-Gemisch von [10-²H]-4. Aus Äther/Petroläther kristallisierte das trans.trans-Isomere, keine Schmp.-Depression mit undeutertem Material, ebenso stimmten die UV-Spektren überein.

UV: λ_{max} 312, 293, 276.5, 261.5, 230 mμ (ε = 16000, 21000, 14000, 6500, 27500).

IR: —OH 3625; —C≡C— 2240; —C—D 2225; trans-CH=CH— 965/cm.

NMR: DCH₂—CH=CH—C≡ tdd 8.20 τ (2) (J = 2.3, 6.8 und 1.6 Hz), dtt 3.72 (1) (J = 15, 6.8 und 1), d 4.25 (1) (J = 15); ≡C—CH=CHCH₂OH d 4.48 (1) (J = 15), dt 3.65 (1) (J = 15 und 5), dd 5.80 (2) (J = 5 und 1.5), s 7.70 (1).

C₁₀H₉DO Ber. 147.079 Gef. 147.079 (Deuterierungsgrad >95%)

[11-²H]Undecadien-(3.9)-diin-(5.7)-ol-(2) ([11-²H]-5): 53 mg [10-²H]-4 oxydierte man in 5 ccm Äther mit 650 mg MnO₂. Man erhielt [10-²H]Decadien-(2.8)-diin-(4.6)-ol-(1) (**28**) in 90proz. Ausb. nach Chromatographie an Al₂O₃ (Petroläther/Äther 20 : 1).

NMR: OCH—CH=CH—C≡ dd 0.49 τ (1) (J = 5.5 und 2 Hz), s 3.47 (2);

≡C—CH=CH—CH₂D d 4.45 (1) (J = 15), dt 3.70 (1) (J = 15 und 6.8), tdd 8.14 (2) (J = 2.3, 6.8 und 1.8).

5 mg **28** wurden mit der Grignard-Verbindung aus 100 mg Methyljodid umgesetzt. Man erhielt nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 2) 4 mg [11-²H]-5.

NMR: DCH₂—CH=CH— tdd 8.20 τ (2) (J = 2.3, 6.8 und 1.6 Hz), dt 3.70 (1) (J = 15 und 6.8), dm 4.45 (1) (J = 15); ≡C—CH=CH—CH(OH)CH₃ dm 4.42 (1) (J = 15), dd 3.77 (1) (J = 15 und 6), m 5.78 (1), s (breit) 7.4 (1), d 8.92 (3) (J = 7).

C₁₁H₁₁DO Ber. 161.095 Gef. 161.094 (Deuterierungsgrad >95%)

[2-²H]Matricarianol ([2-²H]-4): 1.00 g cis-Penten-(2)-in-(4) (**29**) wurde mit 1.86 g 5-Brom-pentadiin-(2.4)-ol-(1) (**30**) umgesetzt (s. o.). Nach Chromatographie (Al₂O₃, Äther/Petroläther 1 : 2) erhielt man 400 mg Decen-(8)-triin-(2.4.6)-ol-(1) (**31**).

IR: —OH 3620; —C≡C— 2190; trans-CH=CH— 960/cm.

40 mg **31** in 5 ccm absol. Äther wurden bei —20° mit 20 mg Lithiumaluminiumdeuterid versetzt. Nach 15 Min. zersetzte man mit Methanol und verd. Schwefelsäure und reinigte das erhaltene Gemisch durch Dünnschichtchromatographie (SiO₂, Äther/Petroläther 1 : 2). Ausb. 15 mg [2-²H]-4.

UV: λ_{max} 311, 292, 276 mμ.

C₁₀H₉DO Ber. 147.079 Gef. 147.079 (Deuterierungsgrad >90%)

Undecadien-(3.9)-diin-(5.7)-ol-(2) (**5**): 20 mg Matricarianol in 2 ccm Äther gab man zu einer Grignard-Lösung aus 100 mg Methyljodid und erhielt nach Chromatographie des Reaktionsproduktes 14.7 mg **5**, farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 54°.

NMR: H₃C—CH=CH—C≡ dd 8.16 τ (3) (J = 6.5 und 1.6 Hz), dq 3.78 (1) (J = 15 und 6.5), d 4.47 (1) (J = 15); ≡C—CH=CH—CH(OH)CH₃ d 4.32 (1) (J = 15), dd 3.75 (1) (J = 15 und 6.5), dq 5.71 (1) (J = 6 und 6), s (breit) 6.91 (1), d 8.75 (3) (J = 6).

[2-²H]Undecadien-(3.9)-diin-(5.7)-ol-(2) ([2-²H]-5): 51 mg **5** oxydierte man in 5 ccm Äther mit 150 mg MnO₂ und erhielt nach Chromatographie (Al₂O₃, Petroläther/Äther 20 : 1) 32 mg Undecadien-(3.9)-diin-(5.7)-on-(2) (**32**), farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 71.5°.

Massenspektrum: M^+ m/e 158 (100%), $-\text{CH}_3$ 143 (89%); $-\text{COCH}_3$ 115 (75%); 115 $-\text{C}_2\text{H}_2$ 89 (32%), $-\text{COCH}_3$ 43 (88%).

NMR: $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}-$ s 7.81 τ (3), ABq 3.45 (2); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ dq 4.42 (1) ($J = 15$ und 1.5 Hz), dq 3.66 (1) ($J = 15$ und 6.5), dd 8.12 (3) ($J = 6.5$ und 1.5).

UV: λ_{max} 333, 316, 301, 260, 248 $m\mu$ ($\epsilon = 15300, 18800, 15300, 19900, 23500$).

30 mg **32** wurden in 5 ccm absol. Äther bei -20° mit 20 mg *LiAlD*₄ reduziert. Nach Chromatographie (Al_2O_3 , Äther/Petroläther (1 : 2)) erhielt man 26 mg [2-²H]-5.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}$ dd 8.16 τ (3) ($J = 6.5$ und 1.5 Hz), dq 3.75 (1) ($J = 15$ und 6.5), dq 4.47 (1) ($J = 15$ und 1.5); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCD}(\text{OH})\text{CH}_3$ d 4.29 (1) ($J = 15$), d 3.76 (1) ($J = 15$), s 7.42 (1), s (breit) 8.77 (3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{DO}$ Ber. 161.095 Gef. 161.094 (Deuterierungsgrad $>95\%$)

[1-²H₃]Undecadien-(3.9)-diin-(5.7)-ol-(2) ([1-²H₃]-5): 40 mg *Matricarianal* in 2 ccm absol. Äther gab man zu einer Grignard-Lösung aus 400 mg *Deuteromethyljodid*. Nach 1 Min. zersetzte man mit verd. Schwefelsäure und chromatographierte an Al_2O_3 . Äther/Petroläther (1 : 3) eluierte 43 mg [1-²H₃]-5, farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 56–58°.

UV: λ_{max} 311, 292, 275.5, 260, 246, 235.5, 229, 216 $m\mu$ ($\epsilon = 21500, 25900, 17400, 8800, 23400, 33600, 33900, 31200$).

IR: $-\text{OH}$ 3625; $-\text{CD}_3$ 2225; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2245, 2135; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 1635, 955/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$ dd 8.11 τ ($J = 6.5$ und 1.5 Hz), dq 3.85 (1) ($J = 15$ und 6.5), d 4.51 (1) ($J = 15$); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CD}_3$ d 4.30 (1) ($J = 15$), dd 3.78 (1) ($J = 15$ und 6.5), dm 5.76 (1) ($J = 6$), s 7.44 (1).

Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1) (**11**): 0.5 g *Hexadiin*-(2.4)-ol-(1) in 15 ccm absol. Äther wurden 1 Stde. mit 200 mg *LiAlH*₄ zum Sieden erhitzt. Anschließend zersetzte man mit Ammoniumchlorid-Lösung und destillierte das Reaktionsprodukt i. Vak., farbloses Öl, Sdp.₁₅ 95° (Kugelrohr, Badtemp.).

IR: $-\text{OH}$ 3480; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 1645, 970/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv$ d 8.08 τ (3) ($J = 2.4$ Hz); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ dqt 4.44 (1) ($J = 15, 2.4$ und 1), dt 3.95 (1) ($J = 15$ und 5), dm 5.96 (2) ($J = 5$), s (breit) 5.80 (1).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ Ber. 96.058 Gef. 96.058

[3-²H]*Hexen*-(2)-in-(4)-ol-(1) ([3-²H]-11): Analog **11** reduzierte man 0.5 g *Hexadiin*-(2.4)-ol-(1) mit 200 mg *LiAlH*₄ und zersetzte mit *D*₂*O*. Anschließend fügte man Ammoniumchlorid-Lösung hinzu und destillierte das Reaktionsprodukt. Farbloses Öl, Sdp.₁₅ 95° (Kugelrohr, Luftbadtemp.).

IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{C}-\text{D}$ 2225; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 1640, 975/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv$ dm 8.09 τ (3) ($J = 0.7$ Hz); $\equiv\text{C}-\text{CD}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ qtt 3.98 (1) ($J = 0.7, 5.3$ und 2.3), dm 5.95 (2) ($J = 5.3$), s 6.35 (1).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{DO}$ Ber. 97.064 Gef. 97.064 (Deuterierungsgrad $>95\%$)

[1-²H₂]*Hexen*-(2)-in-(4)-ol-(1) ([1-²H₂]-11): 260 mg **11** in 3 ccm Aceton oxydierte man bei 15° mit 360 mg *Chromsäure* in verd. Schwefelsäure. Die erhaltene *Säure* wurde mit *Diazomethan* verestert und der erhaltene *Ester* mit 50 mg *LiAlD*₄ in absol. Äther reduziert. Man erhielt 50 mg *Alkohol*, farbloses Öl, Sdp.₁₅ 95° (Kugelrohr, Badtemp.).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv$ dd 8.10 τ (3) ($J = 2.2$ und 0.7 Hz); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CD}_2\text{OH}$ dq 4.45 (1) ($J = 15$ und 2.2), dm 3.96 (1) ($J = 15$), s 6.40 (1).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{D}_2\text{O}$ Ber. 98.070 Gef. 98.070 (Deuterierungsgrad $>90\%$)

[6-²H₃]Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1) ([6-²H₃]-**11**): 0.5 g *Penten*-(2)-in-(4)-yl-tetrahydropyranyl-äther wurden in 100 ccm flüss. NH₃ mit der ber. Menge *Natriumamid* metalliert und anschließend mit 0.5 g *Trideuteromethyljodid* umgesetzt. Nach 30 Min. zersetzt man mit Ammoniumchlorid und nahm nach Verdampfen des Ammoniaks in Äther auf. Den Eindampfrückstand hydrolysierte man in Methanol mit verd. Schwefelsäure und destillierte den erhaltenen *Alkohol*, farbloses Öl, Sdp.₁₅ 95° (Kugelrohr, Badtemp.).

C₆H₅D₃O Ber. 99.076 Gef. 99.077 (Deuterierungsgrad >95%)

[3-²H]Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) ([3-²H]-**15**): Analog **11** erhielt man aus 0.5 g *Pentadiin*-(2,4)-ol-(1) 0.4 g [3-²H]-**15**, farbloses Öl, Sdp.₁₅ 75° (Kugelrohr, Badtemp.).

IR: ≡CH 3310, 2100; -CD 2240; -OH 3620/cm.

NMR: HC≡ s (breit) 7.19 τ (1); -CD=CH-CH₂OH dtt 3.75 (1) (*J* = 5, 2.4 und 0.7), dm 5.90 (2) (*J* = 5); s (breit) 6.25 (1).

C₅H₅DO Ber. 83.048 Gef. 83.048 (Deuterierungsgrad >95%)

[2-²H]Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) ([2-²H]-**15**): Analog erhielt man aus 0.5 g *Pentadiin*-(2,4)-ol-(1) mit *LiAlD₄* 0.3 g [2-²H]-**15**, farbloses Öl, Sdp.₁₅ 75° (Kugelrohr, Badtemp.).

NMR: HC≡ d 7.20 τ (1) (*J* = 2 Hz); -CH=CDCH₂OH dtt 4.34 (1) (*J* = 2 und 2), m 5.86 (2), s (breit) 6.21 (1).

C₅H₅DO Ber. 83.048 Gef. 83.048 (Deuterierungsgrad >98%)

Undecadien-(2,8)-diin-(4,6) (**20**): 40 mg **5** in 1 ccm absol. Äther und 2 mg *Pyridin* erwärmt man 1 Stde. mit 0.1 ccm *Phosphortribromid* in 2 ccm absol. Äther. Das erhaltene *Bromid* (**37**) wurde in Petroläther über Al₂O₃ filtriert und anschließend in absol. Äther mit *LiAlH₄* 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzen reinigte man durch Dünnschichtchromatographie (SiO₂, Petroläther). Ausb. 25%. Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 311, 292, 276, 261, 244, 235, 230 mμ (ε = 18200, 22200, 14000, 7400, 20900, 30200, 28300).

IR: -C≡C- 2220; *trans*-CH=CH- 960/cm.

C₁₁H₁₂ Ber. 144.093 Gef. 144.093

Analog erhielt man aus [1-²H₃]-**5** das [11-²H₃]-**20**, farbloses Öl.

IR: -CD₃ 2225; -C≡C- 2240; *trans*-CH=CH- 965/cm.

C₁₁H₉D₃ Ber. 147.113 Gef. 147.113 (Deuterierungsgrad >98%)

[10-²H₂]-**20**: 30 mg [2-²H]-**5** wurden wie oben in das *Bromid* übergeführt und dieses mit *LiAlD₄* reduziert. Man erhielt 10 mg [10-²H₂]-**20**, farbloses Öl.

UV: λ_{max} 311, 292, 276 mμ.

C₁₁H₁₀D₂ Ber. 146.106 Gef. 146.107 (Deuterierungsgrad >95%)

[1-²H]Äthusin ([1-²H]-**21**): 40 mg **28** (s. bei [11-²H]-**5**) in 1 ccm absol. Äther gab man zu einer Grignard-Lösung aus 300 mg *Propylbromid*. Nach 1 Min. zersetzte man mit verd. Schwefelsäure und erwärmte das erhaltene *Carbinol* (**38**) 15 Min. in 10 ccm Benzol mit 50 mg *p-Toluolsulfonsäure*. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde mit Petroläther an Al₂O₃ chromatographiert. Ausb. 74%.

UV: λ_{max} 336, 314, 295, 278, 265, 249 mμ (ε = 28400, 39000, 28500, 16300, 26500, 31100).

NMR: DH₂C-CH= ddt 8.14 τ (2) (*J* = 6.8, 1.8 und 2.3 Hz); olef. H m 3.25-4.6 (6); =C-CH₂CH₃ dq 7.85 (2) (*J* = 6 und 6), t 8.96 (3) (*J* = 6).

C₁₃H₁₃D Ber. 171.116 Gef. 171.117 (Deuterierungsgrad >95%)

[10-²H]-21: 100 mg *Tridecadien-(2.8)-diin-(4.6)-on-(10)* (39)⁶⁾ reduzierte man in absol. Äther mit $LiAlD_4$. Der erhaltene *Alkohol* [NMR: $H_3C-CH=CH-C\equiv$ dd 8.11 τ (3) ($J = 6.7$ und 1.8 Hz), dq 3.75 (1) ($J = 15$ und 6.8), ddq 4.52 (1) ($J = 1.8$ und 1); $\equiv C-CH=CH-CD-(OD)CH_2CH_2CH_3$ dd 4.38 (1) ($J = 15$ und 1), dm 3.80 (1) ($J = 15$), m 8.6 (4), m 9.10 (3)] wurde wie oben dehydratisiert. Ausb. 50%.

UV: λ_{max} 336, 314, 295 m μ .

NMR: $H_3C-CH=$ dd 8.15 τ (3) ($J = 6.5$ und 1.5 Hz), olef. H m 3.2–4.6 (5); $-CH_2CH_3$ dq 7.84 (2) ($J = 6$ und 6), t 8.97 (3) ($J = 6$).

$C_{13}H_{13}D$ Ber. 171.116 Gef. 171.116 (Deuterierungsgrad >95%)

⁶⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und P. Herbst, Chem. Ber. 93, 981 (1960).

[497/67]