

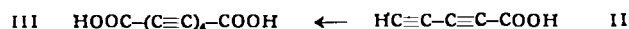
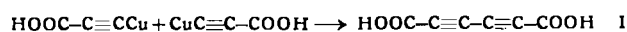
Die Polyine

Von Doz. Dr. F. BOHLMANN, Braunschweig

Organisch-chemisches Institut der T. H. Braunschweig

Zunächst werden die Methoden zum Aufbau der Polyacetylene bis zu Oktainen beschrieben. Dann folgt eine Diskussion über die Eigenschaften und die Beziehung zwischen Konstitution und Lichtabsorption. Abschließend werden die natürlich vorkommenden Polyine besprochen.

Bereits vor etwa 70 Jahren hat *Adolf von Baeyer* im Anschluß an seine Untersuchungen über Indigo-Synthesen, ausgehend von der Propiolsäure, Polyacetylen-Verbindungen aufgebaut¹⁾. Bei der Behandlung des Kupfersalzes der Propiolsäure mit Kaliumferricyanid erhielt er eine sehr labile Dicarbonsäure — die Diacetylen-dicarbonsäure (I):



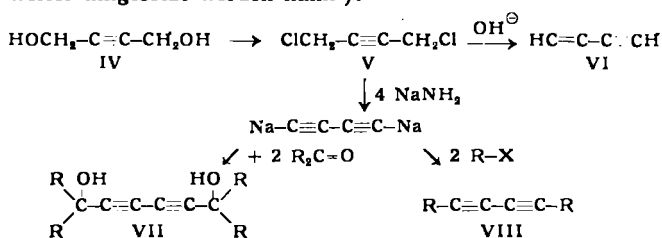
Diese Säure neigt — besonders wenn man sie dem Licht aussetzt — zur Polymerisation und zur Decarboxylierung. Aus ihrem sauren Natriumsalz entsteht die Diacetylen-monocarbonsäure, die, wiederum als Kupfersalz, oxydativ zur Tetraacetylen-dicarbonsäure dimerisiert werden kann. Diese Verbindung ist noch erheblich instabiler, sie verwandelt sich im Licht sofort in eine dunkle, unlösliche Masse, so daß eine genaue Untersuchung nicht möglich war.

Während die Polyene in der Zwischenzeit eingehend untersucht worden sind, wurden die Arbeiten über Polyacetylen-Verbindungen erst vor etwa 3 Jahren von mehreren Seiten wieder aufgenommen²⁾. Durch die stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der einfachen Acetylen-Verbindungen waren die Voraussetzungen für ein eingehendes Studium dieser Stoffklasse gegeben. Das Butindiol und Hexadiindiol, Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Diacetylen und Triacetylen, waren technisch zugänglich geworden. Diacetylen selbst wird heute bereits als Nebenprodukt bei der Lichtbogensynthese des Acetylens in großem Maße hergestellt.

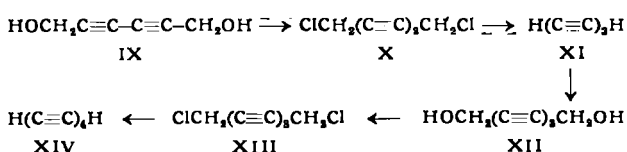
Aufbau von Polyinen

Aus Butindiol erhält man mit Thionylchlorid in glatter Reaktion Dichlorbutin. Dieses gibt bei der Umsetzung mit Alkali Diacetylen³⁾. Man kann diese Reaktion auch in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid vornehmen, man

bekommt dann gleich das Di-Natrium-Salz, das direkt weiter umgesetzt werden kann⁴⁾:



Mit Formaldehyd erhält man z. B. das ebenfalls durch Dimerisierung von Propargylalkohol zugängliche Hexadiindiol. Dieses gibt mit Thionylchlorid das Dichlorid, das mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak das Triacetylen-dinatrium liefert, welches erneut mit Formaldehyd umgesetzt werden kann:



Man kann so theoretisch beliebig lange Polyin-Ketten aufbauen, wegen der Instabilität der Dichloride und der freien Polyacetylen-kohlenwasserstoffe ist hier aber bei etwa fünf konjugierten Dreifachbindungen eine Grenze gesetzt⁵⁾. So lassen sich beispielsweise das freie Tetra- und Pentaacetylen nur noch in Lösung herstellen, in der sie durch ihre Spektren nachgewiesen werden können.

Etwas weiter kommt man wie folgt: Wenn man das Dichlorbutin nur mit 3 Molen Natriumamid umsetzt, dann erhält man das Mononatriumsalz, das man mit Alkylhalogeniden in die monosubstituierten Diacetylene oder mit Carbonyl-Verbindungen in die monosubstituierten Diacetylen-carbinole umwandeln kann. Diese Verbindungen kann man nun auf verschiedene Weise durch Herausnahme von Wasserstoff dimerisieren und so Tetraacetylen-Verbindungen herstellen⁶⁾. Am besten eignet

¹⁾ A. v. Baeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 674, 2269 [1885].

²⁾ E. H. R. Jones u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1950, 754 1952, 2010, 2014, 2883; H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 572, 116, 573, 105 [1951]; F. Bohlmann, diese Ztschr. 63, 218 [1951], Chem. Ber. 84, 545, 785 [1951], 86, 63 [1953], 86, 657 [1953].

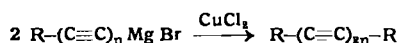
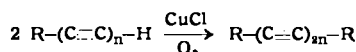
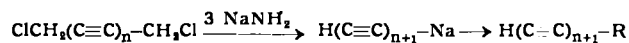
³⁾ Keyssner u. Eichler, DRP. 740637; F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 545 [1951].

⁴⁾ J. Armitage, E. H. R. Jones u. M. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1951, 44; F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 545 [1951].

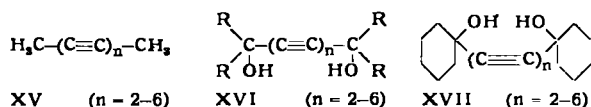
⁵⁾ C. Cook, E. H. R. Jones u. M. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1952, 2883.

⁶⁾ K. Bowden, I. Heilbron, E. H. R. Jones u. K. Sargent, J. chem. Soc. [London] 1947, 1579; H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 572, 116 [1951]; H. Gilman u. M. Lichtenwalter, J. Amer. chem. Soc. 61, 957 [1937]; J. Salkind, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 128 [1936].

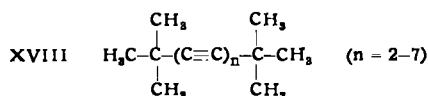
sich die von Heilbron und Mitarbeitern⁶⁾ entwickelte oxydative Dimerisierung mit Kupfer(I)-chlorid in Ammoniumchlorid-Lösung und Sauerstoff. Man kann auch die Grignard-Verbindungen mit Kupfer(II)-chlorid oder Jod in die entsprechenden Tetraacetylene umwandeln:



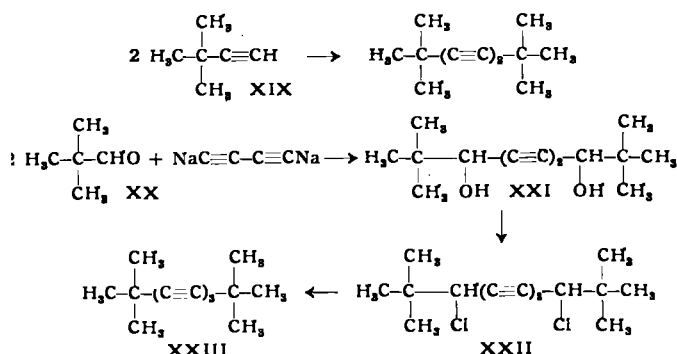
Diese Reaktion gibt bei den monosubstituierten Triacetylen-Verbindungen, die man entsprechend aus Dichlorhexadien herstellen kann, Hexaacetylen-Verbindungen, allerdings infolge ihrer Unbeständigkeit nur noch in kleinen Ausbeuten⁶⁾. Nach diesen beiden Methoden wurden die Dimethylpolyine, sowie einige Diöle, aufgebaut:



Die Hexaacetylen-Verbindungen konnten allerdings nur in der Dimethyl-Reihe kristallin erhalten werden⁶⁾.

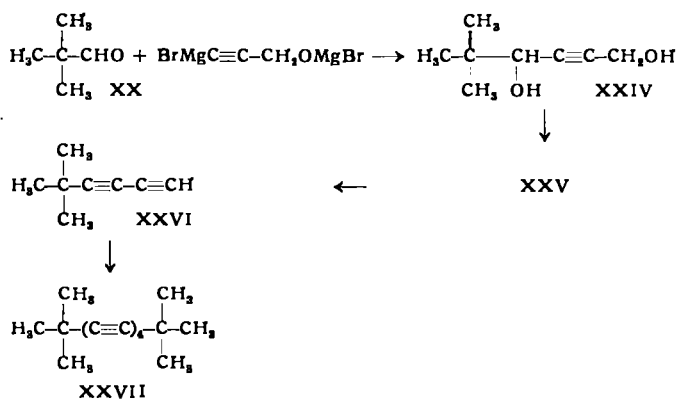


Stabiler als die bisher besprochenen Polyine sind die Di-tert.-butyl-polyacetylene¹⁰⁾ (XVIII). Diese Verbindungen lassen sich nicht nach dem oben angegebenen Schema herstellen, da es keine Methode zur nachträglichen Einführung sek. oder tert. Alkylgruppen gibt. Es mußten daher Ausgangsmaterialien für die Synthese der Di-tert.-butyl-polyacetylene herangezogen werden, die bereits einen solchen Rest enthalten. Hierfür eignen sich Trimethylacetaldehyd und tert.-Butylacetylen. Letzteres gibt bei der oxydativen Dimerisierung die Diacetylen-Verbindung (XVIII, $n=2$). Der Umsatz von Trimethylacetaldehyd mit Diacetylen-dinatrium liefert das Diol XXI, dieses mit Thionylchlorid das Dichlorid XXII, das mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak in das Di-tert.-butyl-triacetylen (XXIII) umgewandelt wird.

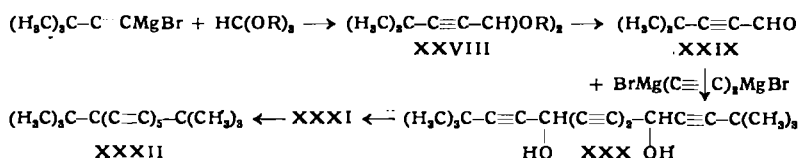


Zur Darstellung der Tetraacetylen-Verbindung mußte zunächst das tert.-Butyl-diacetylen aufgebaut werden. Die beste Methode ist die Umsetzung von Trimethylacetaldehyd mit der Grignard-Verbindung des Propargyl-

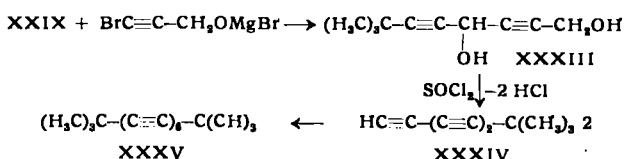
alkohols in Tetrahydrofuran. Das entstehende kristallisierte Diol XXIV gibt mit Thionylchlorid in guter Ausbeute das entsprechende Dichlorid XXV, das wiederum nach doppelter Salzsäure-Abspaltung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak in den Kohlenwasserstoff XXVI umgewandelt werden kann. Diese recht labile Substanz, die auch als Ausgangsmaterial für die Synthese der entsprechenden Heptaacetylen-Verbindung dient, wird durch oxydative Dimerisierung mit Kupfer(I)-chlorid und Sauerstoff in die Tetraacetylen-Verbindung umgewandelt:



Die Darstellung der Pentaacetylen-Verbindung (XXXII) gelang auf folgende Weise: Die Grignard-Verbindung des tert.-Butylacetylen wird mit o-Ameisensäure-ester zum Acetal XXVIII umgesetzt, das nach saurer Spaltung den Aldehyd XXIX liefert. Dieser wurde mit Diacetylen-dimagnesiumbromid zum kristallisierten Diol XXXI umgesetzt. Mit Thionylchlorid entsteht das Dichlorid XXXII, das mit Kaliumäthylat in Alkohol XXXIII ergibt. Diese Verbindung ist noch recht stabil (Fp 130 °C) und polymerisiert erst bei weiterem Erhitzen der Schmelze.



Bei der Umsetzung von tert.-Butyl-propargylaldehyd (XXIX) mit der Grignard-Verbindung des Propargylalkohols entsteht das Diol XXXIII, das über das Dichlorid in das tert.-Butyltriacetylen (XXXIV) umgewandelt wird. Dieser äußerst labile Kohlenwasserstoff wird direkt weiter umgesetzt, und zwar durch oxydative Dimerisierung zur Hexaacetylen-Verbindung XXXV. Auch diese Substanz zersetzt sich erst beim Schmelzpunkt (140 °C):



Selbst die entsprechende Heptaacetylen-Verbindung läßt sich noch darstellen. Die Grignard-Verbindung des tert.-Butyldiacetylen liefert bei der Reaktion mit Ameisensäure-ester bei -70 °C den Aldehyd XXXVI. Dieser wird mit Diacetylen-dimagnesiumbromid zu dem sehr labilen Diol XXXVII umgesetzt. Dieses gibt mit Thionylchlorid das Dichlorid, das beim Schütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung das Di-tert.-butylheptaacetylen liefert. Die nach sorgfältiger chromatographischer Reinigung in gelben Kristallen erhaltene Verbindung

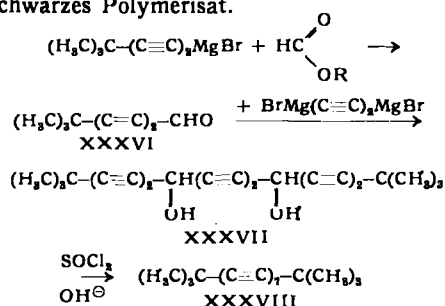
⁷⁾ E. H. R. Jones u. Mitarb., J. Chem. Soc. [London] 1952, 2010, 2014, 2883.

⁸⁾ H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 572, 116 [1951].

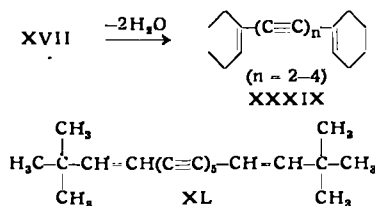
⁹⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785 [1951].

¹⁰⁾ F. Bohlmann, ebenda 86, 63, 657 [1953].

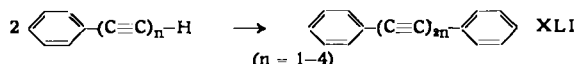
verwandelt sich oberhalb 150 °C ohne vorheriges Schmelzen in ein schwarzes Polymerisat.



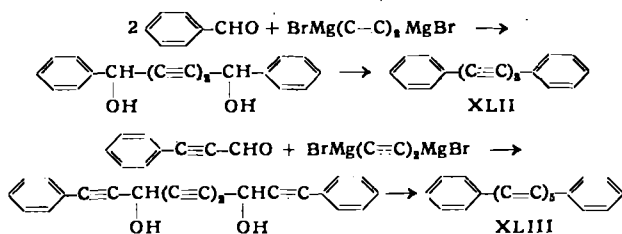
Außer diesen reinen Polyinen gibt es noch eine Reihe von Verbindungen, die außerdem noch Doppelbindungen in der Molekel enthalten. Durch Wasserabspaltung aus Substanzen vom Typ XVII lassen sich Polyine gewinnen, die noch zwei konjugierte Doppelbindungen enthalten⁹⁾ (XXXIX), auf anderem Wege auch solche vom Typ XL:



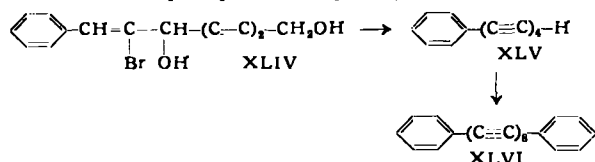
Diese Substanzen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften von den reinen Polyinen, was besonders deutlich in den Spektren zum Ausdruck kommt. Das gleiche gilt für die Diphenylpolyine. Diese Substanzklasse wurde von mehreren Seiten untersucht¹¹⁾. Die gradzahligen Vertreter werden wiederum durch oxydative Dimerisierung von halbseitig Phenyl-substituierten Polyinen erhalten:



Tri- und Pentaacetylen-Verbindungen wurden nach folgendem Schema dargestellt:

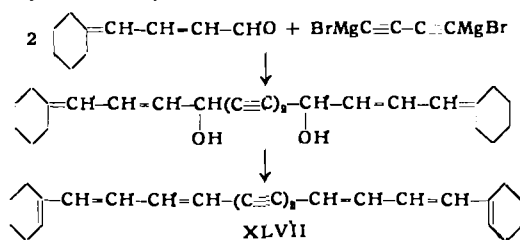


In einer vorläufigen Mitteilung beschreiben E. H. R. Jones und Mitarb.¹¹⁾ die Darstellung des Diphenyl-octaacetylen: α -Brom-zimtaldehyd wird mit Pentadiin-ol zum Diol XLIV umgesetzt, das über das Dichlorid in das Phenyl-tetraacetylen umgewandelt wird. Die Dimerisierung gibt dann das Diphenyl-octaacetylen (XLVI):



Verbindungen mit noch mehr Doppelbindungen lassen sich auf den oben beschriebenen Wegen nicht erhalten. Man muß hier entsprechende ungesättigte Carbonyl-Verbindungen mit Diacetylen-dimagnesiumbromid umsetzen, da die Natriumsalze zu Verharzungen führen. Die Diole

geben dann nach Wasserabspaltung Kohlenwasserstoffe vom Typ XLVII¹²⁾:



Eigenschaften der Polyine

Erwartungsgemäß sind die Polyine recht instabil, besonders mit zunehmender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen. Aber außerdem ist die Substitution am Kettenende von entscheidender Bedeutung. In Tabelle 1 sind die verschiedenen Stabilitäten der Substanzen einander gegenübergestellt: Während die unsubstituierten und einseitig substituierten Polyine bereits bei drei konjugierten Dreifachbindungen so instabil werden, daß z.B. freies Triacetylen bei -10 °C explodiert¹³⁾, sind die Dimethylpolyine

$\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{H}$	explodiert bei -10 °C
$\text{H}_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{H}$	explodiert oberhalb 0 °C
$\text{H}_3\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{CH}_3$	explodiert oberhalb + 50 °C
$\text{HOCH}_2(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{CH}_2\text{OH}$	polymerisiert im Licht sofort
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_5$	polymerisiert bei 0 °C
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{C}\equiv\text{C})_7-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$	polymerisiert oberhalb 150 °C

Tabelle 1. Eigenschaften von Polyinen

schon etwas stabiler; das Dimethyl-tetraacetylen explodiert oberhalb 50 °C^{7, 8)}. Die einfachen Oxymethyl-Verbindungen verhalten sich genau so⁹⁾. Hier macht sich allerdings wie auch bei den Dichloriden eine starke Empfindlichkeit gegenüber Licht bemerkbar. In wenigen Sekunden gehen derartige Verbindungen mit vier konjugierten Dreifachbindungen in dunkelblaue, völlig unlösliche Produkte über^{5, 9)}. Die Verbindungen vom Typ XVII sind bereits erheblich stabiler. Die Tetraacetylen-Verbindung schmilzt noch ohne Zersetzung, und erst die Hexaacetylen-Verbindung polymerisiert auch bei Zimmertemperatur und ist nicht mehr in Substanz rein isolierbar⁹⁾. Noch erheblich stabiler sind die Di-tert.-butylpolyine¹⁰⁾. Die Tetraacetylen-Verbindung kann noch ohne jede Zersetzung destilliert werden. Die Pentaacetylen-Verbindung polymerisiert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, das Hexaacetylen beim Schmelzpunkt und die Heptaacetylen-Verbindung unterhalb des Schmelzpunktes, allerdings erst oberhalb 150 °C, sie verwandelt sich dann in ein völlig unlösliches Polymerisat. Auch höhere Di-tert.-polyine dürften noch beständig sein, doch scheitert die Darstellung noch an der Instabilität der benötigten Zwischenprodukte. Die Polyin-ene und Diphenylpolyine liegen in ihrer Stabilität zwischen den Dimethylpolyinen und den Di-tert.-butylpolyinen^{9, 11)}. Das in roten Kristallen erhaltene Diphenyl-octaacetylen polymerisiert bei Zimmertemperatur auch im Dunklen¹¹⁾.

Die Natur der Polymerisate ist noch nicht geklärt. Die Polymerisate aus Diacetylen-Verbindungen sind braun bis rot, die aus Tetraacetylen-Verbindungen dunkelblau und alle höheren Polyine liefern schwarze Produkte, die in jedem Lösungsmittel völlig unlöslich sind. Die analytische

¹¹⁾ H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 572, 116, 573, 105 [1951]; E. H. R. Jones u. Mitarb., Nature [London], 168, 900 [1951]; M. Nakagaita, J. Japan. Chem. Soc. 4, 564 [1950].

¹²⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 545 [1951].

¹³⁾ W. Hunsmann, ebenda 83, 213 [1950].

Zusammensetzung ist die gleiche wie bei den Ausgangsstoffen. Es handelt sich also um eine echte Polymerisation. Bemerkenswert ist, daß die Verbindungen nur in Substanz polymerisieren und nicht in Lösung. Diese Beobachtung, sowie die Abhängigkeit dieser Reaktion von Kettenlänge und Art der Substitution, sprechen dafür, daß die Polymerisation über parallel ausgerichtete Ketten abläuft, die genügend weit angenähert sein müssen, damit bei Anregung des π -Elektronensystems durch Energie (Licht oder Wärme) eine Wechselwirkung zwischen den Ketten und die Ausbildung neuer Bindungen möglich ist.

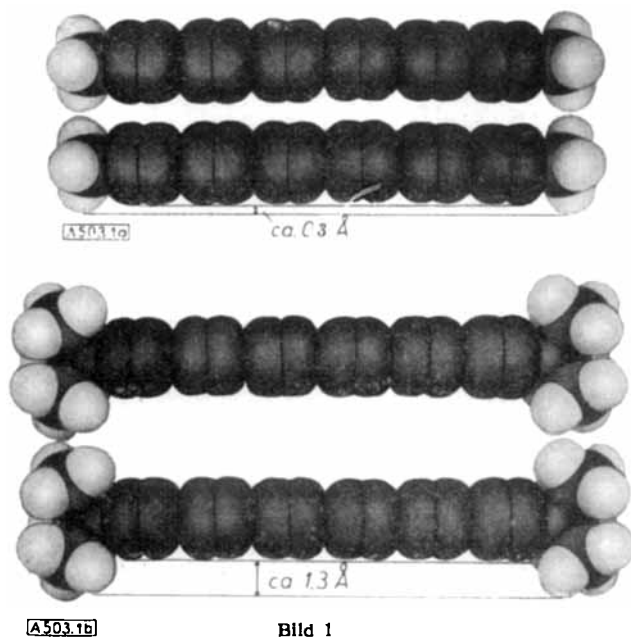


Bild 1

In Bild 1 sind die Modelle des Dimethyl- und Ditert.-butyl-hexaäcetylen wiedergegeben. Man erkennt, daß der kleinstmögliche Abstand paralleler Ketten entscheidend von den Substituenten abhängig ist. Man kann ferner leicht erkennen, daß die für eine weitere Annäherung nötige Winkelung von der Kettenlänge abhängig ist. Aus diesem Grunde ist in den höheren Gliedern die benötigte Energiezufuhr geringer und damit die Stabilität. Bei der Polymerisation im Licht ist natürlich der Wellenbereich, der absorbiert wird, am wirksamsten. Das ist ein weiterer Grund, weshalb die Polyine mit zunehmender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen im Licht immer schneller polymerisieren, da ja gleichzeitig die Absorption ins Langwellige rückt, also in Bereiche, die im Tageslicht vorhanden sind. Überraschend ist, daß auch der letzte Anteil des absteigenden Astes vom langwelligsten Maximum noch wirksam ist.

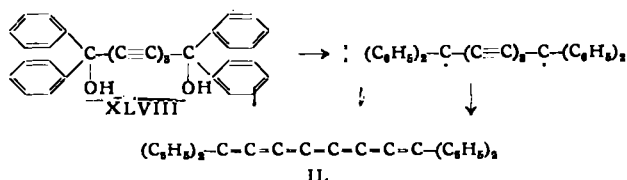
Im Vergleich zu den Polyenen ist die Unempfindlichkeit der Polyine gegenüber Sauerstoff bemerkenswert. Dagegen wird Wasserstoff leicht angelagert. Mit partiell vergifteten Katalysatoren gelingt es z. B. auch noch bei einer Pentaäcetylen-Verbindung, partiell 5 Mol H_2 zum Pentaen anzulagern. Es macht sich allerdings auch hier bemerkbar, daß einmal anhydrierte Molekeln schneller weiterhydriert werden als die unangegriffene Verbindung, am Ende der Hydrierung ist immer noch Ausgangsmaterial vorhanden. Ähnliches beobachten auch R. Kuhn und Mitarb.¹⁴⁾ bei den Polyenen.

Bei den Diphenyl-polyinen beobachteten H. Schlubach und V. Franzen⁸⁾, daß bei der Reaktion mit Brom nicht die berechnete Menge aufgenommen wird, sondern daß

¹⁴⁾ R. Kuhn u. Mitarb., Helv. Chim. Acta 11, 123 [1928].

cyclische, wahrscheinlich aromatische Bromide entstehen.

Von R. Kuhn und Mitarb.¹⁵⁾ wurden Reaktionen von Tetraphenyl-polyindiolen mit Phosphorjodür und Chromchlorid untersucht. Es bilden sich hierbei Kumulene:



Konstitution und Lichtabsorption

In Bild 2 sind die Spektren der Di-tert.-butylpolyine zusammengestellt. Am auffallendsten ist die außerordentlich hohe Extinktion der Hauptmaxima, molare Extinktionen

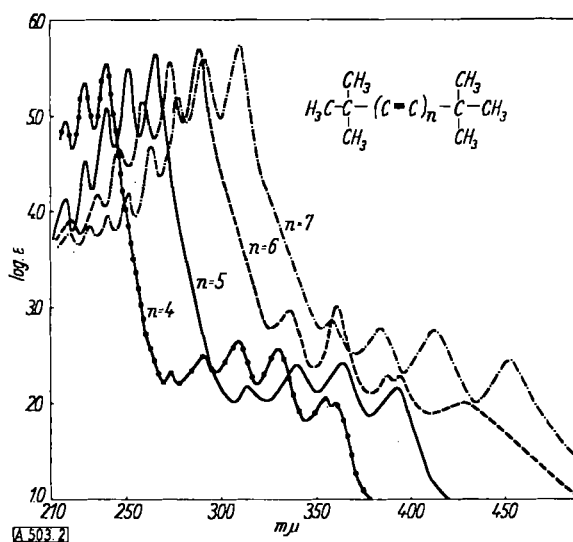


Bild 2

über 200000 sind sonst in der organischen Chemie nicht bekannt. Im Vergleich zu den Polyenen liegen die Werte vier- bis sechsmal höher (vgl. Tab. 2). Bei einem direkten

n	ϵ		$\int \epsilon \cdot d\nu$		Polyin/Polyen
	Polyin	Polyen	Polyin	Polyen	
3	120000	50000	14,5	6,9	2,1
4	300000	65000	21,8	7,8	2,6
5	440000	73000	27,6	9,6	2,9
6	500000	85000	35,8	12,8	2,8

Tabelle 2

Vergleich muß man allerdings die verschiedene Halbwertsbreite der Banden bei Polyinen und Polyenen berücksichtigen. Hier sind die $\int \epsilon \cdot d\nu$, die ja ein direktes Maß für die Wahrscheinlichkeit des betreffenden π -Elektronensprunges darstellen, besser geeignet. Bei Berechnung dieser Integrale kommt man bei den Polyinen nur auf zwei- bis dreimal höhere Integrale als bei den entsprechenden Polyenen (vgl. Tab. 2). Dies steht im Einklang mit der Theorie: Durch die doppelte Zahl an π -Elektronen (jede Dreifachbindung hat 2 π -Elektronenpaare) ist die Übergangswahrscheinlichkeit zweimal so groß. Außerdem ergibt sich aus den quantentheoretischen Überlegungen von H. Kuhn¹⁶⁾, daß die Übergangswahrscheinlichkeit bei gestreckten Ketten, wie sie im Gegensatz zur Zickzackstruktur der Polyene bei den Polyinen vorliegen, um den Faktor 4/3 höher liegen. Daraus resultiert also insgesamt ein Faktor von 2,66, was mit dem

¹⁵⁾ R. Kuhn u. H. Zahn, Chem. Ber. 84, 566 [1951].

¹⁶⁾ H. Kuhn, J. physik. Chem. 17, 1198 [1949].

aus den berechneten Integralen befriedigend übereinstimmt.

n	λ_{\max} in m μ			Quadrat der Längen in Å ²		
	Polyen	Polyin	Δ in %	Polyen	Polyin	Δ in %
2	226	187	20,9	31,6	26,2	20,5
3	263	217	21,0	71,0	59,0	20,5
4	296	243	21,8	126	105	20,5
5	326	265	22,8	197	163	20,5
6	350	288	21,4	284	236	20,5
7	375	310	21,0	387	322	20,5

Tabelle 3

Die Lage der Hauptmaxima ist bei den Polyinen gegenüber den Polyenen erheblich ins Kurzwellige verschoben. Der Grund ist in den verschiedenen Bindungsabständen zu suchen. Auf Grund röntgenographischer Messungen können wir bei einer Polyin-Kette mit einem durchschnittlichen Wert von 1,275 Å (1,19 für $-C\equiv C-$ und 1,36 Å für $=C-C=$) rechnen, während bei den entsprechenden Polyenen etwa 1,40–1,41 Å einzusetzen sind. Nach H. Kuhn¹⁷⁾ gehen nun diese Abstände (Länge der π -Elektronenwolke) als Quadrate in die Berechnung der Hauptmaxima ein. In Tabelle 3 sind die prozentualen Unterschiede in der Lage der Maxima und die der Quadrate der ungesättigten Ketten zusammengestellt. Die befriedigende Übereinstimmung spricht für diese Überlegungen. Neben den Banden mit hoher Extinktion treten solche mit sehr kleiner Extinktion auf. Diese bewirken das Auftreten der Farbe bei Polyinen mit fünf und mehr konjugierten Dreifachbindungen. Zur Deutung dieser Bandengruppen kann noch nichts gesagt werden. Die Verhältnisse ähneln denen bei den Aromaten, wo wir neben intensiven Banden auch sehr niedrige vorliegen haben. Bei den Polyinen und den Diphenylpolyinen sind die Verhältnisse verwickelter. Hier überlagern sich verschiedene Anregungsmöglichkeiten und es resultieren Absorptionsspektren etwas anderer Art. Doch sind auch hier in den homologen Reihen ganz bestimmte Gesetzmäßigkeiten festzustellen (Tabelle 4). Aus dem vorliegenden Material ergibt sich, daß man Polyine und auch Polyin-ene unbekannter Struktur auf Grund ihrer Spektren weitgehend aufklären kann.

n	λ_{\max} in m μ							
	1. Serie				2. Serie			
1					(252)	266	275	
2			237	246	260	275	291	310
3		236	254	272	290	308	330	354
4	237	271	281	300	320	341	366	397
5	270	280	297	312	342	367	398	433

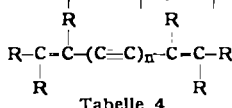


Tabelle 4

Natürliche Polyine

In den letzten Jahren hat man festgestellt, daß Vertreter dieser immerhin doch recht instabilen Verbindungsklasse in der Natur recht verbreitet sind. Schon vor 12 Jahren haben Sørensen und Mitarb.¹⁸⁾ aus verschiedenen Korbblütlern Diacetylen-carbonsäureester isoliert, in ihrer Konstitution aufgeklärt und teilweise synthetisch dargestellt. Neben dem Matricariaester (L) wurde kürzlich auch der Dehydro-matricariaester (LI) entdeckt¹⁹⁾. Beide Typen sind auch bereits synthetisch dargestellt worden. So konnte z. B. trans-Dehydro-matricariaester durch oxydative Kupplung von Methyl-diacetylen mit Penten-carbonsäureester dargestellt werden²⁰⁾. Der natür-

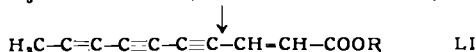
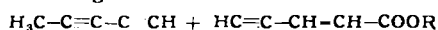
¹⁷⁾ H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 31, 1441 [1948].

¹⁸⁾ N. A. Sørensen u. J. Stene, Liebig's Ann. Chem. 549, 80 [1941].

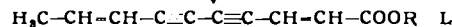
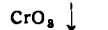
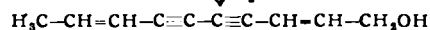
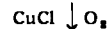
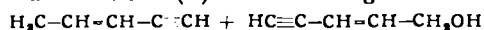
¹⁹⁾ N. A. Sørensen u. Mitarb., Acta Chem. Scand. 4, 850, 1567 [1950].

²⁰⁾ P. Christensen u. N. A. Sørensen, ebenda 6, 602 [1952].

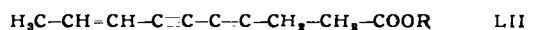
liche Ester liegt wahrscheinlich in der cis-Form vor.



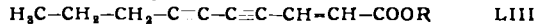
Der Matricariaester (L) wurde wie folgt erhalten:



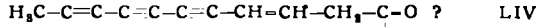
Weitere ähnliche Substanzen wurden von Sørensen und Mitarb.²¹⁾ isoliert und teilweise synthetisiert (LII–LV):



Dihydro-matricariaester



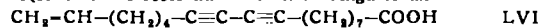
Lachnophyllumester



Keton aus *Artemisia vulgaris* L.

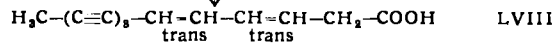
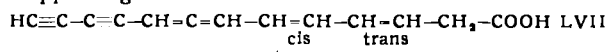


Kohlenwasserstoff aus *Artemisia vulgaris* L.



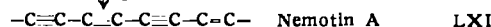
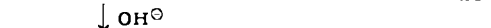
Erythrogensäure

Die Erythrogensäure, die von Castille²²⁾ untersucht wurde, stellt nach E. H. R. Jones¹¹⁾ ein Gemisch verschiedener Säuren dar. Interessant ist weiter das Vorkommen antibiotisch wirksamer Polyine im Pflanzenreich. Von Celmer und Salomons²³⁾ wurde das Mycomycin (LVII) aus *Nocardia acidophilus* in seiner Konstitution aufgeklärt. Es handelt sich um eine stark ungesättigte Säure, die neben einer Diacetylen-Gruppe noch eine Allen- und eine Dien-Gruppierung enthält:

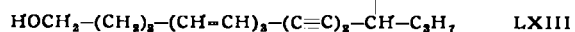
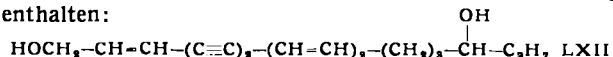


Durch Alkaliisomerisierung entsteht hieraus das etwas weniger wirksame Isomycomycin (LVIII), das mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt liefert, das im Spektrum deutlich die Triacetylen-Struktur erkennen läßt. Bedingt durch die Allen-Gruppe ist Mycomycin optisch aktiv.

Weitere Vertreter dieser antibiotisch wirksamen Polyine wurden von M. Anchel²⁴⁾ untersucht. Die Struktur dieser aus *Basidiomyceten* isolierten Verbindungen ist noch nicht geklärt. Auf Grund der Spektren ist aber das Vorhandensein von Di- und Triacetylen-Gruppierungen sichergestellt:



Neben diesen Antibiotica wurden kürzlich auch zwei Toxine, das Oenanthotoxin (LXII) und das Cicutoxin (LXIII) aus *Oenanthe crocata* bzw. *Cicuta virosa*, aufgeklärt. Es handelt sich auch hier um Diacetylene, die außerdem noch Doppelbindungen in verschiedener Anordnung enthalten:



Die sich hieraus ergebenden Aspekte lassen es möglich erscheinen, daß auch unter den synthetischen Polyinen einige pharmakologisch oder physiologisch interessante Verbindungen aufgefunden werden.

Eingeg. am 19. Mai 1953 [A 503]

²¹⁾ N. A. Sørensen u. Mitarb., ebenda 4, 850, 1080, 1567, 1575 [1950], 6, 883 [1952].

²²⁾ A. Castille, Liebig's Ann. Chem. 543, 104 [1939].

²³⁾ D. Celmer u. I. A. Solomons, J. Amer. chem. Soc. 74, 1870, 2245, 3838 [1952], 75, 1372 [1953]; E. Johnson u. K. Burdon, J. Bacteriol. 54, 281 [1947].

²⁴⁾ M. Anchel, J. Amer. chem. Soc. 74, 1588 [1952]. Arch. Biochem. 25, 208 [1950].