

268. Ferdinand Bohlmann und Hansjörg Sinn: Polyacetylenverbindungen, XIV. Mitteil.¹⁾: Reaktion von Polyin-enen mit Ozon und Persäuren

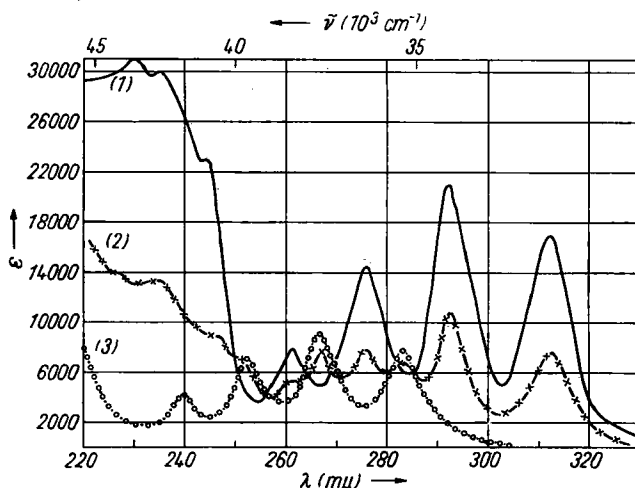
[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 3. September 1955)

Es wird an einigen Beispielen gezeigt, daß man Polyin-ene partiell an den Doppelbindungen sowohl mit Ozon als auch mit Persäuren umsetzen kann. Diese Möglichkeit kann einerseits analytisch und andererseits zur Darstellung bestimmter Polyin-aldehyde benutzt werden, die auf anderem Wege kaum zugänglich sind. Die spektralen Gesetzmäßigkeiten bei den Polyin-epoxyden werden diskutiert.

Äthylen- und Acetylenbindungen unterscheiden sich erheblich in ihrer Reaktionsfähigkeit. So reagieren z. B. C=C-Bindungen ganz allgemein schneller mit Oxydationsmitteln, so auch mit Ozon und Persäuren. Die Ozonisierung von C=C-Bindungen ist von R. Criegee und M. Lederer²⁾ untersucht, während H. H. Schlubach und V. Franzen³⁾ die Reaktion mit Persäuren studiert haben. Es war nun von Interesse, wie weit man die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten präparativ ausnutzen und so bei Polyin-enen partielle Reaktionen durchführen kann.

Die Ozonisierung wurde am Beispiel des Dien-diins I untersucht. Der Verlauf der Reaktion läßt sich in diesem Fall sehr gut an der Änderung des UV-Spektrums verfolgen: Während die Maxima des Ausgangsproduktes langsam abgebaut werden, entstehen die Maxima der Diacetylen-dicarbonsäure III, die sich unter Spaltung des Ozonids (II) in wässrigem Methanol sofort bildet (vergl. Abbild. 1).



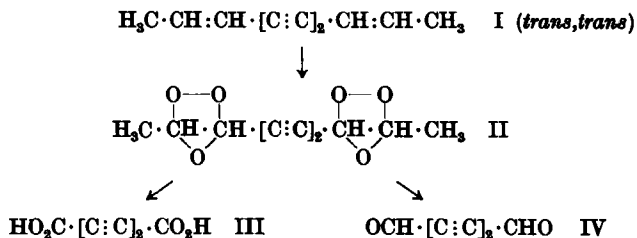
Abbild. 1. UV-Spektrum des Decadien-(2,8)-diins-(4,6) (I) (1), nach 45 Min. (2) und nach 135 Min. (3) Ozonisierung; in 98-proz. Methanol gemessen

¹⁾ XIII. Mitteil.: F. Bohlmann, Chem. Ber. 88, 1755 [1955].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 588, 29 [1953].

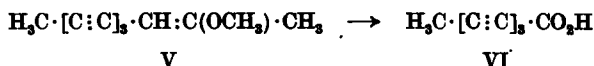
³⁾ Liebigs Ann. Chem. 578, 220 [1952]; 577, 60 [1952].

Die Umsetzung zur Diacetylen-dicarbonssäure III ist nach dem Spektrum nahezu quantitativ (vergl. Abbild. 1); nach oxydativer Aufspaltung des Di-ozonids II läßt sich III allerdings nur in 65-proz. Ausbeute isolieren. Die reduktive Aufspaltung mit Zinkstaub liefert in mäßiger Ausbeute den äußerst instabilen Diacetylen-dialdehyd IV:



Das UV-Spektrum des Dialdehyds(IV) ähnelt sehr dem der Dicarbonssäure (III). Die Unterscheidung gelingt aber leicht, da der Dialdehyd in Methanol sofort acetalisiert wird, wobei die Maxima verschwinden, da nur der schwach absorbierende Diin-Chromophor übrig bleibt. Die Lage der Maxima bei III und IV ist relativ kurzweilig, die zweite Carbonylgruppe ist wie bei Polyen-dicarbonyl-Verbindungen⁴⁾ kaum wirksam.

In einer früheren Arbeit wurde bereits gezeigt, daß auch Triin-ene wie z. B. V partiell mit Ozon reagieren⁵⁾. Man erhält nach oxydativer Spaltung des Ozonids die Octatriin-carbonsäure(VI):



Während also zur Darstellung von Polyin-carbonsäuren die Ozonisierung von Polyin-enen gut brauchbar ist, läßt die Methode für die Synthese von Aldehyden zu wünschen übrig, da bei der Aufspaltung der Ozonide die Tendenz zur Bildung der Säuren offenbar zu groß ist.

Wenn die Reaktion von Polyin-enen mit Persäuren ebenfalls partiell verläuft, sollten derartige Polyin-aldehyde über die Epoxyde und die daraus erhältlichen Diole durch Spaltung mit Perjodsäure besser zugänglich sein. Als Modellsubstanz wurde wieder das Decadien-diin(I) gewählt, das aus dem leicht zugänglichen Penten-(2)-in-(4)⁶⁾ durch oxydative Dimerisierung bequem darstellbar ist⁷⁾. Da die Trennung des Penten-ins in das *cis*- und *trans*-Isomere keine Schwierigkeiten bereitet⁸⁾, wurde sowohl das kristalline *trans,trans*-Decadien-diin(I) als auch das ölige *cis,cis*-Isomere(VII) für die Untersuchungen benutzt. Beide Verbindungen (I und VII) reagieren etwa gleich schnell

⁴⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 860 [1951].

⁵⁾ F. Bohlmann u. H.-G. Viehe, Chem. Ber. 88, 1017 [1955].

⁶⁾ G. Eglinton u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1950, 3650.

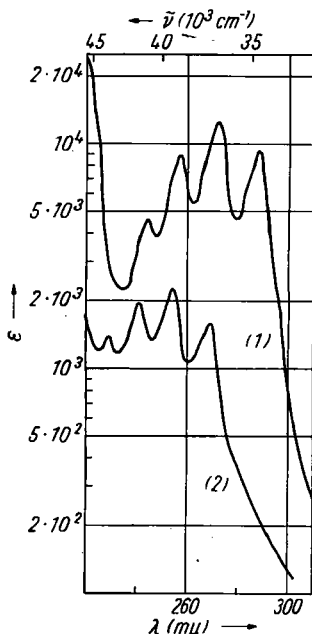
⁷⁾ N. A. Sörensen u. Mitarbb., Acta chem. scand. 5, 1244 [1951].

⁸⁾ J. Allan u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1953, 3314.

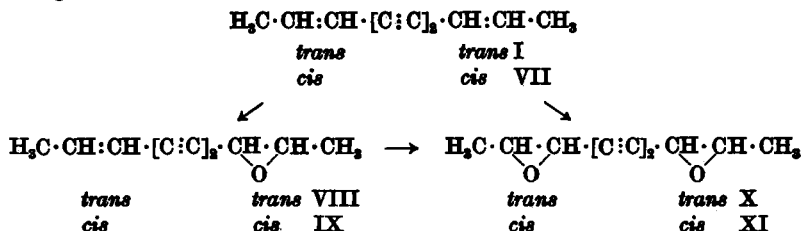
mit Phthalmonopersäure. Zweckmäßig führt man die Reaktion in Chloroformlösung aus, in Äther ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering. Man erhält so in der ersten Stufe aus I das kristalline *trans*-Epoxyd VIII und aus VII das ölige *cis*-Epoxyd IX. Die beiden Epoxyde zeigen praktisch das gleiche charakteristische UV-Spektrum. In Abbild. 2 ist die Absorptionskurve von VIII wiedergegeben.

Aus den Mono-epoxyden VIII und IX entstehen mit weiterer Persäure das kristalline *trans*-Di-epoxyd X und das flüssige *cis*-Di-epoxyd XI. Beide haben wieder etwa das gleiche UV-Spektrum. Aus der Lage der Maxima kann man entnehmen, daß eine Epoxydgruppe in Konjugation zu einem Polyin-Chromophor die Absorption um 5–6 $m\mu$ ins Langwellige verschiebt, ohne daß die Struktur der Spektren verändert wird (vergl. Abbild. 2). Die Extinktionen sind bei den Di-epoxyden gegenüber einfachen Diinen etwas erhöht. Die IR-Spektren der Epoxyde sind in Abbild. 5 zusammengestellt und werden weiter unten diskutiert.

Um die Wirkung von Substituenten zu prüfen, wurden das Diacetat XII und der Dienoläther XIII ebenfalls in die Di-epoxyde übergeführt. XIII reagiert erheblich schneller als I, aber die Reinigung und auch die Aufspaltung in der gewünschten Richtung macht Schwierigkeiten.

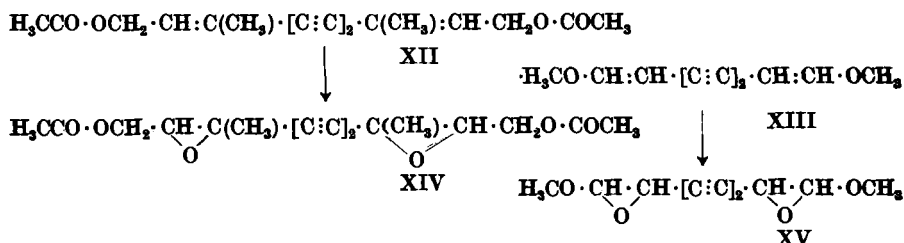


Abbild. 2. UV-Spektren des *trans*-Mono-epoxyds VIII (1) und des *trans*-Di-epoxyds X (2), in Methanol gemessen

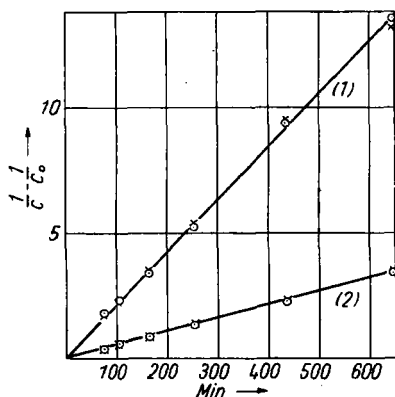


Der zeitliche Verlauf der Umsetzungen der Diin-diene I und VII und der Epoxyde VIII und IX mit Persäure ist in Abbild. 3 graphisch aufgetragen; erwartungsgemäß handelt es sich um Reaktionen 2. Ordnung. Die *cis*- und *trans*-Verbindungen reagieren praktisch gleich schnell, die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber um Zehnerpotenzen kleiner als die einfacher disubstituierter Olefine. Daraus ergibt sich, daß die Reaktionsfähigkeit einer Doppelbindung

durch Konjugation mit Dreifachbindungen stark herabgesetzt wird, ähnlich wie in α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen durch die $C=O$ -Gruppe. Für die Geschwindigkeit der Reaktion mit Persäuren, die nach neueren Untersuchungen über π -Komplexe ablaufen soll, ist die Elektronendichte an der



Doppelbindung entscheidend⁹⁾. Diese wird durch den Elektronenzug einer Carbonylgruppe oder auch durch die elektrophile Acetylenbindung stark erniedrigt. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten bei den Polyinen liegen in der Tat in der gleichen Größenordnung wie die bei ungesättigten



Abbild. 3. Verlauf der Reaktion mit Persäure. Mono-epoxyde (1), Di-epoxyde (2) (trans \times , cis \circ)

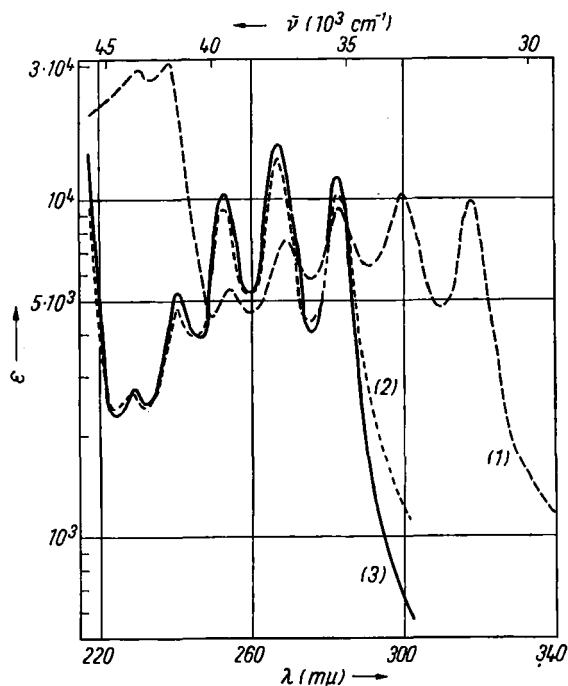
Carbonylverbindungen. Die Mono-epoxyde VIII und IX, die nur eine Doppelbindung enthalten, reagieren 4 mal langsamer als die Diin-diene I und VII. Demnach wird der reaktionshemmende Einfluß der Acetylenbindungen durch eine zweite Doppelbindung wieder etwas kompensiert. Man muß also annehmen, daß die Konjugationswirkung einer Doppelbindung auch über zwei Dreifachbindungen hinweg von Bedeutung ist. Die große Reaktionsfähigkeit des Dienoläthers XIII ist auf die Erhöhung der Elektronendichte durch die Mesomerie mit den Enoläther-Sauerstoffen zurückzuführen.

Der Angriff der Persäure auf Dreifachbindungen ist bei der Darstellung der Mono-epoxyde noch nicht merklich, während bei der längeren Reaktion zu den Di-epoxyden bereits in geringem Maße die Dreifachbindungen reagieren. Es entstehen dabei saure Produkte⁹⁾, die aber chromatographisch leicht abtrennbar sind. Die an sich wesentlich langsamere Reaktion der Acetylenbindung im Vergleich zur $C=C$ -Bindung dürfte auf den oben zitierten Mechanismus der Reaktion zurückzuführen sein: Während sich bei einer $C=C$ -Bindung leicht ein π -Komplex bilden kann, ist dies bei der $C \equiv C$ -Bindung nicht ohne weiteres möglich. Man darf die bei einer Dreifachbindung formal vor-

⁹⁾ D. Swern, J. Amer. chem. Soc. 69, 1692 [1947].

handenen 2 π -Elektronenpaare nicht mit den üblichen π -Elektronenpaaren gleichsetzen. Es liegen hier zweifellos besondere Verhältnisse vor. Verschiedene Anzeichen sprechen dafür, daß die Elektronen der Dreifachbindung in einer noch unbekannten Weise miteinander in Wechselwirkung treten und zumindest teilweise ihren π -Elektronencharakter verlieren.

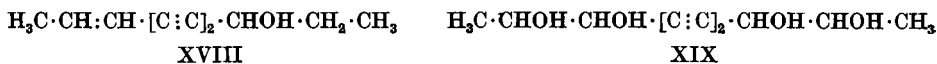
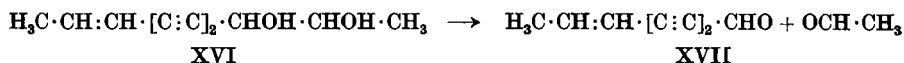
Die Aufspaltung der Epoxyde zu den Diolen bzw. Tetrolen gelingt mit wässriger Ameisensäure. Während die Mono-epoxyde relativ schnell gespalten werden, sind die Di-epoxyde sehr reaktionsträge. Die Unterschiede sind überraschend groß. Das aus VIII in fast quantitativer Ausbeute entstehende Diol XVI läßt sich in wässrigem Dioxan und Perjodsäure in guter Ausbeute zu dem sonst nur schwer zugänglichen Aldehyd XVII spalten. Diese sehr instabile Verbindung zeigt das erwartete IR-Spektrum und ein UV-Spektrum, das in Abbild. 4 wiedergegeben ist. Auch hier beobachtet man in Methanol eine sofortige Acetalisierung, was im Spektrum am Entstehen eines En-diin-Chromophors zu erkennen ist (Abbild. 4).



Abbild. 4. UV-Spektren des Octadiin-(2.4)-en-(6)-als-(1) (XVII) in Petroläther (1), in Methanol (2), und des Decen-(2)-diin-(4.6)-ols-(8) (XVIII) (3) in Methanol

Aus der Umsetzung von XVII mit Äthylmagnesiumbromid zum Carbinol XVIII erkennt man, daß dieser Aldehyd trotz seiner großen Empfindlichkeit für Synthesen verwendet werden kann. Das Carbinol XVIII zeigt das typische UV-Spektrum eines En-diins (Abbild. 4). Das aus dem Di-epoxyd X erhaltene Tetrol XIX gibt mit Perjodsäure den schon bei der Ozonisierung

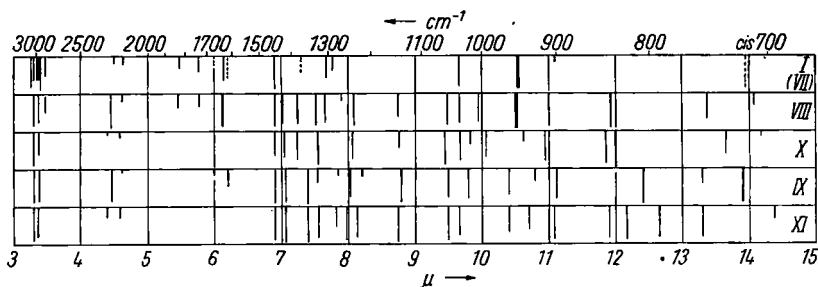
erhaltenen Dialdehyd IV. Die Isolierung dieser empfindlichen Substanz gelingt nur, wenn man bei der Spaltung den gebildeten Aldehyd sofort in Äther



aufnimmt. Für präparative Zwecke ist dieser Aldehyd (IV) offenbar zu instabil, während die aus Polyin-mono-epoxyden zugänglichen Aldehyde für Synthesen vor allem von natürlich vorkommenden Polyin-enen¹⁰⁾ brauchbar sind. Die Tatsache, daß bei Polyin-enen die Doppelbindungen partiell mit Ozon und Persäuren zur Reaktion gebracht werden können, läßt sich auch analytisch auswerten. In unbekannten Polyin-enen kann man so im Spektrum den eigentlichen Polyin-Chromophor erkennen, wenn die Doppelbindungen vorher mit Persäure abgesättigt werden.

IR-Spektren der Polyin-epoxyde

In einer Arbeit über die IR-Spektren von Epoxyden haben D. Swern und Mitarbb.¹¹⁾ festgestellt, daß *cis*- und *trans*-Epoxyde unterschiedliche, charakteristische Banden zeigen. Den *cis*-Verbindungen wird eine Bande zwischen 838 und 829 cm^{-1} und den *trans*-Epoxyden eine bei 917–882 cm^{-1} zugeordnet. Bei den hier untersuchten Polyin-epoxyden liegen die Verhältnisse, vielleicht bedingt durch die Konjugation mit den Dreifachbindungen, anders. In Abbild. 5 sind die Spektren zusammen mit dem des unumgesetzten Diindiens I schematisch wiedergegeben. Da in den Epoxyden keine anderen C–O- und nur wenige C–H-Bindungen enthalten sind, lassen sich die den Epoxydgruppen entsprechenden Banden leicht auffinden. Die für alle Epoxyde



Abbild. 5. IR-Spektren des *trans,trans*-Decadien-(2.8)-diins-(4.6) (I) (Banden der *cis,cis*-Verb. (VII) gestrichelt), *trans*-Mono-epoxyd (VIII), *trans*-Di-epoxyd (X), *cis*-Mono-epoxyd (IX) und *cis*-Di-epoxyd (XI) (I und VII in Tetrachlorkohlenstoff, X in Kaliumbromid und VIII, IX und XI als Film gemessen)

¹⁰⁾ F. Bohlmann, Angew. Chem. 67, 389 [1955]: Zusammenfassung über natürlich vorkommende Polyine.

¹¹⁾ Analytic. Chem. 22, 1498 [1950]; 23, 277 [1951].

charakteristische Bande¹²⁾ zwischen 1240–1260 cm^{-1} wird auch hier nicht sehr beeinflusst; in den *cis*-Epoxyden IX und XI ist sie allerdings aufgespalten. Noch weniger wird die Bande bei 1140 cm^{-1} verändert, diese scheint in allen Epoxyden ziemlich konstant bei dieser Wellenlänge zu liegen¹²⁾. Eine weitere festliegende Schwingung findet man bei 1050 cm^{-1} , während die Verhältnisse zwischen 1000 und 900 cm^{-1} unübersichtlich sind. Die von D. Swern und Mitarbb.¹¹⁾ für *trans*-Epoxyde gefundene Bande bei ca. 900 cm^{-1} tritt auch bei den *cis*-Verbindungen auf. Bei den Polyin-epoxyden zeigen die *trans*-Verbindungen eine Bande bei 840 cm^{-1} und die *cis*-Epoxyde eine bei 805 cm^{-1} . Diese Banden sind bei den Di-epoxyden aufgespalten; eine Verschiebung ist jedoch deutlich zu erkennen. Bei 750 cm^{-1} sind ebenfalls Unterschiede festzustellen, die aber nicht so klar herauskommen. Wenn man die hier gefundenen Ergebnisse aus den IR-Spektren berücksichtigt, erkennt man, daß die Zuordnung von Banden bei Epoxyden offenbar sehr schwierig ist, wenn man nicht in bestimmten Reihen eindeutige Vergleiche durchführen kann. Die Lage der einzelnen Banden der Epoxyde scheinen stärker als die anderer Gruppen beeinflusst zu werden, bis auf die Banden bei 1240 und 1140 cm^{-1} , die natürlich leicht durch andere Banden überdeckt werden und daher nicht sehr charakteristisch sind.

Die Acetylenbande kommt erwartungsgemäß nur in den unsymmetrischen Mono-epoxyden stark heraus. Im Gebiet der C=C-Valenzschwingung sind ebenfalls Unterschiede festzustellen. Auffallend sind die Banden bei 1735, 1830 und 2000 cm^{-1} bei den *trans*-Verbindungen. Bei den *cis*-Verbindungen ist die Bande bei 1630 cm^{-1} aufgespalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit vielmals gedankt.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer Modell DU und die IR-Spektren im Leitz-Gerät gemessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Substanzen analysierte Herr Dr.-Ing. A. Schoeller, Kronach.

trans,trans- und *cis,cis*-Decadien-(2.8)-diin-(4.6) (I und VII):⁷⁾ Penten-(2)-in-(4) wurde nach der Vorschrift von J. Allan und M. C. Whiting⁸⁾ durch Kolonnendestillation in die *cis*- und die *trans*-Komponente zerlegt. Das *cis*-Penten-in (Sdp. 44.0–44.1°) und die *trans*-Fraktion (Sdp. 52.9–53.0°) wurden jeweils mit 3 Tln. Kupfer(I)-chlorid, 9 Tln. Ammoniumchlorid in 60 Tln. 50-proz. wässrigem Methanol mit Sauerstoff dimerisiert. Die *cis*-Verbindung (VII) siedete bei 1 Torr von 60–65° (Badtemp., Kugelrohr). Die *trans*-Verbindung (I) wurde aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 94°. Ausb. 90% d. Theorie.

3.8-Dimethyl-decadien-(2.8)-diin-(4.6)-diol-(1.10)-diacetat (XII): 48 g 3-Methyl-penten-(2)-in-(4) wurden mit 100 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. gekocht und i. Vak. destilliert. Das Acetat siedete bei 75–82°/12 Torr (Ausb. 75% d. Th.) und wurde wie oben oxydativ dimerisiert. Das dimere Produkt ließ sich mit Äther isolieren und konnte aus Alkohol umkristallisiert werden. Schmp. 70°; Ausb. 95% d. Theorie.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.61 Gef. C 70.08 H 6.54

¹²⁾ L. J. Bellamy, Methuen, London, S. 102.

Di-epoxyd von XII: 2.7 g XII wurden mit einer 0.7 g akt. Sauerstoff enthaltenden äther. Phthalmonopersäure-Lösung 4 Tage gekocht. Nach Verdampfen des Äthers extrahierte man mit Chloroform und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Alkohol um, Schmp. 99°. $\lambda_{\max} = 225, 239.5, 252, 266 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1100, 1360, 1670, 1220$) in Methanol.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (306.3) Ber. C 62.73 H 5.92 Gef. C 62.86 H 5.92

Ozonisierung von I: 1.3 g I löste man in 50 ccm Essigester und leitete bei 0° einen 3-proz. Ozonstrom durch die Lösung. Der Verlauf der Reaktion wurde spektrographisch verfolgt. Nach 135 Min. waren die Maxima von I abgebaut. Diese Zeit entspricht einer Ozonmenge von 2.2 Moll., bezogen auf I.

Aufarbeitung zur Diacetylen-dicarbonsäure(III): Die obige Ozonid-Lösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Dioxan gelöst und mit 10 ccm Perhydrol 10 Min. auf 50° erwärmt. Anschließend wurde ausgeäthert, die Ätherphase mit Hydrogencarbonat ausgezogen, die Hydrogencarbonat-Lösung angesäuert und die Säure in Äther aufgenommen. Die getrocknete Ätherlösung dampfte man ein und kristallisierte den Rückstand aus Äther/Petroläther. Ausb. 64% d. Theorie. Die Kristalle verpuffen bei 170–180°. $\lambda_{\max} = 240, 253, 266.5, 283 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 5000, 7200, 9400, 7200$) in Methanol.

Aufarbeitung auf den Dialdehyd IV: Nach Eindampfen der Ozonid-Lösung löste man in Dioxan und versetzte mit Zinkstaub und Wasser. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad extrahierte man mit Äther. Die Ätherschicht wurde neutral gewaschen, getrocknet und mit Aluminiumoxyd geschüttelt. Die fast farblose Ätherlösung enthält den Dialdehyd IV, $\lambda_{\max} = 241, 255.5, 269.5, 285 \text{ m}\mu$ (in Äther). Bei Zugabe von Methanol waren die Maxima nach kurzer Zeit verschwunden. Die Ausbeute betrug 20–25% d. Th. bei Annahme gleicher Extinktionen wie bei III. Beim Eindampfen der Ätherlösung trat Verharzung ein.

Epoxyd von I (VIII): 6.5 g I löste man in 150 ccm einer Lösung von Phthalmonopersäure in Chloroform (1.4 g akt. Sauerstoff enthaltend) und ließ 3 Tage bei 20° stehen. Die ausgeschiedene Phthalsäure wurde abgesaugt, die Lösung eingedampft, der Rückstand in Benzol/Petroläther aufgenommen und an einer Säule mit 250 g Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert. Mit Petroläther konnte etwas Ausgangsmaterial eluiert werden und anschließend das Mono-epoxyd VIII. Das Di-epoxyd ließ sich erst mit Benzol/Petroläther eluieren. Das Mono-epoxyd VIII destillierte man i. Vak. im Kugelrohr, Sdp._{0.1} 70–75° (Badtemp.), Schmp. 28° (aus Petroläther). Ausb. 60% d. Theorie. $\lambda_{\max} = 243.5, 257, 271.5, 288 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 5500, 10200, 13900, 10200$) in Methanol.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146.2) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.22 H 7.03

Epoxyd von VII (IX): Aus 6.5 g VII wurde wie oben das Epoxyd hergestellt. Das nach der chromatographischen Reinigung erhaltene Öl destillierte man i. Vak., Sdp._{0.1} 65 bis 67° (Badtemp.). $\lambda_{\max} = 222, 257, 272, 288 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4600, 8900, 12500, 9300$) in Methanol. Ausb. 60% d. Theorie.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146.2) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.12 H 6.89

Di-epoxyd von I (X): 6.5 g I wurden mit 3 Moll. akt. Sauerstoff (Phthalmonopersäure in Chloroform) 3 Tage stehengelassen. Dann arbeitete man wie beim Mono-epoxyd auf. Nach Chromatographie und Destillation i. Vak. (Sdp._{0.1} 95°) wurden aus Petroläther bei 64° schmelzende Kristalle erhalten. Ausb. 50% d. Theorie. $\lambda_{\max} = 229.5, 240.5, 254, 269 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1280, 1950, 2050, 1230$) in Methanol.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162.2) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 74.05 H 6.32

Di-epoxyd von VII (XI): Wie bei X erhielt man nach Chromatographie und Destillation i. Vak. (Sdp._{0.1} 90–92°) das Di-epoxyd XI in 50-proz. Ausbeute. $\lambda_{\max} = 229.5, 241, 254.2, 269 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1380, 1925, 2250, 1570$) in Methanol.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162.2) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 74.13 H 6.27

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten von I, VII, VIII und IX mit Persäure: Die Substanzen wurden in Chloroform mit der stöchiometrischen Menge Phthalmonopersäure bei 25° umgesetzt. Der Verbrauch der Persäure ließ sich jodo-

metrisch leicht verfolgen. Zum Vergleich ließ man eine Chloroformlösung von Phthalmonopersäure unter den gleichen Bedingungen stehen. Die Abnahme an akt. Sauerstoff war in 24 Stdn. 2.3%. Für die Reaktionen von I und VII wurden für die Geschwindigkeitskonstante $k = 0.0215 \left(\frac{1}{\text{Mol. Min.}} \right)$ gefunden, für VIII und IX $k = 0.0055$.

Octadiin-(2.4)-en-(6)-al-(1) (XVII): 2 g VIII löste man in 15 ccm Dioxan und versetzte mit 5 ccm 30-proz. Ameisensäure. Nach 10 Min. langem Kochen war das Epoxyd gespalten. Das Glykol XVI zeigte Maxima bei 228, 240, 252.5, 266.5, 282.5 m μ ($\epsilon = 2700, 5200, 9900, 13800, 10400$) (berechnet nach eingesetztem Epoxyd). Die Lösung wurde mit Petroläther überschichtet und mit 6 g Perjodsäure einige Stunden geschüttelt. Die Petrolätherphase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand destillierte i. Vak., Sdp._{0.001} 30–40° (Badtemp., Kugelrohr), Ausb. 50% d. Theorie. – Die gelbliche, rasch verharzende Flüssigkeit zeigte UV-Maxima bei 229, 237.5, 254, 269, 283.5, 299.5, 317.7 m μ ($\epsilon = 2600, 24200, 5200, 7100, 8700, 10200, 9600$) (in Petroläther). IR-Spektrum: C–C 2220, 2150; C=O 1695, 1670; –HC=CH– 1627, 950 cm⁻¹.

Decen-(2)-diin-(4.6)-ol-(8) (XVIII): 700 mg XVII in absol. Äther tropfte man zu der entsprechenden Menge Äthylmagnesiumbromid. Nach 10 Min. versetzte man mit Ammoniumchlorid-Lösung und isolierte mit Äther. Das Reaktionsprodukt wurde in Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert. Mit Benzol ließ sich der Alkohol XVIII eluieren, er wurde zur weiteren Reinigung im Kugelrohr destilliert, Sdp._{0.005} 110° (Badtemp.). Ausb. 400 mg (50% d. Th.). $\lambda_{\text{max}} = 228.5, 240, 252, 266.5, 282.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2800, 5300, 10300, 14800, 11400$). IR-Spektrum: OH 3360; C–C 2230, 2150; –HC=CH– 1630, 950 cm⁻¹.

Hexadiin-(2.4)-dial-(1.6) (IV): 1 g Di-epoxyd X, in 10 ccm Dioxan gelöst, kochte man mit 5 ccm 50-proz. Ameisensäure unter Zusatz von 1% Schwefelsäure 3 Tage unter Rückfluß. Mit Äther ließen sich dunkle Nebenprodukte abtrennen. Nach dem Überschichten mit Äther versetzte man mit Perjodsäure und schüttelte 1 Stunde. Die Ätherschicht versetzte man mit 10 g Aluminiumoxyd, wobei dunkle Nebenprodukte adsorbiert wurden. Im UV-Spektrum waren Maxima bei 241, 255.5, 269.5, 285 m μ zu sehen, aus den Extinktionen berechnet sich eine Ausbeute von 34% d. Th. an IV, wenn man die Werte der Diacetylen-dicarbonensäure III zugrunde legt. Beim vorsichtigen Abdampfen des Äthers trat auch hier Verharzung ein. Mit einer phosphorsäuren Lösung von Dinitrophenylhydrazin erhielt man eine braunrote Fällung. Das äußerst schwer lösliche Produkt kochte man mehrfach mit Alkohol aus, Schmp. 215–220° (Zers.). $\lambda_{\text{max}} = 382, 425 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 35200, 37500$) in Chloroform, berechnet auf das Bis-dinitrophenylhydrazon von IV.

Di-epoxyd von XIII (XV): 1.8-Dimethoxy-octadien-(1.7)-diin-(3.5) (XIII)¹³⁾ wurde i. Vak. destilliert, es zeigte Maxima bei 224, 252, 260, 289, 306, 324 m μ ($\epsilon = 22300, 24000, 21300, 14600, 17000, 13000$). 2 g XIII wurden, in Äther gelöst, mit einer äther. Phthalmonopersäure-Lösung (3 Moll.) umgesetzt, dabei geriet der Äther ins Sieden. Nach 15 Min. waren die Maxima des Ausgangsmaterials verschwunden. Das Di-epoxyd ließ sich nicht destillieren und konnte nicht analysenrein gewonnen werden.

¹³⁾ Hrn. Dr. W. Franke, Chemische Werke Hüls, danken wir für die Überlassung dieser Verbindung.