

FERDINAND BOHLMANN, EBERHARD INHOFFEN und PETER HERBST

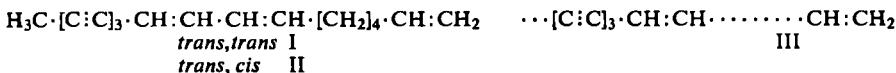
Polyacetylenverbindungen, XXII¹⁾

SYNTHESEN VON POLYIN-KOHLENWASSERSTOFFEN AUS
ARTEMISIA VULGARIS

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 21. Januar 1957)

Der unter dem Namen Centaur X₃^{2,3)} in der Literatur bekannte Kohlenwasserstoff, dessen Struktur kürzlich geklärt werden konnte⁴⁾, wird auf zwei Wegen synthetisch dargestellt. Neben der *trans*-Verbindung wurde auch das ebenfalls natürlich vorkommende *cis*-Isomere erhalten. Beide Verbindungen stimmen in allen Eigenschaften mit denen der Naturstoffe überein.

In verschiedenen Vertretern der Familie der Korbblütler finden sich Polyine mit dem typischen UV-Spektrum eines Triin-diens. Kürzlich konnte die Struktur eines derartigen Polyins aufgeklärt werden⁴⁾, das sowohl aus *Artemisia vulgaris*, dem gewöhnlichen Beifuß²⁾, als auch aus der Kornblume, *Centaurea cyanus*³⁾, isoliert werden konnte. Neben der „*all*“-*trans*-Verbindung (I) findet man stets eine kleine Menge einer Mono-*cis*-Verbindung (II) sowie einen Triin-en-Kohlenwasserstoff (III)⁴⁾.



Während die Struktur I praktisch sichergestellt war⁴⁾, konnte die Lage der *cis*-Bindung in II noch nicht angegeben werden. Eine endgültige Klärung und Sicherung der Strukturen sollte daher die Synthese bringen.

Grundsätzlich kamen für die Darstellung eines derartigen C₁₇-Kohlenwasserstoffs zwei Methoden in Betracht: Die oxydative gemischte Dimerisierung von Methyl-diacylen mit der entsprechenden C₁₂-Acetylenverbindung oder die Kondensation eines C₁₀-Triin-en-aldehyds mit einer geeigneten C₇-Kette. Der erste Weg müßte naturgemäß ein Gemisch von 3 Kohlenwasserstoffen liefern, das wahrscheinlich nicht ganz leicht zu trennen ist. Als Ausgangsmaterial wird ein C₁₂-Kohlenwasserstoff XI benötigt; die Synthese gelingt auf nachstehendem Wege.

Die Mono-Grignard-Verbindung des Octa-diins-(1.7)⁵⁾ (IV) gibt mit Orthoameisen-säureester glatt das Acetal V, das nach partieller Hydrierung mit Lindlar-Katalysator⁶⁾ über das Acetal VI zum Aldehyd VII führt. Diese Verbindung ließ sich durch ein Dinitrophenylhydrazon sowie durch UV- und IR-Spektrum eindeutig charakteri-

1) XXI. Mitteil.: F. BOHLMANN und J. POLITT, Chem. Ber. 90, 130 [1957].

2) K. STAVHOLT und N. A. SØRENSEN, Acta chem. scand. 4, 1569 [1950].

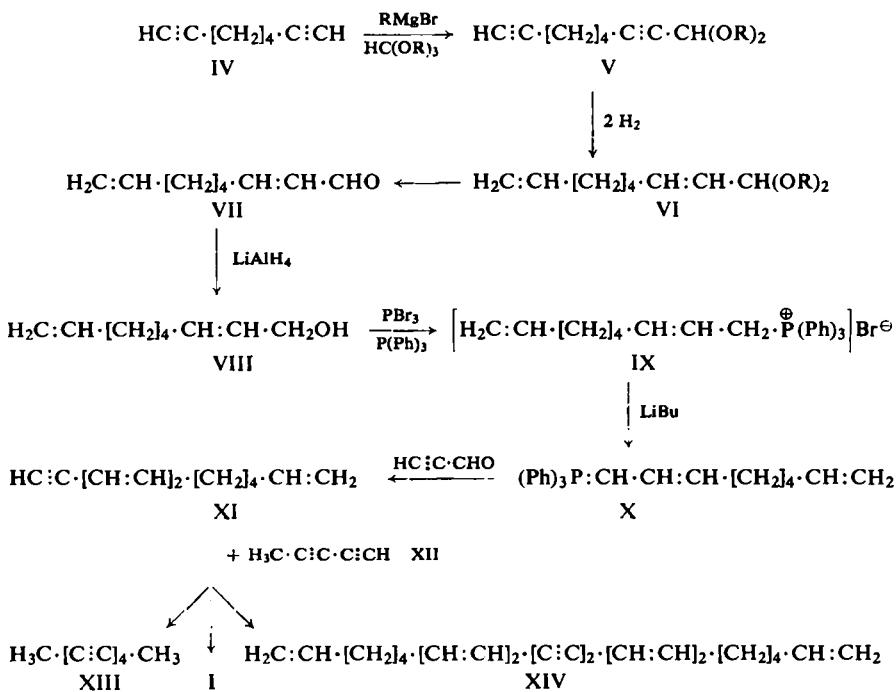
3) N. LÖFGREN, Acta chem. scand. 3, 82 [1949]; B. HELLSTRÖM und N. LÖFGREN, ebenda 6, 1024 [1952].

4) F. BOHLMANN, E. INHOFFEN und P. HERBST, Chem. Ber. 90, 124 [1957].

5) H. BADER, L. C. CROSS, SIR I. HEILBRON und E. R. H. JONES, J. chem. Soc. [London] 1949, 619.

6) H. LINDLAR, Helv. chim. Acta 35, 446 [1952].

sieren. Nach Reduktion mit Lithiumalanat erhält man einen Alkohol, der mit Phosphortribromid ein Bromid liefert, das mit Triphenylphosphin das Phosphoniumsalz IX ergibt. Zur Umwandlung dieses Salzes nach WITTIG⁷⁾ in die C₁₂-Verbindung überführt man das Phosphoniumsalz zunächst in das Ylen X, das dann mit Propargylaldehyd in guter Ausbeute die Acetylenverbindung XI liefert. Die Verbindung gibt ein Silbersalz und zeigt das für In-diene charakteristische UV- und IR-Spektrum. Das IR-Spektrum deutet allerdings darauf hin, daß bei der Wittig-Reaktion teilweise auch die *cis*-Doppelbindung entstanden ist, was bei dieser Reaktion schon wiederholt beobachtet wurde^{7,8)}.



Zur oxydativen Verknüpfung von XI mit Methyldiacetylen wird das modifizierte Verfahren von G. EGLINTON und A. GALBRAIGHT^{1,9)} angewandt. Man gibt die in Methanol gelöste Acetylenverbindung zu einer Lösung von Kupferacetat in Pyridin/Wasser, wobei für eine möglichst homogene Lösung zu sorgen ist. In guter Ausbeute wird so das Gemisch der Kohlenwasserstoffe I, XIII und XIV erhalten, das allerdings zusätzlich auch noch die *cis*-Isomeren von I und XIV enthält. Die chromatographische Trennung gestaltet sich daher sehr schwierig, und eine völlige Reindarstellung von I gelingt nicht. Nach dreimaligem Feinchromatographieren erhält man eine Fraktion von I, die nach dem IR- und UV-Spektrum noch ca. 10 % XIV und etwas *cis*-I enthält. Die Umsetzung mit Maleinsäure-anhydrid ergibt jedoch glatt das gut kristallisierende

7) G. WITTIG und V. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. 87, 1318 [1954].

8) F. BOHLMANN und Mitarbb., Chem. Ber. 88, 1330, 1347, 1755 [1955].

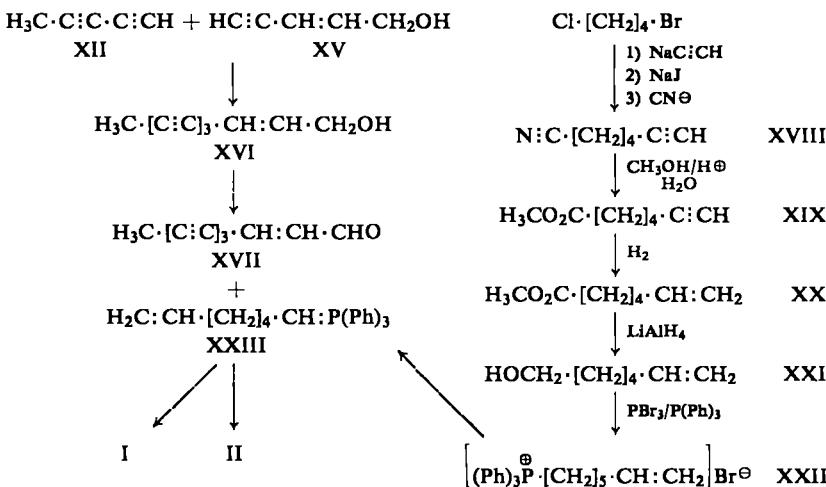
9) Chem. and Ind. 1956, 738.

Addukt von I, das mit dem des Naturstoffes keine Depression des Schmelzpunktes zeigt; auch die UV- und IR-Spektren sind identisch.

Da offenbar die chromatographische Trennung dieses komplizierten Gemisches nicht restlos gelingt, wurde versucht, die oxydative Dimerisierung so zu lenken, daß möglichst nur XIII und I entstehen. Zu diesem Zwecke wird ein Überschuß an XII angewandt, um so eine Umsetzung von XI mit sich selbst möglichst zurückzudrängen. Zusätzlich arbeitet man inhomogen, was durch eine geringere Methanol-Menge leicht zu erreichen ist. Auf diese Weise löst sich das Methyldiacetylen noch vollständig in der Kupferacetat-Lösung, während XI weitgehend ungelöst bleibt; auch dadurch müßte die gewünschte Reaktion begünstigt werden. In der Tat ergibt die Umsetzung dann praktisch nur I und XIII und kein XIV. Die Ausbeute an I ist jedoch sehr gering. IR- und UV-Spektrum des chromatographisch gereinigten Produktes waren praktisch identisch mit denen des Naturstoffes; lediglich eine ganz kleine Menge von XI war noch in der Substanz als Verunreinigung enthalten. Eine Reindarstellung der *cis*-Verbindung gelang jedoch nicht.

Der zweite Syntheseweg schien daher im großen und ganzen für den vorliegenden Fall geeigneter zu sein. Zur Darstellung des C₁₀-Aldehyds XVII wird Methyldiacetylen mit Pentinenol XV umgesetzt und der erhaltene Alkohol XVI mit Mangandioxyd zum Aldehyd XVII oxydiert. Der kristalline Aldehyd zeigt das zu erwartende UV-Spektrum.

Die C₇-Kette wird über den Acetylenester **XIX** nach dem untenstehenden Formelschema dargestellt:



Die Bildung des Phosphoniumsalzes XXII geht ziemlich langsam, die Komponenten mußten 48 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt werden. Die Umsetzung des mit Lithiumbutyl erhaltenen Ylens XXIII mit dem Aldehyd XVII gibt in guter Ausbeute das *cis-trans*-Isomeren-Gemisch von I und II. Die chromatographische Trennung führt zur Reindarstellung der beiden Isomeren. Die *cis*-Verbindung II entsteht in etwa doppelt so großer Menge wie das „*all*“-*trans*-Isomere (I). Das IR-Spektrum ist

praktisch identisch mit dem des Naturstoffes (vgl. Abbild. 1). Auch das UV-Spektrum, das um etwa $1 \text{ m}\mu$ längerwellige Maxima zeigt als I, ist mit dem des Naturstoffes identisch. Der Schmp. der gut kristallisierenden *cis*-Verbindung liegt bei -12° . Die *trans*-Verbindung schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 17.5° und zeigte das gleiche IR- und UV-Spektrum wie der Naturstoff (Abbildung 1 und 2).

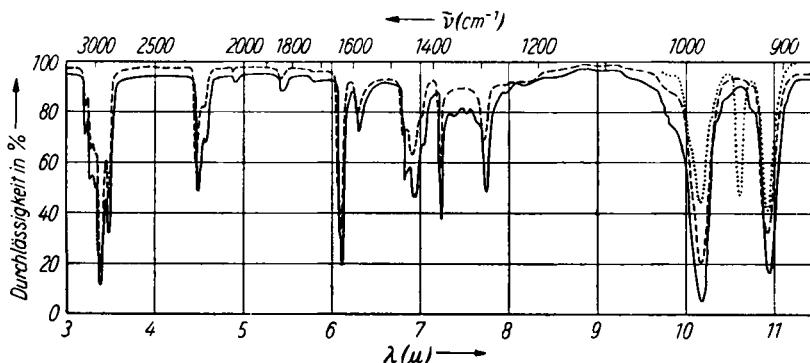


Abbildung 1. IR-Spektren von I (----), II (.....) und „Centaur X₃“ (—) in Tetrachlorkohlenstoff

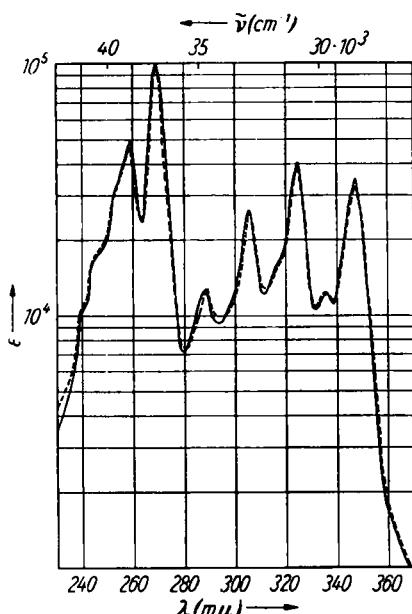


Abbildung 2.
UV-Spektren von I (----)
und „Centaur X₃“ aus *Artemisia*
vulgaris (—) in Äther

Auch das Maleinsäure-anhydrid-Addukt war mit dem des Naturstoffes identisch, was durch Misch-Schmelzpunkt und Vergleich der IR-Spektren bewiesen wurde. Somit sind die Strukturen der Kohlenwasserstoffe I und II aus *Artemisia vulgaris* bzw. *Centaurea cyanus* endgültig sichergestellt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

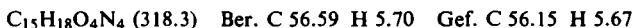
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren sind im Unicam-Spektrophotometer und die IR-Spektren im Leitz-Gerät gemessen. Die Analysen führte Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach, aus.

1.1-Diäthoxy-nona-diin-(2.8) (V): Zu 26.5 g *Octa-diin-(1.7)*⁵⁾ ließ man unter Rühren eine Lösung von *Äthylmagnesiumbromid* (aus 6.9 g Magnesium) zutropfen und erwärme bis zum Ende der Äthanentwicklung auf 40°. Dann gab man 30 g *Orthoameisensäure-äthylester* in 50 ccm Äther hinzu und kochte 6 Stdn. Nach dem Zersetzen mit Ammoniumchloridlösung wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand destillierte man i. Vak.: 1. Frakt.: Sdp._{0,3} 38–40° (Octa-diin), 2. Frakt. Sdp._{0,3} 97–100° = 17 g *V*, das mit Dinitrophenylhydrazin ein bei 70° schmelzendes Hydrazon liefert; $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 27200$) (in Methanol). In einer dritten Fraktion, Sdp._{0,3} 150–160°, fand sich das Bis-diäthylacetal, das als Bis-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 198° charakterisiert wurde.

Nona-dien-(2.8)-al-(1) (VII): 33.4 g des *Acetals V* wurden in 150 ccm Methanol mit 10 g Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 2 Moll. *Wasserstoff* hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels destillierte man i. Vak.: Sdp._{0,3} 77°; Ausb. 26 g *VI* (76.5% d. Th.).

Das *Acetal VI* (26 g) kochte man 3½ Stdn. mit 250 ccm 10-proz. Oxalsäurelösung, nahm dann in Äther auf und trocknete die neutral gewaschene Lösung mit Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destillierte man i. Vak.: Sdp._{0,2} 90° (Badtemperatur, Kugelrohr); Ausb. 14.75 g (87% d. Th.). $\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 20000$) (in Methanol). IR-Spektrum: –CHO 2750, 1690; –CH=CH₂ 3000, 1630, 1420, 910; –CH=CH— 1630, 973 cm⁻¹ (Film). Mit Dinitrophenylhydrazin wurde ein bei 117° schmelzendes Hydrazon erhalten, $\lambda_{\text{max}} = 375/244 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 25400, 15000$) (in Methanol).



Nona-dien-(2.8)-yl-(1)-triphenylphosphonium-bromid (IX): 14.5 g *VII* in 100 ccm Äther gab man unter Eiskühlung tropfenweise zu 1.5 g Lithiummalanat in 50 ccm Äther, zersetzte nach 1½ Stdn. mit konz. Ammoniumchloridlösung, filtrierte den ausgefallenen Niederschlag ab und destillierte nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak.; Sdp._{0,3} 95° (Badtemperatur, Kugelrohr). Ausb. 13.75 g *VIII* (93% d. Th.). IR-Spektrum: OH 3300, 1065; –CH=CH₂ 3070, 1640, 995, 908 cm⁻¹ (Film).

13.75 g *VIII* in 100 ccm Äther und einem Tropfen Pyridin wurden unter Röhren und Eiskühlung mit 15 g Phosphortribromid versetzt. Nach ½ stdg. Röhren bei Zimmertemperatur zersetzte man mit Eis und Hydrogencarbonat und nahm in Äther auf. Die getrocknete Ätherlösung (50 ccm) versetzte man mit 30 g *Triphenylphosphin* in 200 ccm Äther. Nach mehreren Tagen war die Bildung des *Salzes IX* weitgehend beendet; Ausb. 60% d. Th.; Schmp. 173°.

Dodeca-trien-(3.5.11)-in-(1) (XI): 9.3 g des gut getrockneten *Salzes IX* suspendierte man in 200 ccm Äther und versetzte unter Röhren mit der berechneten Menge 1 n *Lithiumbutyl*. Nach 10 Min. gab man 1.2 g *Propargylaldehyd* in 5 ccm Äther hinzu, wobei die rote Farbe des Ylens restlos verschwand. Nach 1 stdg. Röhren wurde der Niederschlag abfiltriert, die Ätherlösung mit Säure und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Den Rückstand destillierte man im Kugelrohr: Sdp._{0,02} 70° (Badtemperatur); Ausb. 1.76 g (53% d. Th.). $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 31300$) (in Methanol). IR-Spektrum: –C≡CH 3265, 2095; –CH=CH₂ 3060, 1820, 910; (CH=CH)₂ 1630, 980; *cis*—CH=CH— 940 cm⁻¹ (Film).

Oxydative Dimerisierung von Methyldiacetylen und Dodeca-trien-(3.5.11)-in-(1): 1. 1.7 g *XI* und 2.25 g *XII* in 100 ccm Methanol gab man zu einer Lösung von 60 g Kupferacetat in 160 ccm Pyridin und 180 ccm Wasser; die Lösung war nicht ganz homogen. Nach 1½ Stdn. wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser und verdünnter Säure neutral gewaschen, ge-

trocknet und i. Vak. eingeengt. Das dabei ausgefallene Dimethyltetraacetylen wurde abgesaugt und das Filtrat völlig eingedampft. Der in Petroläther aufgenommene Rückstand wurde an 500g Aluminiumoxyd (Brockmann, Aktivitätsstufe I-II) chromatographiert. Die nach dem UV-Spektrum reinsten Petroläthereluate enthielten ca. 100mg *I*, das nach dem IR-Spektrum durch eine kleine Menge *XI* verunreinigt war und außerdem noch das *cis*-Isomere *II* enthielt, was durch nochmalige Chromatographie praktisch vollständig abgetrennt werden konnte.

2. 2.5g *XI* und 2.25g *XII* in 250ccm Methanol gab man zu 60g Kupferacetat in 160g Pyridin und 90ccm Wasser. Die völlig homogene Lösung wurde nach 1½ Stdn. ausgeäthert und wie oben aufgearbeitet. Nach einmaliger Chromatographie erhielt man ein öliges Produkt mit einem Gehalt von ca. 700mg *I* und *II*; trotz dreimaliger Chromatographie konnte jedoch eine restlose Trennung von dem mitentstandenen Kohlenwasserstoff *XIV* nicht erreicht werden.

Maleinsäure-anhydrid-Addukt von I: 100mg des durch dreimalige Chromatographie weitgehend gereinigten Produktes erwärme man in 20ccm Benzol mit 2g *Maleinsäure-anhydrid* 4 Stdn. im Rohr auf 95°. Nach Abtrennung des überschüss. Maleinsäure-anhydrids durch Hochvakuumdestillation wurde das erhaltene Addukt mehrfach aus Äther umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 147°. Eine Mischung mit dem Addukt aus dem natürlichen Kohlenwasserstoff gab keine Depression des Schmelzpunktes. UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 309/289.5/271 \text{ m}\mu$ (in Äther).

Deca-triin-(4.6.8)-en-(2)-ol-(I) (XVI): 2g *XII* und 10g *XV* in 100ccm Methanol gab man zu einer Lösung von 60g Kupferacetat in 160ccm Pyridin und 180ccm Wasser. Nach 15 Min. versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Die mit verd. Säure neutralgewaschene und getrocknete Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Chloroform digeriert und ungelöstes Deca-dien-dien-diol abgesaugt. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand, in Benzol/Petroläther (1:1) gelöst, an Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe III) chromatographiert. Nach Eluieren des Dimethyltetraacetylyens mit Petroläther wurde die Säule ausgestoßen und der Alkohol *XVI* mit Äther eluiert. Nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther erhielt man farblose Kristalle, Schmp. 129°; Ausb. 60% d. Th., bezogen auf Methyladiacetylen. $\lambda_{\text{max}} = 328/307/288/271.5/257/240.5/229.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 11800, 16800, 13950, 8500, 4100, 96000, 63200$) (in Methanol).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ (144.1) Ber. C 83.34 H 5.60 Gef. C 83.12 H 5.66

Deca-triin-(4.6.8)-en-(2)-al-(I) (XVII): 300mg *XVI* in 50ccm Äther schüttelte man 3 Stdn. mit 5g Mangandioxyd. Nach Abfiltrieren des Oxyds hinterließ beim Eindampfen eine gelbe Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther gelbe Nadeln vom Schmp. 96° ergab; Ausb. 160mg. $\lambda_{\text{max}} = 348.5/325/305/288/258/245.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 29100, 36500, 23200, 10500, 73000, 40700$) (in Petroläther).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}$ (142.1) Ber. C 84.52 H 4.26 Gef. C 84.54 H 4.70

1-Cyano-hexin-(5) (XVIII): 153g *1-Chlor-hexin-(5)*¹⁰ wurden mit 220g *Natriumjodid* in 500ccm Aceton unter Rückfluß 20 Stdn. gekocht. Nach Abdampfen des Acetons und Absaugen der ausgefallenen Salze kochte man 48 Stdn. mit 103g *Kaliumcyanid* in 210ccm Wasser und 300ccm Aceton. Die von der organischen abgeschiedene wäsr. Phase wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit der organ. Phase vereinigt und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers ergab bei Destillation i. Vak. 62.4g *XVIII*, Sdp.₁₀ 85°. IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{N}$ 2230; $-\text{C}=\text{CH}$ 3240, 2105 cm^{-1} (Film).

Hexin-(5)-carbonsäure-(1)-methylester (XIX): 62.4g *Nitril XVIII* in 300ccm Methanol und 30ccm Wasser wurden bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Anschließend wurde ½ Stde.

¹⁰) M. S. NEWMAN und J. H. WOTZ, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1294 [1948].

auf dem Wasserbad erwärmt, 750 ccm Wasser zugesetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert, 58 g *XIX*, Sdp.₁₁ 80°. IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3240, 2100; $-\text{COOR}$ 1722 cm⁻¹ (Film).

Hexen-(5)-carbonsäure-(1)-methylester (XX): 58 g *Methylester XIX* nahmen in 300 ccm Methanol mit 25 g Lindlar-Katalysator⁶⁾ 9.6 l Wasserstoff auf. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Methanols wurden aus dem Rückstand durch Destillation i. Vak. 44 g *Methylester XX* gewonnen; Sdp.₁₁ 70°. IR-Spektrum: $-\text{COOR}$ 1723; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3050, 1630, 1417, 990, 910 cm⁻¹ (Film).

Hepten-(6)-ol-(1) (XXI): Die Lösung von 44 g *Methylester XX* in 100 ccm absol. Äther ließ man unter Rühren zu 13 g Lithiumaluminumhydrid in 300 ccm Äther zutropfen, zerstörte nach 1 Stde. mit gesättigter Ammoniumchloridlösung, saugte ab, trocknete mit Natriumsulfat und dampfte die Ätherlösung ein. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert; Sdp.₁₂ 76°; Ausb. 23 g. IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3300, 1050; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3050, 1815, 1630, 1415, 990, 907 cm⁻¹ (Film).

1-Brom-hepten-(6): Unter Eiskühlung ließ man zu 21 g *Heptenol XXI* in 100 ccm Äther und einem Tropfen Pyridin 7.2 ccm Phosphortribromid zutropfen und erwärmt nach 30 Min. langem Rühren bei 0° 30 Min. auf dem Wasserbade. Die abgekühlte Mischung wurde auf eine Natriumhydrogencarbonat-Eis-Mischung gegossen und das Bromid in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet, woraufhin der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert wurde; Sdp.₁₀ 64°. IR-Spektrum: $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3050, 1820, 1630, 1415, 990, 912 cm⁻¹ (Film).

[Hepten-(6)-yl-(1)]-triphenyl-phosphoniumbromid (XXII): 5 g *1-Brom-hepten-(6)* wurden mit einer Lösung von 10 g *Triphenylphosphin* in 100 ccm absol. Äther im Bombenrohr 48 Stdn. auf 100° erhitzt. Durch Absaugen und Waschen mit Äther konnte das Salz sofort rein erhalten werden; Schmp. 167°; Ausb. 7 g.

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{BrP}$ (439.4) Ber. C 68.33 H 6.43 Gef. C 69.15 H 6.43

Heptadeca-trien-(8.10.16)-triin-(2.4.6) (I, II): 1.3 g des sorgfältig getrockneten und fein gepulverten *Phosphoniumsalzes XXII* wurden in 30 ccm absol. Äther suspendiert und unter Rühren mit der äquivalenten Menge *Lithiumbutyl* in Äther umgesetzt. Nach 1 Stde. wurden 0.34 g *Aldehyd XVII*, gelöst in 30 ccm absol. Äther, zugesetzt; man kochte 2 Stdn. und filtrierte das ausgefallene Phosphinoxyd-Salzgemisch anschließend ab. Die Ätherlösung wurde mit verd. Säure gewaschen, der Äther i. Vak. abgezogen und der Rückstand, in tiefstiedendem Petroläther gelöst, an Aluminiumoxyd chromatographiert. Bei Zusatz von 1% Äther konnten 230 mg *cis-Verbindung II* als erstes Eluat erhalten werden. Nach Umkristallisieren aus Petroläther bei -40° schmolz die Verbindung bei -12°. $\lambda_{\text{max}} = 348.5/337.5/326/306.5/289.5/270.5/260$ m μ (in Äther); IR-Spektrum s. Abbild. 1.

Mit dem gleichen Petroläther-Äthergemisch folgten 95 mg *trans-Verbindung I*, die, unter denselben Bedingungen zweimal umkristallisiert, bei 17.5° schmolz; UV-Spektrum s. Abbild. 2; IR-Spektrum s. Abbild. 1.

Maleinsäure-anhydrid im Überschuss, gelöst in absol. Benzol, ergab im Bombenrohr bei 100° nach 2 Stdn. mit der *trans-Verbindung I* ein Addukt. Die Isolierung erfolgte durch Waschen mit Petroläther, Absublimieren des Maleinsäure-anhydrid-Überschusses i. Hochvak. und Filtration der Ätherlösung über aktives Kieselgel. Nach dem Umkristallisieren aus Äther schmolz das Addukt bei 147°, wobei mit dem Addukt des Naturstoffes keine Schmelzpunktsdepression eintrat. $\lambda_{\text{max}} = 309/290/269/213/204.5$ m μ (in Äther).