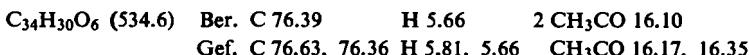
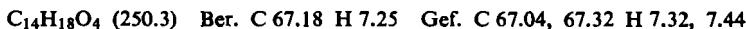


Beim Kochen mit Acetanhydrid gewinnt man eine *Diacetylverbindung* vom Schmp. 233° (aus Essigester).



*Addition an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester:* Bei der Anlagerung von *Ocimen* (I) an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester in benzol. Lösung tritt bereits nach kurzem Erwärmen eine Reaktion ein, die das Gemisch eine Weile im Sieden hält. Nach dem Abklingen der Hauptreaktion erhitzt man den Ansatz noch 3—4 Stdn. zum Sieden, destilliert das Benzol ab und verseift das Additionsprodukt nach der Destillation i. Hochvak. mit methanol. Kalilauge. Schmp. 219—220° (aus viel Essigester).



Die Dehydrierung mit Schwefel und anschließende Oxydation mit Salpetersäure im Rohr führt, wie zu erwarten, zu *Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)* (VI).

HORST BAGANZ und EBERHARD BUSSE

Di- $\alpha$ -halogenäther, III<sup>1)</sup>

### Synthese von Polyen-in-äthern

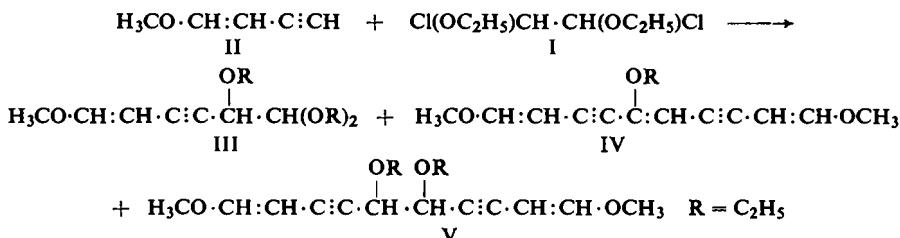
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 28. Dezember 1959)

1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan setzt sich mit dem Lithiumsalz des 1-Methoxybuten-(1)-ins-(3) zu Polyen-in-äthern um.

Die Umsetzung der Di- $\alpha$ -halogenäther mit Acetylenverbindungen eröffnet die Möglichkeit zur Darstellung von Polyen-in-äthern. Zum Studium dieser Reaktion wurde 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan (I) mit 1-Methoxy-buten-(1)-ins-(3) (II) umgesetzt.

Aus II gewinnt man mit LiNH<sub>2</sub> in Dioxan<sup>2)</sup> das Lithiumsalz. Da aber II sehr wärmeempfindlich ist, darf die Reaktion bei höchstens 80° durchgeführt werden, um Verharzungen weitgehendst zu vermeiden. Die Umsetzung des Lithiumsalzes mit I

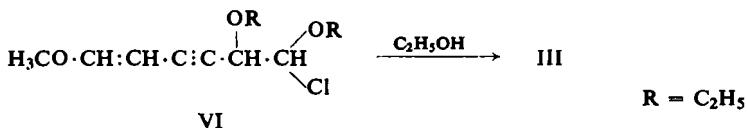


verläuft stark exotherm. Die günstigste Reaktionstemperatur liegt zwischen 45 und 50°. Durch wiederholte Destillation i. Vak. wurden aus dem Reaktionsgemisch 1-Methoxy-5.6.6-triäthoxy-hexen-(1)-ins-(3) (III) und die Polyen-ine IV sowie V erhalten.

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. 92, 3170 [1959].

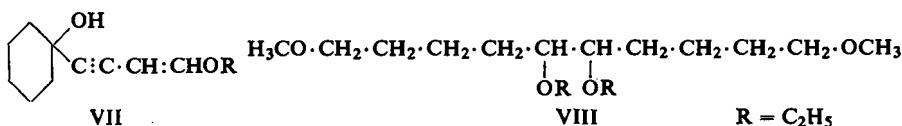
<sup>2)</sup> K. D. REPENNING, Dissertat. Univ. Hamburg 1958.

V entsteht wie erwartet als Hauptprodukt. Offenbar zeigt aber diese Verbindung unter den angewandten Reaktionsbedingungen große Tendenz, 1 Mol. Alkohol abzuspalten zu dem durchgehend konjugierten System IV. Der abgespaltene Alkohol reagiert nun mit dem in erster Reaktionsphase noch vorhandenen  $\alpha$ -Halogenäther VI unter Acetalbildung.



Während III und V analysenrein erhältlich waren, gelang eine entsprechende Reinigung von IV nicht, da die Verbindung äußerst unbeständig ist und bei der Destillation leicht verharzt.

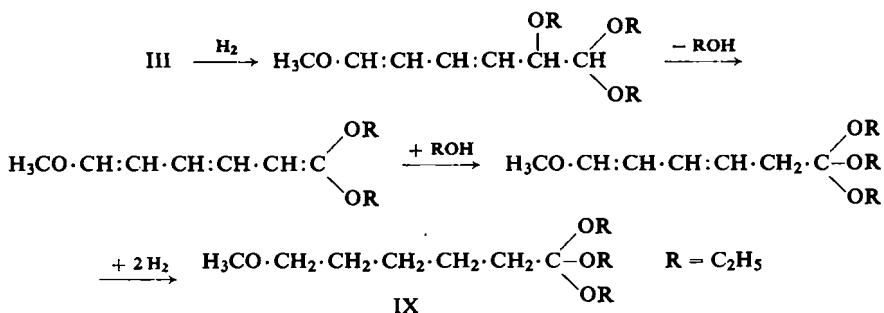
Die Konstitution der Verbindung IV, die einen hohen Brechungsindex ( $n_D^{25} > 1.59$ ) besitzt, konnte aber an Hand des IR- und UV-Spektrums wahrscheinlich gemacht werden. Das IR-Spektrum ist mit den Spektren von III und V praktisch identisch, dagegen weist IV erwartungsgemäß ein völlig anderes UV-Spektrum auf ( $\lambda_{\max}$  247, 258, 285, 302 und 320 m $\mu$ ). Die Verbindungen III bzw. V absorbieren dagegen sehr ähnlich mit jeweils nur einem Maximum bei 238 bzw. 242 m $\mu$ , jedoch deutlich verschiedenen Extinktionskoeffizienten (13000 bzw. 30000). Die Lage der Banden steht mit der Beobachtung von F. BOHLMANN<sup>3)</sup> in gutem Einklang, der für das En-in-System im Carbinol VII als Maximum 241 m $\mu$  angibt.



Durch Perhydrierung wurde aus V 1,10-Dimethoxy-5,6-diäthoxy-decan (VIII) erhalten.

Bei der Perhydrierung von III entsteht dagegen  $\epsilon$ -Methoxy-orthocapronsäure-triäthylester (IX).

Zur Bildung von IX muß bei der Perhydrierung durch intermediäre Abspaltung von Alkohol die Stufe eines Ketenacetals durchlaufen werden, aus dem sich in be-



<sup>3)</sup> Chem. Ber. 84, 545 [1951].

kannter Reaktion<sup>4)</sup> durch erneute Alkoholanlagerung eine Orthoestergruppierung bildet.

Nach Hydrolyse des Orthoesters IX mit 10-proz. Schwefelsäure wird ein aliphatischer Carbonsäureester mit charakteristischem IR-Spektrum (CO 1735/cm) erhalten.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN-CHARLOTTENBURG sei an dieser Stelle für die Förderung der Arbeit bestens gedankt. Ferner gilt unser Dank den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS AG für die Überlassung von Chemikalien.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Reaktion von 1-Methoxy-but-en-(1)-in-(3)-lithium mit 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxy-äthan:* In einem mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehenen 2-l-Dreihalskolben werden nach Entfernen der Luft durch getrockneten Stickstoff 23 g (1 Mol) Lithiumamid mit 100 g (1.2 Mol) 1-Methoxy-but-en-(1)-in-(3) (II) und 100 ccm wasserfreiem Dioxan übergossen und gut durchmischt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 60° (Wasserbad) erwärmt, wobei lebhafte NH<sub>3</sub>-Entwicklung einsetzt. Nach deren Beendigung füllt man in Abständen von 20 Min. 3 mal je 100 ccm Dioxan nach und erhöht die Reaktionstemperatur auf 80°. Nach Beendigung der erneut einsetzenden NH<sub>3</sub>-Entwicklung wird der Druck in der Apparatur auf 200 Torr gesenkt, wobei das Dioxan zu sieden beginnt und gelöstes NH<sub>3</sub> entfernt wird. Anschließend lässt man unter Stickstoff bei 50° eine Lösung von 79 g (0.42 Mol) 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxy-äthan (I) in 100 ccm Dioxan langsam zutropfen, röhrt sodann noch 1 Stde. weiter und destilliert bei 200 Torr die Hauptmenge des Dioxans ab. Nach dem Erkalten wird die Reaktionslösung mit 250 ccm Äther durchmischt und dann diese Lösung unter kräftigem Rühren in 2 l Äther gegossen. Durch Filtration werden die Harze entfernt und das Filtrat mit festem KOH behandelt. Die Reaktionsprodukte sind äußerst säureempfindlich, gegen Alkalien aber weitgehend beständig. Anschließend wird der Äther unter Normaldruck und das restliche Dioxan sowie die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen i. Vak. (bis 100'/11 Torr) abdestilliert. Bei der anschließenden Destillation werden zunächst zwei Fraktionen mit Siedeintervall<sub>0,4</sub> 100–145° und 145–180° erhalten.

Aus der 1. Frakt. wurden durch zweimalige Rektifikation 12 g (11.7% d. Th.) hellgelbes 1-Methoxy-5,6,6-triäthoxy-hexen-(1)-in-(3) (III) erhalten. Sdp.<sub>0,4</sub> 115–117°;  $d_4^{25}$  0.996;  $n_D^{25}$  1.4805;  $\lambda_{\max}^{238}$  m $\mu$  ( $\epsilon = 13000$ ).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (242.3) Ber. C 64.43 H 9.15 Gef. C 64.72 H 8.97

Durch Feinfaktionierung der 2. Frakt. bei 0.4 Torr unter Stickstoff wurde in geringer Menge 1,10-Dimethoxy-5-äthoxy-decatrien-(1,5,9)-diin-(3,7) (IV) erhalten. Sdp.<sub>0,15</sub> 150 bis 153°;  $n_D^{25}$  1.59;  $\lambda_{\max}^{247, 285, 302}$  und 320 m $\mu$  (da keine analysenreine Verbindung vorlag, wurde auf ein quantitat. UV-Spektrum verzichtet).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (232.3) Ber. C 72.39 H 6.95 Gef. C 70.12 H 7.09

Die sich anschließende hochsiedende Fraktion bestand aus 1,10-Dimethoxy-5,6-diäthoxy-decadien-(1,9)-diin-(3,7) (V). Ausb. 28 g (23.8% d. Th.). Sdp.<sub>0,2</sub> 170–170.5°;  $d_4^{25}$  1.224;  $n_D^{25}$  1.5258;  $\lambda_{\max}^{242}$  m $\mu$  ( $\epsilon = 30000$ ).

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (278.4) Ber. C 69.04 H 7.97 Gef. C 69.26 H 7.85

<sup>4)</sup> S. M. McELVAIN und M. J. CURRY, J. Amer. chem. Soc. 70, 3781 [1948].

*1-Methoxy-6,6,6-triäthoxy-hexan (IX):* 0.5 g frisch dest. III wurden mit 0.8 g PtO<sub>2</sub> in 100 ccm absol. Äthanol hydriert, wobei man die Temperatur unterhalb von 20° hielt. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Entfernen des Lösungsmittels wurden 3.92 g (76.5% d. Th.) IX erhalten. Sdp.<sub>0,3</sub> 92.5–94.5°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.4220.

C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (248.4) Ber. C 62.87 H 11.37 Gef. C 62.75 H 11.24

*1,10-Dimethoxy-5,6-diäthoxy-decan (VIII):* 5.2 g frisch dest. V wurden mit 0.9 g PtO<sub>2</sub> in 100 ccm Äthanol hydriert. Nach Aufarbeitung, wie vorstehend angegeben, wurden 4.7 g (86.8% d. Th.) VIII erhalten. Sdp.<sub>0,25</sub> 128.5–129°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.4339.

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (290.4) Ber. C 66.12 H 11.70 Gef. C 66.05 H 11.50

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTIAN ARNDT,  
HANS BORNOWSKI und PETER HERBST

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

### Die Polyine aus *Aethusa cynapium* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg  
(Eingegangen am 28. Dezember 1959)

Die Untersuchung der Inhaltsstoffe von *Aethusa cynapium* L. — der Hundspetersilie — hat 3 neue Polyine, das Aethusin (I), den sekundären Alkohol Aethusanol A (IV) und den primären Alkohol Aethusanol B (VII) ergeben. Die Konstitution der Verbindungen wird durch Abbau und ihre spektralen Daten geklärt sowie durch Synthese gesichert.

Während in der Familie der Compositen bereits zahlreiche Pflanzen bekannt sind, die die verschiedensten Polyine enthalten<sup>2)</sup>, sind andere Familien bisher wenig untersucht. Lediglich bei den Umbelliferae sind zwei Arten, *Cicuta virosa* L. und *Oenanthe crocata* L., bekannt, die Polyine enthalten. Hier haben wir die außerordentlich stark toxischen Verbindungen dieser Schierlingsarten, das Cicutoxin<sup>3)</sup> und das Oenanthon-toxin<sup>3)</sup>, mit einem Diin-trien bzw. einem En-diin-dien-Chromophor. Zum gleichen Tribus wie die oben genannten Pflanzen gehören eine Anzahl sehr bekannter Pflanzen, die wir auf ihren Polyingehalt untersucht haben. Nur eine weitere Cicuta-Art, *C. victorianii*, enthält offenbar die gleichen Polyine wie *C. virosa*. Alle anderen untersuchten Pflanzen enthalten keine Polyine, bis auf die ebenfalls giftige Hundspetersilie, *Aethusa cynapium* L. Diese Pflanze, die eng mit denen der Gattung *Oenanthe* L. verwandt ist, enthält ebenfalls mehrere sehr ähnliche Polyine sowohl in den Wurzeln als auch in den oberirdischen Teilen.

<sup>1)</sup> XXV. Mitteil.: F. BOHLMANN und P. HERBST, Chem. Ber. **92**, 1319 [1959].

<sup>2)</sup> F. BOHLMANN und H. J. MANNHARDT, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **XIV**, 1 [1957].