

$\lambda_{\max} = 400, 370, 349, 343, 305, 293 \text{ m}\mu (\epsilon = 56000, 58500, 46700, 47300, 29000, 30500)$ .

Mit Petroläther/Äther (4:1) wurde das *Acetat XVI* eluiert, Ausb. 1 g, farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 82.5°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 332, 315, (301), 251, 240 \text{ m}\mu (\epsilon = 61300, 58700, 34200, 21100, 11500)$ . IR-Spektrum:  $-C \equiv C-$  2220, 2130;  $-OAc$  1740, 1225;  $-[CH=CH]_3-$  1640, 1610, 990;  $CH_2$ -Deform. 1460, 1450, 1433, 1418/cm.

$C_{15}H_{16}O_2$  (228.3) Ber. C 78.90 H 7.06 Gef. C 78.99 H 7.47

Eine Probe des Acetats XVI wurde mit methanol. Kalilauge verseift. Nach Chromatographie und Kristallisation aus Äther/Petroläther erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 90–91°.

Mit Äther wurde bei der Chromatographie schließlich das *Diacetat XVII* eluiert; farblose Kristalle aus Methanol/Äther, Schmp. 61.5°, Ausb. 4 g. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 252, 238, 224, 215 \text{ m}\mu (\epsilon = 220, 382, 437, 354)$ .

$C_{12}H_{14}O_4$  (222.2) Ber. C 64.86 H 6.35 Gef. C 65.08 H 6.60

— — — — —

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTIAN ARNDT und HANS BORNOWSKI

### Polyacetylenverbindungen, XXVIII<sup>1)</sup>

## Über weitere Polyine aus dem Tribus *Anthemideae* L.

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

(Eingegangen am 9. März 1960)

Bei der Untersuchung zahlreicher Arten der einzelnen Gattungen des Tribus *Anthemideae* L. wurden einige neue Polyine isoliert. *Artemisia*-Arten sowie auch einige *Chrysanthemum*- und *Cladanthus*-Arten enthalten ein optisch aktives Polyinepoxyd (VII), dessen Konstitution eindeutig gesichert wird. Dieses Epoxyd kommt gemeinsam mit zahlreichen anderen Verbindungen auch in *Tanacetum vulgare* L. vor. Einige weitere *Tanacetum*-Polyine werden ebenfalls konstitutionell geklärt.

Der Tribus *Anthemideae* L. enthält eine Reihe von Gattungen, deren Abgrenzung botanisch sehr problematisch ist. Wie schon in der vorstehenden Arbeit<sup>1)</sup> gezeigt wird, sind die Polyine, die in diesen Pflanzen vorkommen, zumindest mit als Hilfsmittel zur Klassifizierung brauchbar. Zwei Gattungen, *Artemisia* L. und *Chrysanthemum* L., sind botanisch besonders schwer abzugrenzen. Wir haben daher einmal eine größere Zahl uns verfügbarer Arten auf ihre Polyine untersucht. Neben zahlreichen schon bekannten Polyinen haben wir einige neue Verbindungen aufgefunden.

Eine oberflächliche Untersuchung der Gattung *Artemisia* L. zeigt sehr schnell, daß auch hier recht große Unterschiede bezüglich der Inhaltsstoffe vorliegen. Bisher war nur der gewöhnliche Beifuß – *Artemisia vulgaris* L. – untersucht worden. Die Wurzeln enthalten hier eine ganze Reihe verschiedener Polyine, drei Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> XXVII. Mitteil.: F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und P. HERBST, Chem. Ber. 93, 1931 [1960], vorstehend.

stoffe, nämlich zwei mit Triin-dien-Chromophor<sup>2)</sup> (I und II), ein Triin-en (III)<sup>2)</sup>, das Artemisiaketon (IV<sup>3,4)</sup>) sowie Dehydromatricaria-ester (V)<sup>5)</sup>:



*trans, trans* I

III

*trans, cis* II



IV



V *cis*

Wir haben bei mehreren anderen Arten die gleichen Polyine gefunden, während wiederum andere offenbar gar keine Polyine enthalten, wie z. B. die der *Artemisia absynthium* L. nahestehenden. Dagegen enthält *Artemisia pontica* L. — der römische Wermut — ein neues Polyin, das wir inzwischen auch aus anderen Beifuß-Arten, sowie aus Clandanthus- und Chrysanthemum-Arten isoliert haben.

Aus 2.5 kg Wurzeln von *Artemisia pontica* L. läßt sich mit Äther/Petroläther ein Extrakt gewinnen, der nach Chromatographie ca. 250 mg einer relativ unpolaren, kristallinen, optisch aktiven Verbindung liefert; ihr UV-Spektrum ist dem eines Triin-ens sehr ähnlich (s. Abbild. 1). Das IR-Spektrum (s. Abbild. 2) läßt zunächst

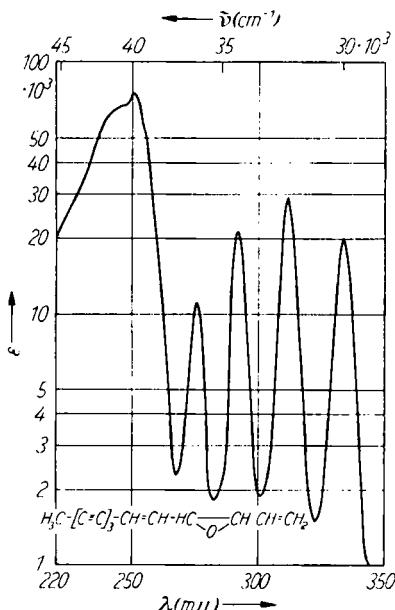


Abbildung 1.  
UV-Spektrum des  
Pontica-epoxyds (VII)  
in Äther

keine eindeutige weitere typische Bande erkennen, während die Verbrennung die Anwesenheit eines Sauerstoffatoms verrät. Die Art der Sauerstoff-Funktion ist im IR-Spektrum nicht ohne weiteres zu erkennen, so daß eine Äthergruppierung an-

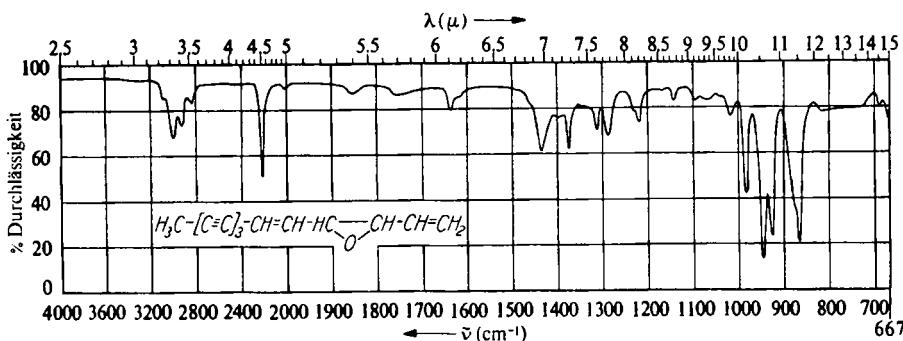
<sup>2)</sup> F. BOHLMANN, E. INHOFFEN und P. HERBST, Chem. Ber. **90**, 1661 [1957].

<sup>3)</sup> K. STAVHOLT und N. A. SØRENSEN, Acta chem. scand. **4**, 1567 [1950].

<sup>4)</sup> F. BOHLMANN, H. MANNHARDT und H. VIEHE, Chem. Ber. **88**, 361 [1955].

<sup>5)</sup> N. A. SØRENSEN und Mitarbb., Acta chem. scand. **4**, 850, 1567 [1950]; **8**, 26 [1954].

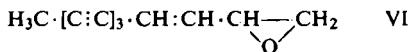
zunehmen ist. Am wahrscheinlichsten ist zunächst ein Epoxyd- oder Furanring. In der Tat läßt sich das Polyin durch saure Hydrolyse in ein Diol überführen, das glatt mit Perjodsäure spaltbar ist. Das eine Spaltstück wird durch Vergleich mit einer



Abbild. 2. IR-Spektrum des Pontica-epoxyds (VII) in Tetrachlorkohlenstoff

synthetischen Probe eindeutig als Decatrien-(4.6.8)-en-(2)-al-(1) (IX)<sup>6)</sup> identifiziert. Dieser Befund läßt sich durch Perhydrierung zu n-Decanol und gaschromatographische Identifizierung weiter erhärten.

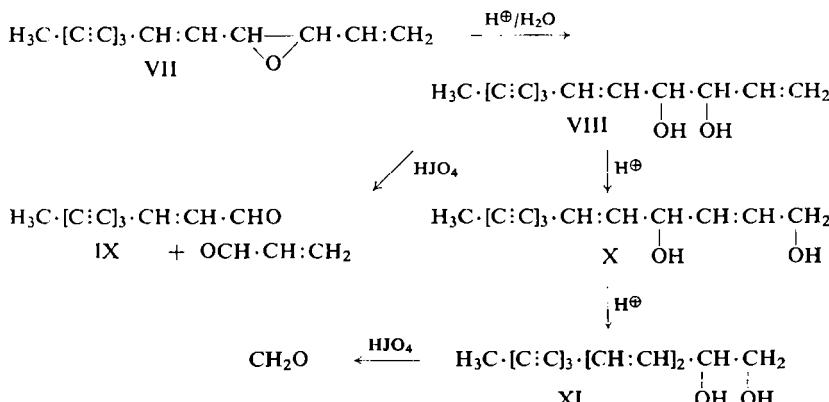
Zur Identifizierung des zweiten Spaltstückes wird die wäßrige Phase der Perjodsäurespaltung mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat ergibt mit Dinitrophenylhydrazin Formaldehyd-dinitrophenylhydrazone, wie durch Misch-Schmp. und Papierchromatogramm eindeutig gesichert werden kann. Daraus würde sich für das Polyin die Konstitution VI ergeben:



Mit dieser Annahme ist jedoch weder das Ergebnis der Verbrennung noch das IR-Spektrum (s. Abbild. 2) vereinbar. Die C,H-Werte stimmen viel besser auf eine Summenformel  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ . Eine erneute, genaue Überprüfung der Spaltung hat ergeben, daß die Hydrolyse des Epoxyds zu einem Gemisch zweier Diole führt, einem Triin-en und einem Triin-dien. Dieser Befund deutet auf eine Allylumlagerung hin und läßt vermuten, daß ein Spaltstück übersehen worden ist. Die Aufarbeitung der Perjodsäurespaltung haben wir daher wie folgt abgeändert. Die Spaltung führt man wie zuerst in Dioxan/Wasser durch, jedoch i. Vak. mit vorgesetzter Kühlfalle. Diese enthält nach beendeter Reaktion eine Lösung der flüchtigen Aldehyde. Es zeigt sich jetzt, daß neben Formaldehyd eindeutig Acrolein entstanden ist, wie durch Überführung in das Dinitrophenylhydrazone und Vergleich mit einem authentischen Präparat gezeigt werden kann. Damit dürfte dem Polyin die Konstitution VII zukommen. Die Reaktionen werden durch das nachstehende Schema veranschaulicht.

Das Diol VIII geht durch doppelte Allylumlagerung in das Diol XI über, das bei der Perjodsäurespaltung naturgemäß Formaldehyd liefert.

6) F. BOHLMANN und P. HERBST, Chem. Ber. 91, 1631 [1958].



Neben dem Polyin VII erhält man aus den schwerlöslichen Anteilen eine kristalline Verbindung, deren Struktur noch nicht geklärt ist. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Lacton mit freier alkoholischer OH-Gruppe.

Wie bereits erwähnt, ist das Polyin VII in verschiedenen anderen Arten des Tribus *Anthemideae* zu finden. Es ist das erste Polyinepoxyd, das in der Natur aufgefunden worden ist. Wir möchten es nach der Pflanze, in der es zuerst gefunden worden ist „Pontica-epoxyd“ nennen. Dieses Polyin findet sich auch im Rainfarn — *Tanacetum vulgare* L. — einer Pflanze, die mit einigen anderen mehrjährigen Arten von der übrigen Gattung *Chrysanthemum* aus botanischen Gesichtspunkten abgetrennt worden ist. Bei der Reindarstellung des Pontica-epoxyds aus *Tanacetum vulgare* L. stößt man auf größere Schwierigkeiten, da die Wurzeln des Rainfarns viele andere Polyine, meistens in sehr geringer Menge, enthalten, so daß die Auf trennung nicht ganz einfach ist. Wir haben daher eine größere Menge Rainfarnwurzeln (ca. 20 kg) extrahiert und nach mehrfacher Chromatographie schließlich 6 verschiedene Acetylenverbindungen erhalten. Die erste Verbindung kristallisiert nach erneuter Chromatographie aus Petroläther und ist identisch mit dem Pontica-epoxyd (VII). Die nächste Substanz ist ebenfalls kristallin. Die Verbrennung ergibt die Anwesenheit eines Schwefelatoms und das IR-Spektrum weist die für Thiophen charakteristischen Banden auf. Außerdem erkennt man daraus, daß eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Estergruppierung sowie schließlich eine Dreifachbindung vorliegen müssen. Es handelt sich offenbar um die auch schon von N. A. SØRENSEN und E. GUDAL<sup>7)</sup> isolierte und konstitutionell geklärte Verbindung XII:



Die nächste Fraktion enthält ein Gemisch von zwei Verbindungen, das auch nach mehrfacher Chromatographie nicht aufgetrennt werden kann. Durch Kristallisation läßt sich jedoch eine gewisse Menge des bekannten Artemisiaketons (IV) isolieren. Damit ergibt sich eine Möglichkeit, die unbekannte Verbindung zu reinigen. Durch Reduktion des Gemisches mit Lithiumaluminiumhydrid ist das aus dem Artemisia-

<sup>7)</sup> Acta chem. scand. 13, 1185 [1959]; bei den dort angegebenen niedrigen Extinktionen vermuten wir einen Druckfehler.

keton entstehende Carbinol leicht von der zweiten Komponente („319“; s. Versuchsteil) abtrennbar. Diese Substanz enthält, wie das IR-Spektrum zeigt, eine Dreifachbindung und keine Carbonylgruppe. Die Struktur ist jedoch noch nicht geklärt.

Die beiden letzten Polyine enthalten nach dem UV-Spektrum einen Triin-en- und einen Triin-dien-Chromophor (s. Abbild. 3). Das Triin-en konnte nur als Azobenzolcarbonsäureester kristallin erhalten werden. Die Gesamtmenge von knapp 10 mg hat eine Strukturaufklärung nicht möglich gemacht. Die Gaschromatographie des perhydrierten Alkohols deutet auf einen sekundären C<sub>14</sub>-Alkohol hin. Mit den beiden synthetisch dargestellten Alkoholen XIII und XIV (s. Versuchsteil) ist dieser Naturstoff nicht identisch.

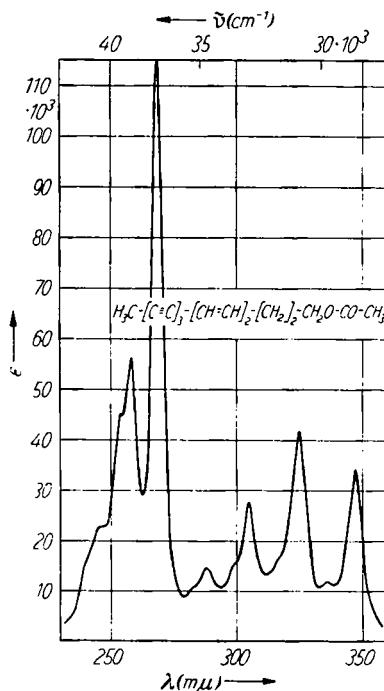
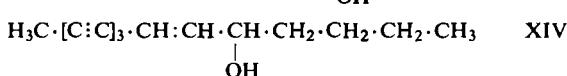
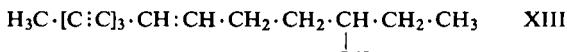


Abbildung. 3.  
UV-Spektrum  
von XVI  
in Äther

Das kristallin erhaltene Triin-dien (XVI) ist nach dem IR-Spektrum ein Ester, der bereits bei der Chromatographie z. T. zu einem Alkohol (XV) verseift wird. Dieser gibt einen gut kristallisierenden Azobenzolcarbonsäureester (XVII), der bei der Ozonisierung keinen Acetaldehyd, sondern einen Aldehyd mit stickstoffhaltigem Rest liefert. Durch Perhydrierung des Alkohols XV erhält man einen gesättigten primären Alkohol, der sich gaschromatographisch eindeutig als n-Tetradecanol identifizieren

lässt. Als wahrscheinlichste Konstitution für das Polyn ist daher die Formel XVI anzunehmen.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman Recording Spektrophotometer DK 1 und die IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman Recording Spektrophotometer Modell IR 5 gemessen. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt. Für die Chromatographien wurde saures Aluminiumoxyd (Akt.-St. II) benutzt. Die Gaschromatogramme wurden im Beckman GC 2 im Wasserstoffstrom aufgenommen. Die Analysen verdanken wir Frau Dr. FAASS. Frl. KLEINE danken wir für die geschickte Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

*Untersuchung der einzelnen Pflanzen:* Die Wurzeln der verschiedenen untersuchten Pflanzen in Mengen von ca. 5–100 g wurden mit Äther/Petroläther extrahiert und die Extrakte an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Messung der UV-Spektren war im allgemeinen bereits eine ausreichende Charakterisierung der entsprechenden Polyne. In Zweifelsfällen wurden, wenn möglich, die Polyne isoliert und durch Vergleich der IR-Spektren eindeutig bezüglich ihrer Konstitution zugeordnet. Insgesamt wurden ca. 100 Arten des Tribus *Anthemideae* untersucht.

Ein Polyn mit UV-Maxima bei 333, 311, 292, 275, 250 und einer Schulter bei 243 m $\mu$  fanden wir in:

*Artemisia pontica* L.

*A. sacrorum viridis* L.

*A. annua* L.

*A. ludoviciana* Nutt.

*Chrysanthemum serotinum* L.

*Chr. boreale* L.

*Tanacetum vulgare* L.

*Cladanthus arabicus* Cass.

*Isolierung des Pontica-epoxyds (VII) aus Artemisia pontica* L.: 2.5 kg lufttrockene Wurzeln wurden grob geschnitten und mit Petroläther/10% Äther dreimal extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels chromatographierte man den petrolätherlöslichen Anteil an 250 g Aluminiumoxyd. Petroläther/2% Äther eluierte eine Substanz, die nach erneuter Chromatographie aus Petroläther kristallisierte (Gesamtmenge nach UV-Spektrum ca. 250 mg VII), farblose Kristalle vom Schmp. 66°; UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 333.5, 311.5, 292, 275.5, 250.5, (243.5)$  m $\mu$  ( $\epsilon = 19800, 28300, 21000, 11100, 75000$  (64500)) (s. Abbild. 1). IR-Spektrum:  $-C=C- 2210; -CH=CH- 1640, 945; -CH=CH_2 985, 915/\text{cm}$  (s. Abbild. 2).  $[\alpha]_D^{25} + 201^{\circ}$  ( $c = 1.0/100$  ccm Aceton).

$C_{13}H_{10}O$  (182.2) Ber. C 85.70 H 5.54 Gef. C 85.53 H 5.57

Der petrolätherunlösliche Anteil des Extraktes gab beim Versetzen mit Äther farblose Kristalle, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äther bei 129.5° schmolzen. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 337, 292, (226), 207$  m $\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 155, 236, (416), 858$ ); in methanol. Kalilauge 345 m $\mu$ , nach dem Ansäuern erhielt man das Ausgangsmaterial zurück.

Analyse: Gef. C 70.60 H 7.81

IR-Spektrum:  $-OH 3580; >C=O 1740; -C=C- 1600, 1560/\text{cm}$ . Mit Acetanhydrid erhielt man ein *O*-Acetat, und bei der katalyt. Hydrierung mit Platin wurde ein Mol. Wasserstoff aufgenommen.

*Abbau des Polyins VII:* 70 mg VII in 10 ccm Dioxan und 5 ccm 5-proz. Schwefelsäure wurden 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, wonach das UV-Spektrum anzeigen, daß die Spaltung beendet war ( $\lambda_{\max} = (348), 329, 308, 288.5, 271 \text{ m}\mu$ ). Die erkaltete Lösung wurde unter Zusatz von 200 mg Natriumperjodat 45 Min. gerührt. Anschließend wurde ausgeäthert und der nach Verdampfen erhaltene Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Man erhielt gelbe Kristalle vom Schmp. 103–104°, die mit authent. *Decatriin-(4.6.8)-en-(2)-al-(1)*<sup>6</sup> (IX) keine Schmp.-Depression ergaben. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 349, 325, 305, 287.5, 258.5, 246.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 21800, 27600, 17400, 7300, 72800, 44800$ ). IR-Spektrum: —CHO 2810, 2705, 1680, 1115; —C≡C— 2210, 2160, 2100; *trans* —CH=CH— 1590, 950/cm.

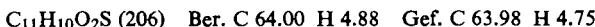
15 mg des *Aldehyds IX* wurden mit *Natriumborhydrid* reduziert und anschließend mit *Palladium/Bariumsulfat* hydriert. Der erhaltene Alkohol konnte gaschromatographisch eindeutig als *n-Decanol* identifiziert werden.

Von der währ. Phase der Perjodsäurespaltung destillierte man nach Zusatz von weiteren 10 ccm Wasser 10 ccm über und versetzte mit einer salzauren Dinitrophenylhydrazinlösung. Nach Verdampfen des mit übergegangenen Dioxans wurde der erhaltene Niederschlag aus Methanol umkristallisiert. Das Hydrazon konnte papierchromatographisch sowie durch Misch-Schmp. eindeutig als *Formaldehyd-dinitrophenylhydrazon* identifiziert werden.

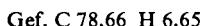
Bei einer zweiten, unter Vorschalten einer Kühlfalle i. Vak. vorgenommenen Spaltung wurde nach beendeter Reaktion das Wasser zusammen mit den flüchtigen Spaltprodukten überdestilliert. Das Destillat lieferte, mit Dinitrophenylhydrazin umgesetzt, orangefarbene Kristalle (aus Methanol), die mit authent. *Acrolein-dinitrophenylhydrazon* keine Schmelzpunktsdepression gaben. Auch die UV-Spektren waren identisch.

*Aufarbeitung der Wurzeln von Tanacetum vulgare L.:* 20 kg Wurzeln wurden grob geschnitten und mit Petroläther/Äther (10:1) extrahiert. Die Extrakte wurden im Umlaufverdampfer eingengt und anschließend i. Vak. völlig eingedampft. Der Rückstand wurde mit Petroläther (10:1) digeriert, unlösliche Anteile abfiltriert und die Lösung an 400 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther wurde eine Fraktion (ca. 100 mg) eluiert, die Maxima bei 332, 310, 290, 275 m $\mu$  aufwies. Nach erneuter Chromatographie erhielt man aus Petroläther farblose Kristalle, die bei 61° schmolzen. UV- und IR-Spektren waren mit denen des *Ponticapoxyds* (VII) völlig identisch. Auch der Misch-Schmp. war ohne Depression.

Mit Petroläther/5% Äther eluierte man eine gelbe Zone aus der nach nochmaliger Chromatographie blaßgelbe Kristalle (XII) vom Schmp. 101° (aus Petroläther) erhalten wurden. UV-Spektrum (in Hexan):  $\lambda_{\max} = 338, 236 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 26500, 8400$ ). IR-Spektrum: —C≡C— 2225; —CH=CH—COOR 1710, 1610; Thiophen 1430, 800/cm.



Beim Eluieren mit Petroläther/10% Äther erhielt man ein Substanzgemisch, das auch nach nochmaliger Chromatographie und Auf trennung in 300 Fraktionen nicht getrennt wurde, obwohl die meisten Fraktionen kristallisierten. Aus den ersten Fraktionen konnte eine geringe Menge einer Verbindung („319“) kristallin isoliert werden, die nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 82–84° schmolz. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 320.5, 310, 253.5, 240, 212 \text{ m}\mu$  ( $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 1040, 1050, 189, 450, 683$ ). IR-Spektrum: —C≡C— 2130; —C=C— 1630, 1580/cm.

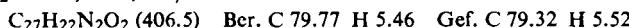


Die Hauptmenge des Gemisches konnte jedoch auch durch Kristallisation nicht getrennt werden. Erst nach längerem Aufbewahren einer Äther/Petrolätherlösung bei –20° wurden zufällig etwa 10 mg gut ausgebildete Kristalle isoliert, die nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 57° schmolzen. Die Kristalle gaben mit *Artemisiaketon* (IV) keine Schmelzpunktsdepression, ebenso waren IR- und UV-Spektren völlig identisch. Zur Abtrennung dieser Ver-

bindung (IV) wurde das gesamte Gemisch in Äther mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Nach Zersetzen mit Ammoniumchloridlösung wurde in Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Lösungsmittels an Aluminiumoxyd chromatographiert. Jetzt gelang glatt die Abtrennung des „319-Stoffes“. Nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther konnten insgesamt 1.6 g dieses Stoffes isoliert werden.

Anschließend wurde mit Äther ein Gemisch mehrerer Substanzen eluiert. Es zeigte sich, daß zwei ursprünglich vorhandene Ester teilweise bei der Chromatographie verseift werden, nur der eine Ester (XVI) konnte nach erneuter Chromatographie mit Äther/Petroläther (4:1) rein erhalten werden. Farblose Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 31.5° (30 mg). UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 348, 325, 305.5, 288, 268.5, 258 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 33300, 41000, 26300, 13500, 118000, 57000$ ) (s. Abbild. 3). IR-Spektrum:  $-\text{COOR}$  1740, 1230;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2210;  $-\text{[CH}=\text{CH}]_2-$  1630, 980/cm. An Aluminiumoxyd wurde der Ester z. T. verseift, der entstandene Alkohol schmolz bei 104° (aus Äther). UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 348, 325, 305, 288.5, 269.5, 259 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 35000, 40000, 29000, 17000, 112000, 62000$ ). IR-Spektrum:  $-\text{OH}$  3590;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2220;  $-\text{[CH}=\text{CH}]_2-$  1630, 980/cm.

*Azobenzolcarbonsäureester (XVII):* Orangefarbene Kristalle vom Schmp. 117° (aus Petroläther). UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 348, 325, 305, 288, 268.5, 258 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 49000, 67000, 48000, 26000, 114000, 59000$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2210, 2170;  $-\text{OAc}$  1725, 1260;  $-\text{[CH}=\text{CH}]_2-$  1630, 1590, 980/cm.

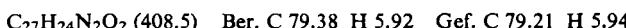


*Perhydrierung des Alkohols XV:* 10 mg XV wurden in Gegenwart von Platin hydriert. Der nach Destillation erhaltene gesättigte Alkohol konnte gaschromatographisch als *n-Tetradecanol* identifiziert werden.

*Ozonisierung des Azobenzolcarbonesters XVII:* 20 mg XVII wurden in Essigester mit 2.5 Mol Ozon umgesetzt und das erhaltene Ozonid in Dioxan/Wasser zersetzt. Der Neutralteil enthielt den Azobenzolcarbonsäureester-Teil.

Bei der chromatographischen Reinigung der durch Verseifung von rohem XVI gewonnenen Alkoholfraktion an Aluminiumoxyd wurde vor XV ein weiterer Alkohol eluiert mit Maxima bei 328, 307, 288, 270, 242 und 230 m $\mu$ . Da die Verbindung nicht rein erhalten werden konnte, wurde sie in den Azobenzolcarbonsäureester übergeführt, der nach Chromatographie an Aluminiumoxyd ca. 10 mg orangefarbene Kristalle vom Schmp. 115–119° lieferte. UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 330, 308.5, 290, 272, 243, 231 \text{ m}\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 848, 908, 568, 287, 177, 2510, 1750$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2210,  $-\text{COOR}$  1720,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  947/cm.

*Tetradecatriin-(8.10.12)-en-(6)-ol-(3) (XIII):* 100 mg Artemisiaketon (IV) wurden in Methanol mit Kaliumborhydrid reduziert. Nach Filtration über Aluminiumoxyd wurde das erhaltene Öl in den Azobenzolcarbonsäureester übergeführt, der, aus Petroläther umkristallisiert, bei 78° schmolz. UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 329, 307.5, 289, 272, 257, 242, 230.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 42000, 45000, 29000, 15000, 9000, 132000, 88000$ ).



*Tetradecatriin-(8.10.12)-en-(6)-ol-(5) (XIV):* 500 mg Decatriin-(4.6.8)-en-(2)-al-(1) wurden mit einem Überschuß von *n-Butylmagnesiumbromid* in Äther umgesetzt. Nach 5 Min. zersetzte man mit Ammoniumchloridlösung und chromatographierte den erhaltenen Alkohol an Aluminiumoxyd. Das spektralrein erhaltene ölige Carbinol XIV wurde zur Charakterisierung in den Azobenzolcarbonsäureester übergeführt, orangefarbene Kristalle vom Schmp. 67° (aus Petroläther). UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 330, 308.5, 289.5, 273, 257, 242.5, 230 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 45300, 46500, 30000, 16800, 12000, 141000, 89100$ ).

