

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTIAN ARNDT, HANS BORNOWSKI und KÄTHE-MARIE KLEINE

Polyacetylenverbindungen, XXXI¹⁾

Über Polyine aus der Familie der Umbelliferen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 19. September 1960)

*Herrn Prof. Dr., Dr. techn. h. c., Dr. phil. h. c., Dr. rer. nat. h. c. K. Freudenberg
zum 75. Geburtstag*

Aus zahlreichen Vertretern der Familie der Umbelliferen werden neue, äußerst instabile Polyinketone isoliert. Die Struktur des Falcarinons (III), des Falcarindions (XI) und des Falcarinolons (XII) wird aufgeklärt. Das Falcarinon (III) kommt auch in Vertretern anderer Familien vor.

In den letzten Jahren ist die Zahl der natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen sehr stark angestiegen, so daß jetzt etwa 100 verschiedene derartige Stoffe bekannt sind²⁾. Neben den Mikroorganismen sind es bei den höheren Pflanzen hauptsächlich die Compositen, die zur Auffindung neuer Polyine geführt haben. Bei den Umbelliferen ist die Zahl noch gering, lediglich die Inhaltsstoffe der Schierlingspflanzen *Cicuta virosa* L. und *Oenanthe crocata* L.³⁾ sowie der ebenfalls giftigen *Aethusa cynapium* L.⁴⁾ sind als Polyine erkannt worden.

Eine systematische Untersuchung weiterer Vertreter der Familie der Doldengewächse hat ergeben, daß auch in dieser Familie relativ häufig Polyine anzutreffen sind. In den meisten Fällen sind diese Verbindungen jedoch sehr instabil, so daß sie weder die klassische Methode der Wasserdampfdestillation noch die Chromatographie an Aluminiumoxyd überstehen.

Wir haben zunächst eine derartige Verbindung, die wir aus der Sichelmöhre — *Falcaria vulgaris* Bernh. — isoliert haben, in ihrer Struktur aufgeklärt. Bereits der rohe Petrolätherextrakt der Wurzeln zeigt ein charakteristisches UV-Spektrum mit Maxima bei 291, 275 und 260 m μ . Beim Versuch der Reinigung durch Chromatographie an Aluminiumoxyd tritt jedoch Zersetzung ein, gleichgültig ob man saures, alkalisches oder neutrales Adsorbens verwendet. Dagegen gelingt die Chromatographie an Kieselgel (p_H 5–6). Man erhält so eine Verbindung, die auch nach mehrfacher Chromatographie nicht kristallisiert. Das IR-Spektrum läßt die Anwesenheit einer konjugierten Ketogruppe erkennen. Weiterhin kann man aus der Intensität der $C\equiv C$ -

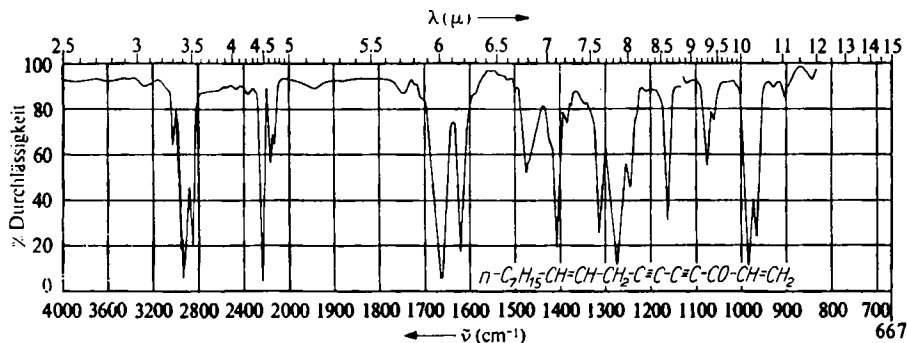
¹⁾ XXX. Mitteil.: F. BOHLMANN, P. HERBST und H. GLEINIG, Chem. Ber. **94**, 948 [1961], vorstehend.

²⁾ F. BOHLMANN und H. J. MANNHARDT, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe, Springer-Verlag, Wien 1957, Bd. XIV, 1; E. R. H. JONES, Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 199.

³⁾ B. LYTHGOE und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1953**, 309; **1955**, 1770; F. BOHLMANN und H. G. VIEHE, Chem. Ber. **88**, 1245, 1347 [1955].

⁴⁾ F. BOHLMANN, CHR. ARNDT, H. BORNOWSKI und P. HERBST, Chem. Ber. **93**, 981 [1960].

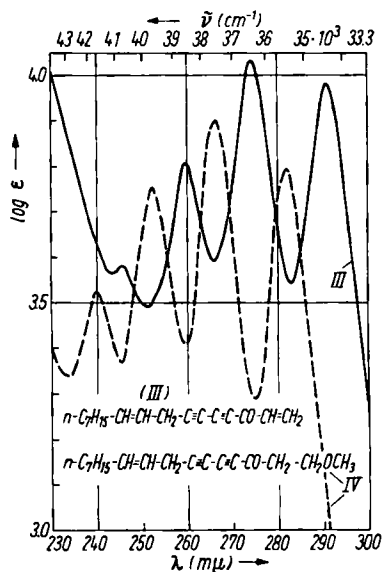
Bande als wahrscheinlich eine Konjugation von Dreifachbindungen mit der CO-Gruppe annehmen (Abbild. 1).



Abbild. 1. IR-Spektrum des Falcarinons (III) in Tetrachlorkohlenstoff

Der Typ des UV-Spektrums ist bisher nicht bekannt. Die C,H-Analyse gibt auf etwa $C_{17}H_{22}O$ stimmende Werte. Die optisch inaktive Verbindung addiert in Gegenwart von Protonen sehr rasch Methanol, während selbst mit schwachen Basen sofort Verharzung eintritt. Das Methanol-Additionsprodukt zeigt ein nach kurzen Wellen verschobenes UV-Spektrum (s. Abbild. 2), das im Typ völlig dem eines Diin-ons⁵⁾ gleicht. Auch das IR-Spektrum ist mit diesem Chromophor gut vereinbar. Demnach sollte außer den Dreifachbindungen auch noch eine $C=C$ -Bindung in Konjugation zur CO-Gruppe stehen, die durch die besondere Struktur vom Typ I stark polariert und zur Addition von Methanol befähigt wäre (Formeln s. S. 960).

Um weitere Einblicke in den Bau des neuen Polyins zu gewinnen, haben wir zunächst die Struktur der Kohlenstoffkette eingehend untersucht. Bei der Perhydrierung erhält man ein gesättigtes Keton, das bei der Reduktion nach Wolff-Kishner n-Heptadecan liefert. Zur Klärung der Stellung der CO-Gruppe wird das Polyin zunächst mit Natriumborhydrid reduziert, perhydriert und mit Kaliumhydrogensulfat dehydratisiert. Das erhaltene Olefingemisch gibt bei der Chromsäureoxydation ein Säuregemisch, das mit Diazomethan verestert wird. Durch gaschromatographische Analyse läßt sich zeigen, daß n-Tetradecansäure- und n-Pentadecansäure-methylester

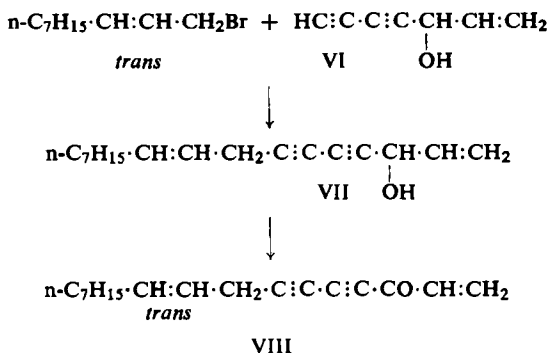


Abbild. 2
UV-Spektrum des Falcarinons (III)
und des
Dihydromethoxy-falcarinons (IV)
in Hexan

ein Säuregemisch, das mit Diazomethan verestert wird. Durch gaschromatographische Analyse läßt sich zeigen, daß n-Tetradecansäure- und n-Pentadecansäure-methylester

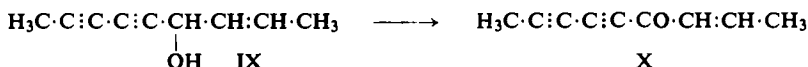
⁵⁾ F. BOHLMANN und H. G. VIEHE, Chem. Ber. 88, 1017 [1955].

bromid zum Carbinol VII umgesetzt, das dann nach Oxydation mit aktivem Braunstein⁷⁾ das gewünschte Keton VIII liefert. Auch diese Verbindung zeigt keine Kristallisationstendenz. Das IR-Spektrum ist praktisch identisch mit dem des natürlichen Polyins, jedoch sind im Gebiet der C=C-Banden einige charakteristische Unterschiede vorhanden.



Mit Methanol erhält man wiederum glatt das Dihydromethoxy-Derivat von VIII. Das IR-Spektrum ist praktisch identisch mit dem von IV, jedoch ist eine zusätzliche starke Bande bei 965/cm vorhanden, die der isolierten *trans*-Doppelbindung zuzuordnen ist. Diese Bande fehlt im Spektrum von IV, so daß man für den von uns als „Falcarinon“ bezeichneten Naturstoff die Struktur einer 9.10-*cis*-Verbindung annehmen muß.

Erwähnenswert ist der Einfluß der isolierten Doppelbindung auf das UV-Spektrum der Polyine III bzw. VIII. Durch Umsetzung von Pentadiin-(1.3)-magnesiumbromid mit Crotonaldehyd zum Carbinol IX und anschließende Oxydation mit Braunstein erhält man das Keton X, das trotz zusätzlicher Methylsubstituenten um etwa 4 μ kürzerwellige Maxima zeigt.



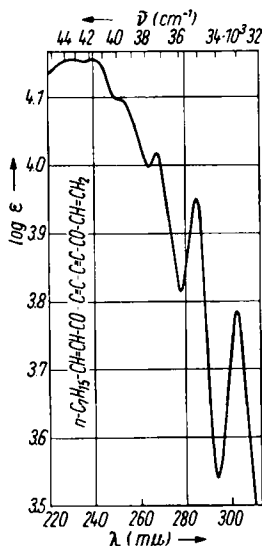
Einige ungewöhnliche Reaktionen dieses Polyin-Typs sowie die Synthesen der 9.10-*cis*-Verbindung werden noch bearbeitet.

Das Falcarinon (III) kommt auch in den Wurzeln der Bibernelle-Weindolde, *Oenanthe pimpinelloides* L., und der Zuckerwurz, *Sium sisarum* L., sowie weiterer Vertreter der Umbelliferen und auch bei den Araliaceen, wie z. B. dem Efeu, *Hedera helix* L., und in der Composite *Galinsoga parviflora* Cav., dem Franzosenkraut, vor.

Die Wurzeln von *Carum carvi* L. — dem gewöhnlichen Kümmel — enthalten ebenfalls Polyine, die außerordentlich reaktionsfähig sind. Der Petroläther/Äther-Extrakt läßt sich an Aluminiumoxyd nicht unzersetzt chromatographieren; ebenso tritt mit Alkali oder Säure sofort eine durchgreifende Veränderung auf. Nach Verteilung zwischen Petroläther und 90-proz. Methanol gelingt jedoch eine weitgehende

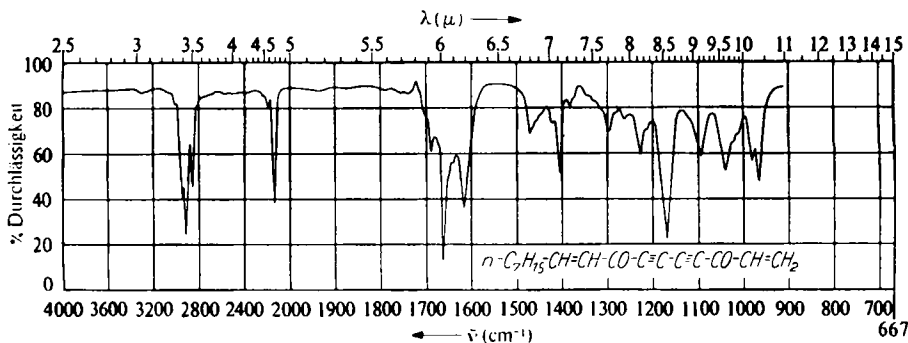
⁷⁾ J. ATTENBOROUGH und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1952, 1104.

Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel. Aus der unpolaren Fraktion erhält man ein nicht kristallisierendes Polyin mit UV-Maxima bei 303, 285 und 268 $m\mu$ (vgl. Abbild. 3), während die polaren Anteile ein ebenfalls öliges Polyin mit Maxima bei 290, 274, 259 $m\mu$ enthalten. Diese Verbindung ist optisch aktiv. Das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit einer OH-Gruppe sowie einer Carbonylgruppe, die nach der Intensität der $C\equiv C$ -Bande mit Dreifachbindungen in Konjugation stehen muß. Der Typ des IR-Spektrums ist sehr ähnlich dem des Falcarinons (III), das praktisch auch das gleiche UV-Spektrum zeigt. Es ist daher auch hier ein Diin-on-en-Chromophor anzunehmen. Wie das Falcarinon (III) addiert das neue Polyin in Gegenwart von Säuren Methanol, wobei eine Dihydromethoxy-Verbindung entsteht, deren UV-Maxima um ca. 7 $m\mu$ ins Kurzwellige verschoben sind. Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium auf Bariumsulfat erhält man ein kristallines Hydroxyketon, das, nach Reduktion nach Wolff-Kishner mit Chromsäure oxydiert, n-Heptadecanon-(8) ergibt, wie durch Misch-Schmp. mit dem authentischen Keton sowie gaschromatographisch sichergestellt wird.



Abbild. 3. UV-Spektrum des Falcarin-dions (XI) in Hexan

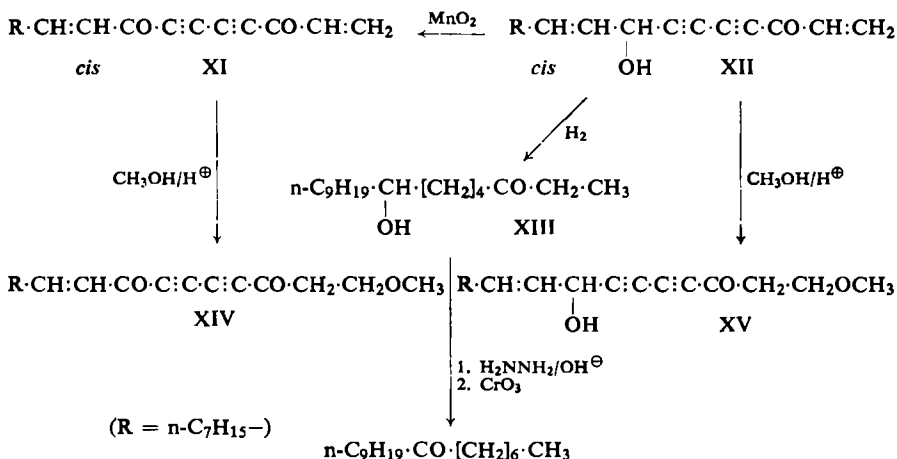
Spektrum (vgl. Abbild. 4) völlig identisch ist mit dem des unpolaren Polyins mit Maxima bei 303, 285 und 268 $m\mu$ (XI). Das Diketon addiert in Gegenwart von Säure ebenfalls Methanol. Die UV-Maxima sind im erhaltenen Produkt (XIV) um ca. 5 $m\mu$



Abbild. 4. IR-Spektrum des Falcarin-dions (XI) in Tetrachlorkohlenstoff

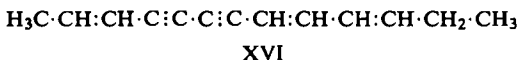
ins Kurzwellige verschoben, während im IR-Spektrum wie bei XV die Banden bei 980 und 964/cm verschwinden und zwei Carbonylbanden auftreten, bedingt durch die jetzt unterschiedliche Konjugation. Bemerkenswert ist, daß nur die Vinylbindung

rasch Methanol addiert. Auch das Keton X, das nur eine disubstituierte Doppelbindung enthält, reagiert sehr langsam mit Methanol. Alle diese Ergebnisse lassen sich zwanglos mit folgendem Schema vereinbaren:



Demnach besitzen das polare Polyin die Struktur XII und die unpolare Verbindung die Struktur XI. Die disubstituierte Doppelbindung muß in beiden Fällen *cis*-Konfiguration besitzen, da eine entsprechende *trans*-Bande in den IR-Spektren von XIV und XV fehlt, während im Bereich für *cis*-disubstituierte Doppelbindungen, in Schwefelkohlenstoff gemessen, eine breite Bande bei 675/cm sowohl bei XI als auch bei XII zu sehen ist. Die beiden neuen Polyine unterscheiden sich also vom Falcarinon (III) nur durch die Sauerstofffunktion an C-8. Wir möchten die beiden Polyine daher „Falcarin-dion“ (XI) und „Falcarinolon“ (XII) nennen.

Aus den Wurzeln von *Peucedanum verticillare* Koch. (*Tommasinia verticillaris* Bertol.) — der Mirtelmeisterwurz — läßt sich ein Kohlenwasserstoff isolieren, der identisch ist mit dem Äthusin (XVI)⁴.



In den Extrakten aus anderen *Peucedanum*-Arten konnten keine Polyine gefunden werden, ebenso wie aus einer Reihe anderer Arten der Umbelliferen (s. Versuchsteil).

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE, dem ERP-SONDERVERMÖGEN und der SCHERING AG, Berlin, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Dem BOTANISCHEN GARTEN BERLIN danken wir für die Überlassung von Pflanzen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in Hexan im Beckman-Spektrophotometer Modell DK 1 und die IR-Spektren im Beckman IR 4 mit NaCl-Prismen in Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Für die Gaschromatogramme wurde der Beckman GC 2 mit Wasserstoff als Trägergas benutzt. Die Analysen wurden in unserer Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. FAASS durchgeführt. Alle Operationen führte man bei möglichst tiefer Temperatur und weitgehendem Ausschluß von Luft und Licht aus.

Isolierung des Falcarinons (III): 4 kg zerkleinerte Wurzeln von *Falcaria vulgaris* Bernh. wurden mit Äther/Petroläther (1:2) dreimal kalt extrahiert. Der eingedampfte Extrakt wurde in Petroläther aufgenommen und an 500 g Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/2% Äther eluierte man eine Verbindung mit Maxima bei 291, 274 und 260 m μ (III). Es wurden 6.2 g eines schwach gelblichen Öles erhalten, das auch nach mehrfacher Chromatographie nicht kristallisierte. UV-Spektrum: λ_{\max} = 290.7, 274.3, 260, 246, 208 m μ (ϵ = 9550, 10750, 6400, 3800, 18400) (s. Abbild. 2). IR-Spektrum: $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2231, 2160, 2086; >C=O 1652; —HC=CH— 3020, 1615, 980, 964/cm (s. Abbild. 1); *cis*-CH=CH— 675/cm in Schwefelkohlenstoff.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ (242.3) Ber. C 84.26 H 9.15 Gef. C 84.04 H 9.19

Hydrierung von III: 100 mg III hydrierte man in Eisessig mit Palladium auf Bariumsulfat; Wasserstoffaufnahme 5.6 Mol, ber. auf $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$. Das Hydrierungsprodukt kristallisierte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, farblose Blättchen aus Methanol vom Schmp. 46–47°; die Mischung mit authent. *n*-Heptadecanon-(3) gab keine Depression des Schmelzpunktes. Auch gaschromatographisch war das Hydrierungsprodukt nicht von *n*-Heptadecanon-(3) zu unterscheiden, während sich die isomeren Ketone deutlich verschieden verhielten.

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}$ (254.5) Ber. C 80.23 H 13.47 Gef. C 80.63 H 13.70

Reduktion des Ketons zum n-Heptadecan: 20 mg des Hydrierungsproduktes wurden in Diäthylenglykol mit Hydrazinhydrat und Alkali 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde gaschromatographisch gereinigt und war nicht von *n*-Heptadecan zu unterscheiden.

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ (240.5) Ber. C 84.90 H 15.09 Gef. C 84.98 H 15.19

Dihydromethoxy-falcarinon (IV): 130 mg III wurden in 5 ccm Methanol mit 0.5 ccm 10-proz. Schwefelsäure 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Wasserzugabe wurde in Äther aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Das erhaltene Öl (IV) zeigte UV-Maxima bei 282, 266.5, 253, 240 m μ (ϵ = 6200, 8000, 5700, 3400). IR-Spektrum: $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2240, 2160; >C=O 1690/cm. 52 mg des Anlagerungsproduktes wurden in Äther unter Zusatz von 2-proz. Eisessig mit Palladium/Bariumsulfat hydriert. Das erhaltene Hydrierungsprodukt gab farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 43°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (284.5) Ber. C 75.99 H 12.76 Gef. C 76.35 H 12.73

Reduktion von III mit Natriumborhydrid: 50 mg III löste man in Dioxan/Wasser (9:1) und reduzierte bei 30–40° mit 100 mg Natriumborhydrid. Das nach dem Aufarbeiten erhaltene Öl zeigte schwache UV-Maxima bei 254, 240, 229 m μ . Das Öl wurde mit Palladium/Bariumsulfat hydriert und das Hydrierungsprodukt destilliert. Aus Petroläther erhielt man farblose Kristalle, die mit Kaliumhydrogensulfat durch Erhitzen auf 150° i. Vak. einer Wasserabspaltung unterworfen wurden. Das erhaltene Olefingemisch wurde bei 50° mit Chromsäure in Eisessig oxydiert; die entstandenen Fettsäuren wurden mit Diazomethan verestert. Gaschromatographisch ließ sich C_{14} - und C_{15} -Säuremethylester nachweisen.

Ozonisierung von III: 40 mg III wurden in Essigester bei 0° mit 4 Mol Ozon umgesetzt. Nach dem Verdampfen des Essigesters nahm man das Ozonid in Dioxan auf und zersetzte durch Erwärmen mit Wasser in Gegenwart von Zinkstaub. Anschließend wurde mit Wasserdampf destilliert und das erhaltene Destillat mit einer salzsäuren Lösung von Dinitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen wurde eingengt, und die ausgefallenen Kristalle, in Benzol gelöst, wurden an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther wurde ein Hydrazon eluiert, das aus Methanol in gelben Kristallen erhalten wurde, Schmp. 102°.

Eine Mischung mit authentischem *n-Octylaldehyd-dinitrophenylhydrazon* gab keine Depression des Schmelzpunktes, ebenso stimmten die UV-Extinktionen überein.

Mit Petroläther/Äther wurde ein weiteres Hydrazon eluiert, das ebenfalls aus Methanol kristallisierte. Mit *Formaldehyd-dinitrophenylhydrazon* gaben die erhaltenen Kristalle keine Schmelzpunktsdepression.

Beide Hydrazone wurden weiterhin papierchromatographisch eindeutig als C-1- und C-8-Aldehyd-dinitrophenylhydrazone identifiziert.

Isolierung von Falcarin-dion (XI) und Falcarinolon (XII): 10 kg frische Wurzeln von *Carum carvi* L. wurden zerkleinert und dreimal kalt mit Äther/Petroläther (1:1) extrahiert. Der erhaltene Extrakt wurde zwischen Petroläther und 90-proz. Methanol verteilt, und es wurden beide Fraktionen getrennt an Kieselgel chromatographiert. Die unpolare Verbindung lief mit Petroläther/Äther (10:1), jedoch trat auch bereits bei schneller Chromatographie erhebliche Zersetzung an der Säule auf. Die spektral saubersten Fraktionen wurden vereinigt und erneut chromatographiert. Das erhaltene petroläther-leichtlösliche, gelbliche Öl verharzt sehr schnell. Ausb. 400 mg (XI). $\lambda_{\max} = 303, 285, 268, 253, 242 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6100, 8900, 10400, 12500, 14200$) (s. Abbild. 3). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2194, 2134; $>\text{C}=\text{O}$ 1659; $\text{HC}=\text{CH}_2$ 1613, 980, 964/cm (s. Abbild. 4); *cis*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 675/cm in Schwefelkohlenstoff.

Der polare Anteil lief mit Petroläther/Äther (4:1). Nach dreimaliger Chromatographie wurde ein gelbliches Öl erhalten, dessen UV-Extinktionen durch erneute Chromatographie nicht weiter gesteigert werden konnten. Ausb. 3 g XII. $\lambda_{\max} = 290, 273.5, 259 \text{ m}\mu$. IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2236, 2146; $>\text{C}=\text{O}$ 1660; $-\text{HC}=\text{CH}_2$ 1610, 980, 966; $-\text{OH}$ 3600, 3440/cm; *cis*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 675/cm in Schwefelkohlenstoff. $[\alpha]_D^{20} = +255^\circ$ ($c = 5.1$, in Äther).

Katalytische Hydrierung von XII: 200 mg XII wurden in Hexan mit Palladium auf Bariumsulfat hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators destillierte man den Eindampfrückstand i. Vak., Sdp._{0.1} 150° (Badtemp.), farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 56–57° (XIII).

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (270.4) Ber. C 75.72 H 12.71 Gef. C 75.54 H 12.68

Überführung von XIII in Heptadecanon-(8): 70 mg XIII wurden mit 0.5 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat und 4 ccm Diäthylenglykol, in dem 200 mg Natrium gelöst waren, 4 Std. auf 200° erhitzt. Das isolierte Reaktionsprodukt wurde i. Vak. destilliert und ohne weitere Reinigung mit Chromsäure in Eisessig bei 50° oxydiert. Das Oxydationsprodukt destillierte man i. Vak. und kristallisierte aus Methanol. Farblose Kristalle, Schmp. 41°, keine Depression mit authent. *n*-Heptadecanon-(8). Auch gaschromatographisch waren die beiden Ketone nicht zu unterscheiden.

Ozonisierung von XII: 50 mg XII löste man in 5 ccm Essigester und leitete unter Eiskühlung ca. 5 Äquivalente Ozon ein. Nach Verdampfen des Essigesters i. Vak. nahm man in 2 ccm Dioxan auf, versetzte mit Zinkstaub und Wasser und destillierte ca. 20 ccm Wasser ab. Das Destillat gab mit Dinitrophenylhydrazin in wäßriger Salzsäure eine Fällung, die, aus Methanol umkristallisiert, gelbe Kristalle vom Schmp. 101° ergab. Der Misch-Schmp. mit authentischem *n-Octylaldehyd-dinitrophenylhydrazon* zeigte keine Depression. Die Mutterlauge ergab im Papierchromatogramm eindeutig die Anwesenheit von *Formaldehyd-dinitrophenylhydrazon* neben *n-Octylaldehyd-dinitrophenylhydrazon*.

Oxydation von XII mit Braunstein: 100 mg XII wurden in 10 ccm Äther mit 2 g Braunstein⁷⁾ 3 Stdn. gerührt. Nach Abfiltrieren des Braunsteins chromatographierte man an Kieselgel. Mit Petroläther/Äther (10:1) eluierte man eine Verbindung mit Maxima bei 303, 285 und 268 m μ . Das IR-Spektrum der öligen Substanz war identisch mit dem von XI.

Dihydromethoxy-falcarinolon (XV): 100 mg Falcarinolon (XII) wurden in 10 ccm Methanol unter Zusatz von 1 ccm 10-proz. Schwefelsäure 20 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Wasserzugabe nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an Kieselgel. Das mit Petroläther/Äther (2:1) erhaltene, schwach gelbliche Öl zeigte UV-Maxima bei 283, 268, 255 m μ (in Äther). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2235, 2150; $>\text{C}=\text{O}$ 1685/cm.

Dihydromethoxy-falcarin-dion (XIV): 20 mg XI wurden in 5 ccm Methanol unter Zusatz von 0.5 ccm 10-proz. Schwefelsäure 15 Min. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt chromatographierte man an Kieselgel. Mit Petroläther/Äther (15%) eluierte man das Additionsprodukt (XIV). λ_{max} = 297.5, 280, 265, 251 m μ (in Äther). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200, 2135; $>\text{C}=\text{O}$ 1685, 1660/cm.

Isolierung von Äthusin (XVI) aus Peucedanum verticillare Koch.: 750 g Wurzeln wurden zweimal mit Äther/Petroläther (1:1) extrahiert und der Extrakt an Aluminiumoxyd (Akt.-St. II) chromatographiert. Mit Petroläther wurden ca. 100 mg einer Verbindung eluiert mit UV-Maxima bei 334, 312.5, 293.5, 280, 263.5, 248, 210 m μ (identisch mit dem Spektrum von Äthusin). Auch das IR-Spektrum war identisch mit dem von Äthusin (XVI).

Isolierung von Falcarinon (III) aus Hedera helix L. (bearbeitet von P. HERBST): 4 kg Stengel und Würzelchen wurden mit Äther/Petroläther extrahiert und der Extrakt mehrmals an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (20:1) erhielt man 2 g einer Verbindung, die sowohl im UV- als auch im IR-Spektrum nicht von Falcarinon (III) zu unterscheiden war.

Isolierung von Falcarinon (III) aus Galinsoga parviflora Cav.: 100 g Wurzeln wurden mit Äther extrahiert und der Extrakt zweimal an Kieselgel chromatographiert. Man erhielt 25 mg eines Öles, dessen UV- bzw. IR-Spektrum nicht von dem des Falcarinons (III) zu unterscheiden war.

Isolierung von Falcarin-dion (XI) und Falcarinolon (XII) aus Sium sisarum L.: 1.1 kg Wurzeln wurden mit Äther/Petroläther (1:1) extrahiert und der Extrakt an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (5%) wurde ein Öl eluiert (60 mg), das nach nochmaliger Chromatographie als Falcarin-dion (XI) identifiziert werden konnte. Mit 20-proz. Äther eluierte man das Falcarinolon (XII); Ausb. 500 mg.

Isolierung von Falcarinon (III), Falcarin-dion (XI) und Falcarinolon (XII) aus Oenanthe pimpinelloides L.: 400 g Wurzeln wurden mit Äther/Petroläther (1:1) extrahiert und der Extrakt an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/2% Äther wurden 50 mg Öl eluiert, das mit Falcarinon (III) identisch war. Mit Petroläther/10% Äther folgten 15 mg einer Verbindung, deren UV- und IR-Spektren nicht von denen des Falcarin-dions (XI) zu unterscheiden sind. Mit 20-proz. Äther erhielt man schließlich ein Öl (115 mg), das mit Falcarinolon (XII) identisch war.

Untersuchung weiterer Pflanzen auf Polygingehalt: Je 10 g der Wurzeln wurden extrahiert und chromatographiert.

Falcarinon-Spektrum: *Oenanthe peucedonifolia* Poll., *Eryngium planum* L., *Chaerophyllum temulum* L.

Falcarinolon-Spektrum: *Trachymene australis* L., *Aegopodium podagraria* L., *Cryptotaenia canadensis* DC., *Critium maritimum* L., *Aralia nudicaulis* L. (*Araliaceae*).

Keine Polyine wurden gefunden: *Astrantia maior* L., *Scandix balansae* Reut., *Anthriscus silvestris* DC., *Orlaya grandiflora* Hoffm., *Coriandum sativum* L., *Prangos ferulacea* L., *Smyrniolum olusatrum* L., *Ammi maius* L., *Cnidium venosum* Koch., *Athamanta matthioli* Sut.,

Meum athamanticum Jacq., *Selinum carvifolia* L., *Foeniculum vulgare* Gaertn., *Levisticum officinale* Koch., *Angelica archangelica* L., 5 *Peucedanum*-Arten, *Heracleum sphondylium* L.; *Siler montanum* Crantz, *Laserpitium siler* L., *Daucus carota* L.

Evtl. Polyine enthalten: *Bupleurum rotundifolium* L. (312, 295, 282 m μ), *Apium graveolens* L. (287, 270 m μ), *Petroselinum sativum* Hoff. (332, 311, 293 m μ).

Nona-diin-(5.7)-en-(2)-on-(4) (X): Zu 0.05 Mol *Methyldiacetylen-magnesiumbromid* in 20 ccm Äther gab man 0.05 Mol *Crotonaldehyd* in 10 ccm Äther. Nach 1 Stde. wurde mit gesätt. Ammoniumchloridlösung zersetzt, in Äther aufgenommen und der Eindampfrückstand an Aluminiumoxyd (sauer, Akt.-St. II) chromatographiert. Das *Carbinol IX* wurde mit Petroläther/Äther (30%) eluiert, Ausb. 60% d. Th. *Azobenzolcarbonsäureester*: Schmp. 140° (aus Äther).

$C_{22}H_{18}N_2O_2$ (342.4) Ber. C 77.17 H 5.30 Gef. C 77.49 H 5.56

2.1 g *Carbinol IX* wurden in 100 ccm Äther 3 Stdn. mit 20 g aktivem Braunstein⁷⁾ gerührt. Der nach Verdampfen der Ätherlösung verbleibende Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/3% Äther erhielt man 1.2 g eines Öles, das im Eisschrank kristallisierte. Schmp. > 10°, λ_{\max} = 286, 270, 265, 242.5, 235 m μ (ϵ = 9400, 11750, 8700, 10200, 11300) (in Äther). IR-Spektrum: $-C\equiv C-$ 2230, 2160; $>C=O$ 1660, 1640; $-CH=CH-$ 974, 950/cm.

9.10-trans-Falcarinon (VIII): 0.08 Mol *Diacetylen-monomagnesiumbromid* wurden mit 0.08 Mol *Acrolein* in Äther umgesetzt. Nach Zersetzen mit Ammoniumchloridlösung nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an Aluminiumoxyd. Mit Petroläther/Äther (20%) eluierte man 2.15 g *Carbinol VI*. Das *Carbinol* wurde mit 2 Äquivv. Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Zusatz von 0.1 g Kupfer(I)-chlorid umgesetzt und anschließend mit 5 g *Decen-(2)-bromid*⁸⁾ in Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1 $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen zersetzte man mit Ammoniumchloridlösung, nahm in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an Aluminiumoxyd. Mit Petroläther/Äther (30%) wurde das *Carbinol VII* eluiert; Ausb. 2 g.

2 g *Carbinol VII* wurden in 100 ccm Äther mit 25 g aktivem Braunstein⁷⁾ 4 Stdn. gerührt und der nach Verdampfen der Ätherlösung verbliebene Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/3% Äther wurde das *Keton VIII* eluiert, schwach gelbliches Öl, das auch nach erneuter Chromatographie nicht kristallisierte. Das IR-Spektrum unterschied sich von dem von III dadurch, daß die bei 965/cm liegende Bande stärker war, und durch das Fehlen der Bande bei 675/cm (in Schwefelkohlenstoff). Das UV-Spektrum war identisch mit dem von III.

⁸⁾ R. DELABY, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 2379 [1936].