

Ferdinand Bohlmann und Hans Christian Hummel

Polyacetylenverbindungen, 186¹⁾

Synthese von Acetylenverbindungen aus *Aster schreberi* Ch. G. Nees

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 25. Juni 1970)



Die Strukturen der aus *Aster schreberi* isolierten Acetylenverbindungen **3**, **9**, **22**, **26** und **31** sowie der Inhaltsstoffe **5** und **6** aus *Grindelia*-Arten werden durch Synthesen gesichert.

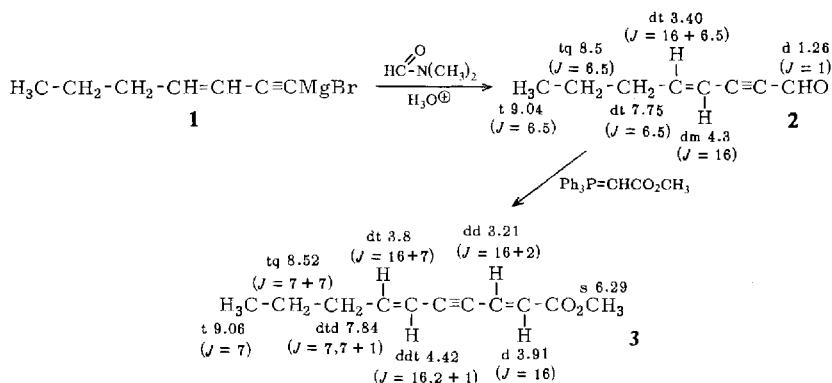
Polyacetylenic Compounds, 186¹⁾

Synthesis of Acetylenic Compounds from *Aster schreberi* Ch. G. Nees

The structures of some acetylenes (**3**, **9**, **22**, **26** and **31**) isolated from *Aster schreberi* have been established by synthesis. Furtheron **5** and **6** from *Grindelia* species have been synthesized.



Kürzlich haben wir über mehrere neue Acetylenverbindungen aus *Aster schreberi* Ch. G. Nees berichtet²⁾, deren Strukturen durch Synthese bestätigt werden sollen, da zum Teil nur so kleine Mengen der Naturstoffe verfügbar waren, daß die Charakterisierung teilweise unvollständig blieb. Den Dihydro-lachnophyllumester **3** haben wir auf folgendem Wege dargestellt:

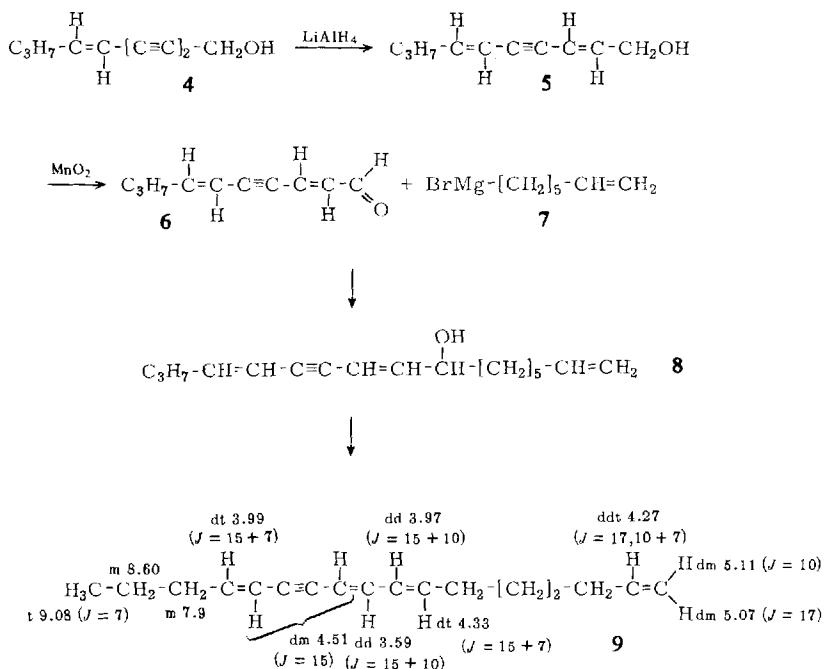


3, das neben dem *cis*-Isomeren erhalten wird, ist identisch mit dem Naturstoff.

¹⁾ 185. Mitteil.: F. Bohlmann, W. Karl und R. Zeisberg, Chem. Ber. **103**, 2860 (1970).

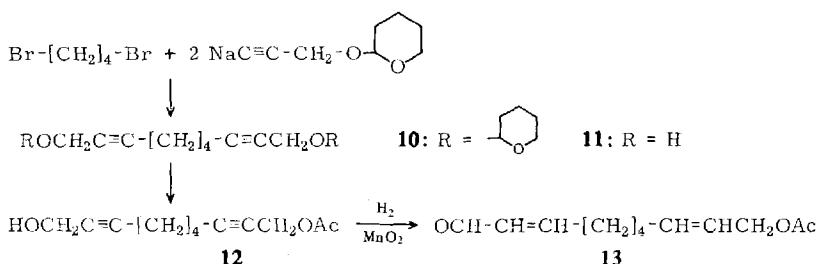
²⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. **102**, 1037 (1969).

Für die Synthese des Kohlenwasserstoffs **9** haben wir ausgehend vom Alkohol **4** nach Alanat-Reduktion zum Alkohol **5** den Aldehyd **6** dargestellt. Durch Grignard-Reaktion mit dem Bromid **7** erhält man das Carbinol **8**, das nach Wasserabspaltung ein *cis,trans*-Isomerengemisch liefert, aus dem durch Dünnschichtchromatographie das *all-trans*-Isomere **9** abgetrennt werden kann:

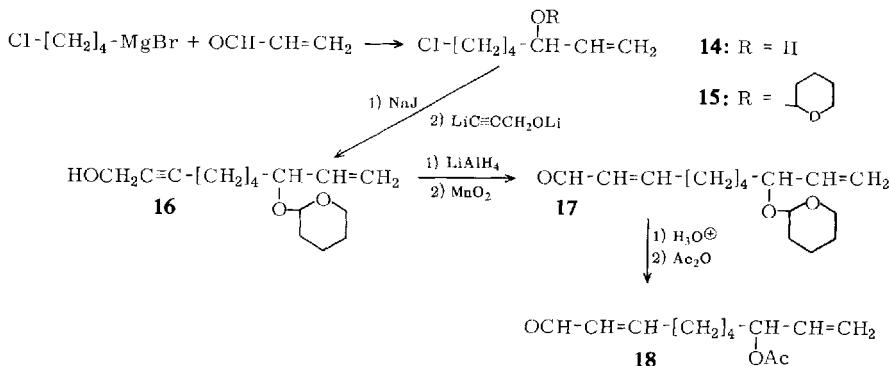


9 stimmt in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff überein. **5** und **6** haben wir auch aus *Grindelia humilis* Hook. isoliert³⁾. Die Naturstoffe stimmen ebenfalls in allen Eigenschaften mit dem synthetischen Alkohol bzw. Aldehyd überein.

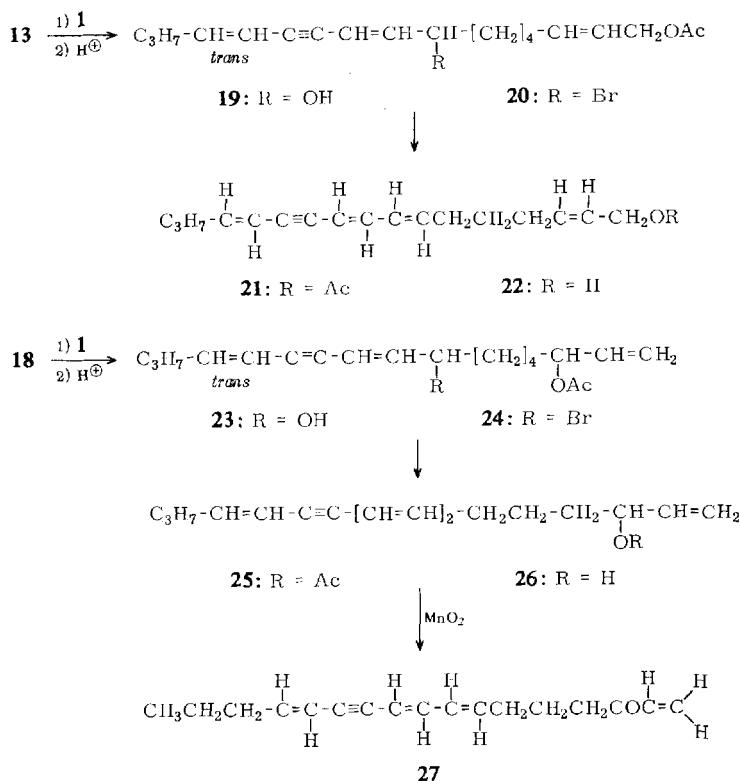
Neben **9** haben wir aus *Aster schreberi* Ch. G. Nees die beiden isomeren Allylalkohole **22** und **26** isoliert. Zur Darstellung dieser Carbinole sind wir von den Aldehyden **13** und **18** ausgegangen, die auf folgendem Wege erhalten werden:



³⁾ F. Bohlmann, W. Thefeld und C. Zdero, Chem. Ber. **103**, 2245 (1970).

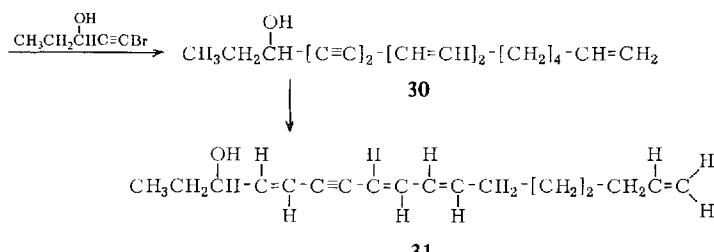
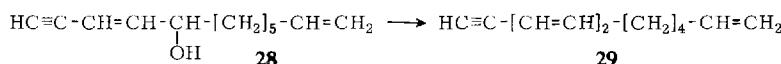


Durch Grignard-Reaktionen mit **1** erhält man aus **13** bzw. **18** nach anschließender Allylumlagerung die Carbinole **19** bzw. **23**. Diese überführt man in die Bromide **20** bzw. **24**, die durch HBr-Abspaltung mit 1,5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5) und anschließende Verseifung die gewünschten Carbinole **22** und **26** ergeben:



22 ist identisch mit dem Naturstoff, und das aus **26** durch Mangandioxid-Oxydation erhaltenen Keton **27** mit dem aus natürlichem Material erhaltenen.

Schließlich haben wir noch die Struktur des Carbinols **31** durch Synthese sichergestellt. Ausgehend von Penten-(2)-in-(4)-al-(1) erhält man durch Grignard-Reaktion mit **7** das Carbinol **28**, das nach Überführung in das Bromid und anschließender Bromwasserstoffabspaltung den Kohlenwasserstoff **29** liefert. Durch Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung⁴⁾ mit 1-Brom-pentin-(1)-ol-(3) erhält man das Carbinol **30**, das mit Alanat den Alkohol **31** liefert. **31** ist identisch mit dem Naturstoff:



Damit sind die wichtigsten Inhaltsstoffe aus *Aster schreberi* Ch. G. Ncs in ihrer Struktur sichergestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen sowie der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Säulen-chromatographie verwandte man Kieselgel (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographic (DC) SiO_2 PF 254. Die meisten Verbindungen waren zu instabil, um C,H-Bestimmungen ausführen zu können. In diesen Fällen wurde durch Hochauflösung massenspektroskopisch die Summenformel bestimmt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt, die Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur. Für den Vergleich der Syntheseprodukte mit den Naturstoffen wurden die UV-, IR-, NMR- und Massenspektren herangezogen.

Decadien-(2t,6t)-in-(4)-säure-methylester (3): 8.5 g *Hepten-(3t)-in-(1)* überführte man mit Äthylmagnesiumbromid (aus 2.2 g Magnesium) in absol. Äther in die Grignard-Verbindung **1** und versetzte unter Rühren bei 0° mit 20 g *Dimethylformamid* in 40 ccm absol. Äther. Nach 1 Stde. zersetzte man mit Eis und verd. Schwefelsäure und nahm nach 18 stdg. Röhren in Äther auf. Den Eindampfrückstand destillierte man i. Vak.; Sdp. 95–100°, Ausb. 64% **2**, farbloses Öl. — *UV:* λ_{max} 273.5, 263 m μ ($\epsilon = 10000$, 9200). — *IR:* —CHO 2740, 1670; —C≡C— 2190; *trans*-CH=CH — 1625, 960/cm.

⁴⁾ W. Chodkiewicz, Ann. Chimie 1957, 8864.

20 g *Methoxycarbonylmethylentriphenylphosphin* in 100 ccm Methanol versetzte man mit 5.0 g **2** und rührte 5 Stdn. bei 50°. Nach Abdampfen des Lösungsmittels destillierte man i. Vak., Sdp._{0.01} 60°. Das erhaltene *cis,trans*-Gemisch von **3**, Ausb. 67%, trennte man durch Säulenchromatographie. Mit Petroläther/Äther (20 : 1) eluierte man zunächst 3.4 g **3** und anschließend 1.5 g des 2-*cis*-Isomeren. **3** ist ein farbloses Öl, Sdp._{0.01} 60°. — *UV*: λ_{\max} (305), 292.5, 280 m μ ($\epsilon = 16600, 21200, 18400$). — *IR*: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2195; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1733; *trans*-CH=CH — 1635, 1610, 960/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (178.2) Ber. C 74.14 H 7.92 Gef. C 74.13 H 8.04

M^+ 178.0994 (ber. 178.0994).

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11) (**9**): 6.0 g *Hepten-(3t)-in-(1)*, 650 mg *Hydroxylamin-hydrochlorid* und 650 mg Cu_2Cl_2 in 120 ccm Methanol und 30 ccm DMSO versetzte man mit 10.8 g 50proz. Äthylamin-Lösung, ließ dann bei 20° während 30 Min. unter Röhren 10.2 g *Brompropargylalkohol* in 40 ccm Methanol zutropfen, nahm nach 10 Min. in Äther auf, wusch neutral und dampfte ein. Den Rückstand reinigte man durch Chromatographie. Mit Äther/Petroläther (1 : 2) eluierte man *Decen-(6t)-diin-(2.4)-ol-(1)* (**4**), farblose Blättchen aus Äther/Petroläther, Schmp. 38°, Ausb. 57%. — *UV*: λ_{\max} 282.5, 266, 252, 239.5, 228 m μ ($\epsilon = 12000, 15800, 11000, 5700, 2900$). — *IR*: $-\text{OH}$ 3610; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *trans*-CH=CH — 1620, 950/cm. — *NMR*: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ t τ 9.05 (3) ($J = 7$ Hz), tq 8.55 (2) ($J = 7 + 7$), dt 7.82 (2) ($J = 7 + 7$), dt 3.73 (1) ($J = 16 + 7$), dm 4.77 (1) ($J = 16$); $=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ s 5.60 (2), s (br) 6.8 (1).

5.4 g **4** in 300 ccm absol. THF erwärme man mit 3 g LiAlH_4 30 Min. zum Sieden. Das Reaktionsprodukt, *Decadien-(2t.6t)-in-(4)-ol-(1)* (**5**), destillierte man i. Vak., Sdp._{0.1} 110°, farbloses Öl, Ausb. 92%. — *UV*: λ_{\max} 278, 264 m μ ($\epsilon = 17400, 21800$). — *IR*: $-\text{OH}$ 3630; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; *trans*-CH=CH — 1620, 955/cm.

1.82 g **5** in 50 ccm Äther rührte man 2 Stdn. mit insgesamt 26 g MnO_2 , das portionsweise zugegeben wurde. Das erhaltene *Decadien-(2t.6t)-in-(4)-al-(1)* (**6**) chromatographierte man mit Äther/Petroläther (1 : 20). Farbloses Öl, Ausb. 85%. — *UV*: λ_{\max} 312, 298 m μ ($\epsilon = 17600, 19000$). — *IR*: $-\text{CHO}$ 2730, 1690; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2190; *trans*-CH=CH — 1600, 960/cm. — *NMR*: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ t τ 9.05 (3) ($J = 7$ Hz), tq 8.51 (2) ($J = 7 + 7$), dt 7.82 (2) ($J = 7 + 7$), dt 3.73 (1) ($J = 16 + 7$), ddt 4.36 (1) ($J = 16, 2 + 1$); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ dd 3.38 (1) ($J = 16 + 2$), dd 3.67 (1) ($J = 16 + 7$), d 0.48 (1) ($J = 7$).

Eine Grignard-Lösung aus 2 g *1-Brom-hepten-(6)* in 10 ccm absol. THF tropfte man zu 1.5 g **6** in 10 ccm absol. THF. Nach 30 Min. zersetzte man mit NH_4Cl -Lösung und chromatographierte das Reaktionsprodukt. Mit Äther/Petroläther (1 : 4) erhielt man **8**, farbloses Öl, Ausb. 39%. 950 mg **8** in 2.3 ccm absol. Äther und 0.05 ccm *Pyridin* versetzte man unter Röhren bei 0° mit 0.2 ccm PBr_3 , rührte 16 Stdn. bei 20° und erwärme noch 1 Stde. zum Sieden. Nach Chromatographie (Petroläther) erhielt man in 40proz. Ausb. ein *cis,trans*-Gemisch von **9**. Durch DC (Petroläther) ließ sich *all-trans*-**9** als polarere Zone abtrennen, farbloses Öl. — *UV*: λ_{\max} 310, 293.5, (282) m μ ($\epsilon = 31600, 35800, 27400$). — *IR*: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; *trans,trans*-[CH=CH]₂ — 1640, 990; *trans*-CH=CH — 960/cm. — M^+ 228.1876 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}$ 228.1878).

Heptadecatetraen-(2c.7t.9t.13t)-in-(11)-ol-(1) (**22**): Zur *Natriumamid*-Suspension aus 9.3 g *Natrium* in 800 ccm flüss. NH_3 tropfte man in 30 Min. 56.5 g *1-Tetrahydropyranoyloxy-propin-(2)*. Nach weiteren 30 Min. tropfte man 43.5 g *1,4-Dibrom-butän* in 90 ccm absol. THF hinzu und destillierte nach 15 stdg. Röhren das Reaktionsprodukt i. Vak.; Sdp._{0.01} 185°, Ausb. 50% **10**. 34 g **10** in 200 ccm Methanol erwärme man 2 Stdn. mit 10 ccm 2*n*

H_2SO_4 auf 60°. Das erhaltene *Decadiin-(2.8)-diol-(1.10)* (**11**) kristallisierte aus Äther, Schmp. 49°, Ausb. 91%. — IR: —OH 3630; —C≡C— 2240/cm. — NMR (CDCl₃): 2 × HOCH₂C= s (br) τ 7.65 (2), t 5.75 (4) (J = 1 Hz), 2 × =CCH₂CH₂— m 7.75 (4), m 8.35 (4).

10.7 g **11** erwärmte man 5 Std. in 7.9 g *Acetanhydrid* und 6.1 g *Pyridin* auf 50°. Das Reaktionsprodukt trennte man durch Chromatographie. Mit Petroläther/60% Äther eluierte man 6.5 g **12** (48.5%), farbloses Öl. — IR: —OH 3620; —C≡C— 2240; —OAc 1750/cm.

6.5 g **12** hydrierte man in 100 ccm Äther mit 1 g *Lindlar-Katalysator* bis zur Aufnahme von 2 Mol H₂ und rührte das Hydrierungsprodukt in 100 ccm Äther 2 Std. mit insgesamt 65 mg MnO₂. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 4:1) erhielt man in 65 proz. Ausb. **13**, farbloses Öl. — IR: —CHO 2740, 1700; —OAc 1750/cm.

Die Grignard-Lösung aus 0.6 g *Hepten-(3t)-in-(1)* in 7 ccm absol. Äther tropfte man bei 0° unter Röhren zu 1.3 g **13** in 5 ccm absol. THF. Nach 10 min. Röhren bei 20° zersetzte man mit NH₄Cl-Lösung und erwärme das Reaktionsprodukt in 50 ccm Äther 2 Std. mit 200 mg *p-Toluolsulfonsäure* zum Sieden. Nach Chromatographie (Petroläther/Äther 2:1) erhielt man 440 mg *8-Hydroxy-1-acetoxy-heptadecatrien-(2c.9t.13t)-in-(11)* (**19**), farbloses Öl. — IR: —OH 3620, —C≡C— 2200; —OAc 1745; trans-CH=CH— 960/cm. — NMR: CH₃CH₂CH₂CH=CH— τ 9.07 (3) (J = 7 Hz), m 8.6 (2), m 7.9 (2), dt 3.97 (1) (J = 16 + 7), dm 4.33 (1) (J = 16); ≡C—CH=CH—CH(OH)—[CH₂]₃— dm 4.33 (1) (J = 16), dd 3.99 (1) (J = 16 + 6), m 5.95 (1), s (br) 8.2 (1), m 8.6 (6); —CH₂CH=CHCH₂OAc m 7.9 (2), m 4.5 (2), d 5.46 (2) (J = 6), s 8.00 (3). — 230 mg **19** in 2.5 ccm absol. Äther versetzte man bei 0° mit 0.2 ccm PBr₃, rührte 15 Std. bei 20° und erwärme das aufgearbeitete *Bromid* **20** ohne weitere Reinigung mit 210 mg *1,5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5)* 20 Min. auf 80°. Nach Zugabe von 1 ccm 4n H₂SO₄ nahm man in Äther auf und erhielt nach Chromatographie (Petroläther) zu 39% *1-Acetoxy-heptadecatetraen-(2c.7t.9t.13t)-in-(11)* (**21**), farbl. Öl. — UV: λ_{max} 310.5, 293.5, (282) mμ. — IR: —C≡C— 2200; OAc 1745; trans.trans-[CH=CH]₂— 985; trans-CH=CH— 955/cm. — 95 mg **21** wurden in 10 ccm Methanol mit 10 ccm 0.1n KOH 20 Min. bei 20° stehengelassen. Dann versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1:2) erhielt man 57 mg **22**, farbloses Öl. — UV: λ_{max} 310.5, 293.5, (282) mμ (ε = 30800, 35100, 27400). — IR: —OH 3630; —C≡C— 2200; trans.trans-[CH=CH]₂— 1640, 985; trans-CH=CH— 955/cm. — NMR: CH₃CH₂CH₂CH=CH— τ 9.06 (3) (J = 7 Hz), m 8.5 (2), m 7.9 (2), dt 4.05 (1) (J = 15 + 7), dm 4.50 (1) (J = 15); ≡C—[CH=CH]₂—CH₂— dm 4.50 (1) (J = 16), dd 3.59 (1) (J = 16 + 10), ddm 3.95 (1) (J = 16 + 10), dt 4.33 (1) (J = 16 + 7), m 7.9 (2); —CH₂CH₂CH=CHCH₂OH m 8.5 (2), m 7.9 (2), m 4.50 (2), d 5.94 (2) (J = 5.5), s (br) 8.2 (1). — M⁺ 244.183 (ber. für C₁₇H₂₄O 244.183).

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11)-ol-(3) (**26**): 7.5 g *Acrolein* in 100 ccm absol. Äther versetzte man bei 0° mit einer Grignard-Lösung aus 16 g *1-Chlor-4-brom-butani* in 50 ccm absol. Äther. Das Reaktionsprodukt wurde i. Vak. destilliert, Sdp.₁₂ 105°, Ausb. 32% *7-Chlor-hepten-(1)-ol-(3)* (**14**). — IR: —OH 3620; —CH=CH₂ 1630, 995, 930/cm. — NMR: H₂C=CHCH(OH) ddd τ 4.95 (1) (J = 10, 2 + 1 Hz), ddd 4.85 (1) (J = 17, 2 + 1), ddd 4.20 (1) (J = 17, 10 + 6), m 6.0 (1), s (br) 7.72 (1); —[CH₂]₄—Cl m 8.2—8.6 (6), t 6.52 (2) (J = 6).

4.7 g **14** in 4 g *3.4-Dihydro-2H-pyran* versetzte man mit 0.1 ccm H₂SO₄ in 2 ccm Äther. Den erhaltenen Äther destillierte man i. Vak., Sdp._{0.1} 110°, Ausb. 98% **15**. 7.3 g **15** kochte man 5 Std. in 40 ccm Aceton mit 7 g *Natriumjodid* und tropfte das erhaltene rohe *Jodid* in absol. THF zu einer Suspension der *Lithiumverbindung* aus 2.1 g *Propargylalkohol* in 200 ccm flüss. NH₃. Nach 4 stdg. Röhren zersetzte man mit NH₄Cl, nahm in Äther auf und chromatographierte. Mit Äther/Petroläther (1:2) eluierte man in 45 proz. Ausb. **16**. 3.5 g **16** in 120 ccm

absol. THF erhielte man mit 1.5 g *LiAlH₄* 40 Min. zum Sieden, rührte den erhaltenen *Alkohol* in 200 ccm Äther 3½ Stdn. mit 30 g *MnO₂* und erhielt nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 1) in 85 proz. Ausb. *8-Tetrahydropyranloxy-decadien-(2.9)-al-(1)* (**17**), farbloses Öl. — *IR*: —CHO 2740, 1690; —CH=CH— 1650; —CH=CH₂ 930/cm.

2.9 g **17** in 30 ccm Methanol und 10 ccm Dioxan erwärmt man 1 Stde. mit 30 ccm 2*n* *H₂SO₄* auf 70°. Nach Chromatographie erhielt man in 62 proz. Ausb. den entsprechenden *Alkohol*, den man mit *Acetanhydrid* und *Pyridin* bei 70° acetylierte. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 2) erhielt man **18**, Ausb. 72%, farbloses Öl. — *IR*: —CHO 2740, 1700; —OAc 1750; —CH=CH₂ 990, 940/cm. — *NMR*: OCH—CH=CH—CH₂— d τ 0.60 (1) (J = 7.5 Hz), ddt 4.0 (1) (J = 16, 7.5 + 1), dt 3.31 (1) (J = 16 + 7), dtd 7.68 (2) (J = 7, 7 + 1); —[CH₂]₃—CH(OCOCH₃)CH=CH₂ m 8.5 (6), m 4.7—5.0 (3), ddd 4.29 (1) (J = 17, 10 + 6), s 8.01 (3).

Die Grignard-Lösung aus 0.6 g *Hepten-(3)-in-(1)* in 50 ccm absol. Äther tropfte man zu 860 mg **18** in 6 ccm absol. THF. Nach 30 min. Röhren bei 20° zersetzte man mit NH₄Cl-Lösung. Den erhaltenen *Alkohol* löste man in 50 ccm absol. Äther und erwärmt 2 Stdn. mit 250 mg *p-Toluolsulfinsäure* zum Sieden. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 1) erhielt man zu 38% *8-Hydroxy-3-acetoxy-heptadecatrien-(1.9.13t)-in-(11)* (**23**). — *UV*: λ_{max} 279, 265 mμ. — *IR*: —OH 3260; —C≡C— 2200; —OAc 1745; *trans*-CH=CH— 960; —CH=CH₂ 990, 935/cm. — *NMR*: CH₃CH₂CH₂CH=CH— t τ 9.07 (3) (J = 7 Hz), m 8.6 (2), dt 7.90 (2) (J = 7 + 7), dt 3.98 (1) (J = 16 + 7), dm 4.33 (1) (J = 16); —CH=CH—CH(OH)—[CH₂]₄—CH(OAc)CH=CH₂ dm 4.33 (1) (J = 16), dd 4.00 (1) (J = 16 + 6), m 5.93 (1), s (br) 8.2 (1), m 8.6 (8), m 4.7—5.0 (3), s 8.00 (3), ddd 4.29 (1) (J = 17, 10 + 6).

350 mg **23** in 40 ccm absol. Äther und 0.05 ccm *Pyridin* versetzte man bei 0° mit 0.3 ccm *PBr₃*, ließ 18 Stdn. bei 20° stehen und chromatographierte dann das erhaltene *Bromid*. Mit Äther/Petroläther (1 : 10) eluierte man in 51 proz. Ausb. **24**, das ohne weitere Reinigung mit 200 mg *1.5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5)* 20 Min. auf 80° erwärmt wurde. Es wurde wie oben aufgearbeitet und das erhaltene Acetat **25** in 10 ccm THF mit 13 ccm 0.1*n KOH* in 10 ccm Methanol 80 Min. bei 20° gerührt. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 2) erhielt man in 71 proz. Ausb. **26**, farbloses Öl. — *UV*: λ_{max} 310.5, 293.5, (282) mμ. — Nach dem NMR-Spektrum lag noch ein *cis-trans*-Gemisch vor. Eine Trennung gelang nicht. Das *Carbinol* rührte man in 10 ccm Äther 3 Stdn. mit 1 g *MnO₂* und trennte die erhaltenen isomeren Ketone durch DC (Äther/Petroläther 1 : 12). Das *all-trans*-Isomere **27** ließ sich als polarere Zone rein abtrennen, farbloses Öl. — *UV*: λ_{max} 310.5, 293.5, (282) mμ (ε = 31 700, 35 900, 27 500). — *IR*: —C≡C— 2200; —COCH=CH₂ 1710, 1690, 1620; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1640, 985/cm. — *NMR*: CH₃CH₂CH₂—CH=CH— t τ 9.07 (3) (J = 7 Hz), tq 8.58 (2) (J = 7 + 7), dt 7.90 (2) (J = 7 + 7), dt 4.05 (1) (J = 15 + 7), dm 4.50 (1) (J = 15); ≡C—[CH=CH]₂CH₂CH₂COCH=CH₂ dm 4.50 (1) (J = 15), dd 3.59 (1) (J = 15 + 10), ddm 3.95 (1) (J = 15 + 10), dt 4.35 (1) (J = 15 + 7), dt 7.90 (2) (J = 7 + 7), tt 8.28 (2) (J = 7 + 7), t 7.50 (2) (J = 7), m 3.5—4.0 (3). — M⁺ 242.1662 (ber. für C₁₇H₂₂O 242.1670).

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11)-ol-(15) (**31**): Zu 2.5 g *Penten-(2t)-in-(4)-al-(1)* in 100 ccm absol. Äther gab man unter Röhren bei 0° eine Grignard-Lösung aus 4.6 g *Hepten-(6)-yl-bromid* in 20 ccm absol. THF. Nach 30 Min. zersetzte man mit NH₄Cl-Lösung und chromatographierte das Reaktionsprodukt. Mit Äther/Petroläther (1 : 2) eluierte man 1.5 g *Dodecadien-(1.9)-in-(11)-ol-(8)* (**28**) (32%). — *IR*: —OH 3260; —C≡C— 2220; *trans*-CH=CH— 960; —CH=CH₂ 917/cm. — *NMR*: HC≡C—CH=CH—CH(OH)— d τ 7.26 (1) (J = 2 Hz), ddd 4.90 (1) (J = 15, 2 + 1), dd 3.83 (1) (J = 15 + 7), dtm 5.92 (1) (J =

$7 + 7$), s (br) 7.8 (1); $-[\text{CH}_2]_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ m 8.65 (8), dtm 7.95 (2) ($J = 7 + 7$), ddt 4.28 (1) ($J = 17, 10, 7$), ddt 5.07 (1) ($J = 17, 1 + 1$), ddt 5.10 (1) ($J = 10, 1 + 1$). — 1.5 g **28** in 10 ccm absol. Äther wurden bei 0° mit 1 ccm PBr_3 und 0.05 ccm *Pyridin* versetzt. Nach 18 stdg. Rühren bei 20° wurde neutralisiert und der Eindampfrückstand mit 1.6 g *1,5-Diaza-bicyclo-[5.4.0]undecen-(5)* 30 Min. auf 80° erwärmt. Das erhaltene *Dodecatrien-(1,7t,9t)-in-(11)* (**29**) reinigte man durch Destillation, Sdp._{0.1} 80°, Ausb. 48%. — IR: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3320, 2100; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2$ 1640, 990; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 915/cm.

382 mg **29**, 24 mg *NH₂OH·HCl*, 24 mg *Cu₂Cl₂*, 0.5 ccm 50proz. Äthylamin-Lösung in 5 ccm Methanol und 2 ccm DMSO versetzte man in 30 Min. bei 20° unter Röhren mit 430 mg *1-Brom-pentin-(1)-ol-(3)* in 2.5 ccm Methanol. Anschließend nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand. Mit Äther/Petroläther (1 : 4) eluierte man 307 mg *Heptadecatrien-(1,7t,9t)-diin-(11,13)-ol-(15)* (**30**) (53%), farbloses Öl. — UV: λ_{\max} (310), 294, (280), 236, 226 m μ . — IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2$ 1640, 990; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920/cm. — NMR: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}=\text{t}\tau$ 8.98 (3) ($J = 7$ Hz), dq 8.28 (2) ($J = 7 + 6$), t 5.66 (1) ($J = 6$), s (br) 7.9 (1); $\equiv\text{C}-[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ $[\text{CH}_2]_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ d 4.55 (1) ($J = 16$), dd 3.39 (1) ($J = 16 + 10$), dd 3.94 (1) ($J = 16 + 10$), dt 4.23 (1) ($J = 16 + 7$), m 7.9 (2), m 8.6 (4), m 7.9 (2), ddt 4.28 (1) ($J = 17, 1 + 7$), ddt 5.07 (1) ($J = 17, 1 + 1$), ddt 5.11 (1) ($J = 10, 1 + 1$).

300 mg **30** erwärmte man in 17 ccm absol. THF 30 Min. mit 140 mg *LiAlH₄* zum Sieden. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 4) erhielt man 270 mg **31**, farbloses Öl. — UV: λ_{\max} 310.5, 293.5, (282) m μ ($\epsilon = 31800, 35900, 29000$). — IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2$ 1640, 990; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 960; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920/cm. — NMR: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{t}\tau$ 9.09 (3) ($J = 7$ Hz), m 8.4 (2), dt 5.99 (1) ($J = 6 + 6$), s (br) 8.4 (1), dd 3.99 (1) ($J = 15 + 6$), dm 4.51 (1) ($J = 15$); $\equiv\text{C}-[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ $[\text{CH}_2]_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ dm 4.51 (1) ($J = 15$), dd 3.57 (1) ($J = 15 + 10$), dd 3.96 (1) ($J = 15 + 10$), dt 4.23 (1) ($J = 15 + 7$), m 7.95 (2), m 8.5 (4), m 7.95 (2), ddt 4.28 (1) ($J = 17, 10 + 7$), ddt 5.08 (1) ($J = 17, 1 + 1$), ddt 5.12 (1) ($J = 10, 1 + 1$). — M⁺ 244.1828 (ber. für C₁₇H₂₄O 244.1827).

[221/70]