

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.

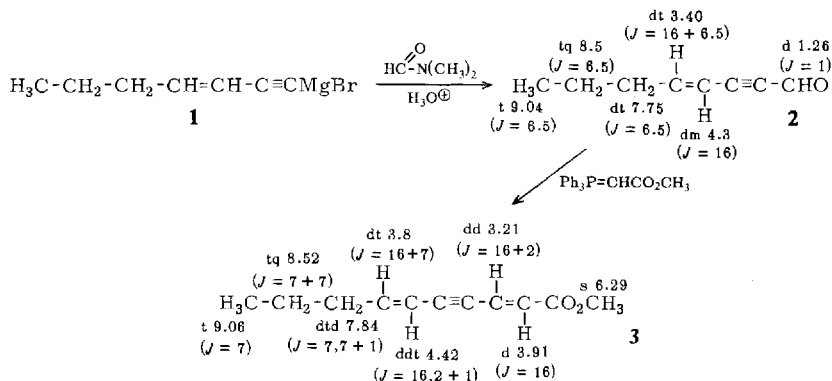
Polyacetylenic Compounds, 186¹⁾

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.



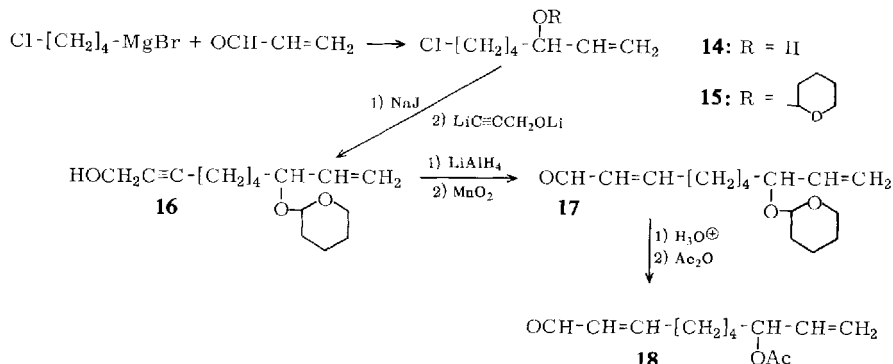
Kürzlich haben wir über mehrere neue Acetylenverbindungen aus *Aster schreberi* Ch. G. Nees berichtet²⁾, deren Strukturen durch Synthese bestätigt werden sollen, da zum Teil nur so kleine Mengen der Naturstoffe verfügbar waren, daß die Charakterisierung teilweise unvollständig blieb. Den Dihydro-lachnophyllumester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



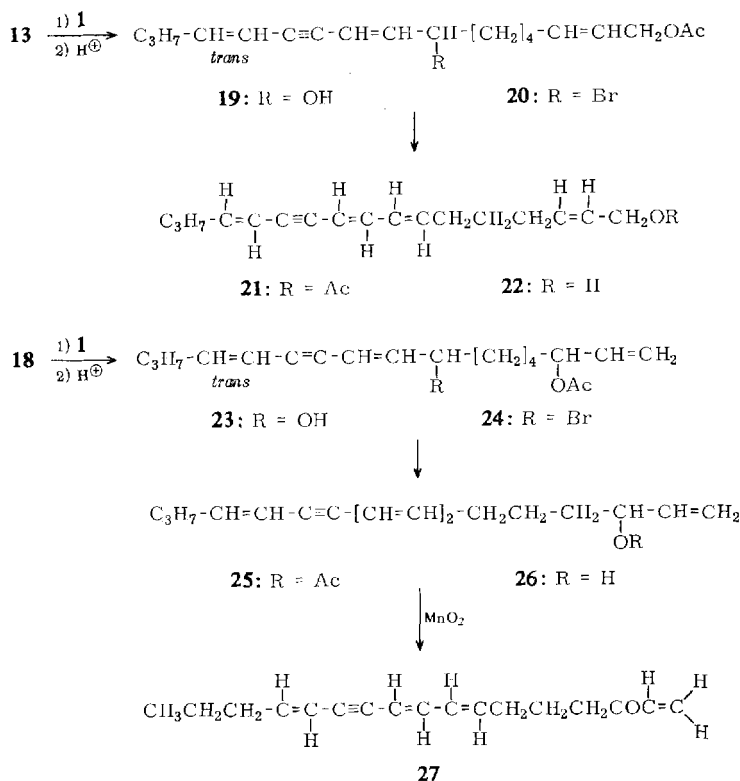
3, das neben dem *cis*-Isomeren erhalten wird, ist identisch mit dem Naturstoff.

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).

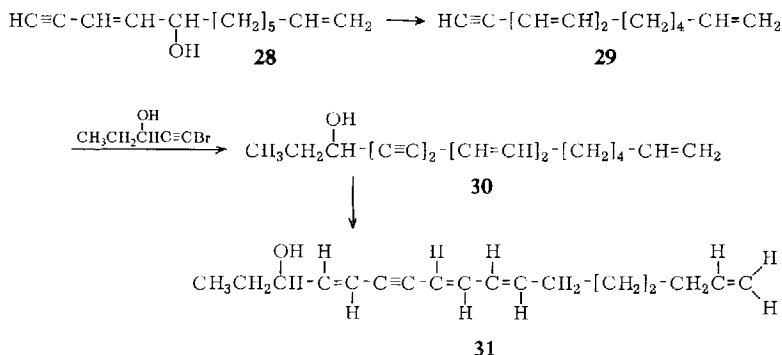


Durch Grignard-Reaktionen mit **1** erhält man aus **13** bzw. **18** nach anschließender Allylumlagerung die Carbinole **19** bzw. **23**. Diese überführt man in die Bromide **20** bzw. **24**, die durch HBr-Abspaltung mit 1,5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5) und anschließende Verseifung die gewünschten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



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

Schließlich haben wir noch die Struktur des Carbinols **31** durch Synthese sicher-
gestellt. 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 Brom-
wasserstoffabspaltung 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. Nees 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 CCl₄ im Beck-
man IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ 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 Dünnschichtchromato-
graphie (DC) SiO₂ PF 254. Die meisten Verbindungen waren zu instabil, um C,H-Bestim-
mungen ausführen zu können. In diesen Fällen wurde durch Hochauflösung massenspektro-
skopisch die Summenformel bestimmt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt,
die Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur. Für den Vergleich der Synthese-
produkte mit den Naturstoffen wurden die UV-, IR-, NMR- und Massenspektren heran-
gezogen.

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 18stdg. Rühren in
Äther auf. Den Eindampfdruckstand destillierte man i. Vak.; Sdp. 95–100°, Ausb. 64% **2**,
farbloses Öl. — UV: λ_{max} 273.5, 263 mμ (ε = 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 (ϵ = 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 *Hydroxylaminhydrochlorid* 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 Rühren 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 (ϵ = 12000, 15800, 11000, 5700, 2900). — IR: —OH 3610; $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2230; *trans*-CH=CH— 1620, 950/cm. — NMR: $\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH—}$ 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); $\text{=C—CH}_2\text{OH}$ s 5.60 (2), s (br) 6.8 (1).

5.4 g **4** in 300 ccm absol. THF erwärmte 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 (ϵ = 17400, 21800). — IR: —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 (ϵ = 17600, 19000). — IR: —CHO 2730, 1690; $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2190; *trans*-CH=CH— 1600, 960/cm. — NMR: $\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH—}$ 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); —CH=CH—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 Rühren bei 0° mit 0.2 ccm PBr_3 , rührte 16 Stdn. bei 20° und erwärmte 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 (ϵ = 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-Tetrahydropyran-2-yl*-oxypropin-(2). Nach weiteren 30 Min. tropfte man 43.5 g *1,4-Dibrom-butan* in 90 ccm absol. THF hinzu und destillierte nach 15stdg. Rühren das Reaktionsprodukt i. Vak.; Sdp._{0.01} 185°, Ausb. 50% **10**. 34 g **10** in 200 ccm Methanol erwärmte man 2 Stdn. mit 10 ccm *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* ($CDCl_3$): $2 \times HOCH_2C \equiv s$ (br) τ 7.65 (2), t 5.75 (4) ($J = 1$ Hz), $2 \times \equiv CCH_2CH_2-$ m 7.75 (4), m 8.35 (4).

10.7 g **11** erwärmte man 5 Stdn. 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 H_2 und rührte das Hydrierungsprodukt in 100 ccm Äther 2 Stdn. mit insgesamt 65 mg MnO_2 . Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 4:1) erhielt man in 65proz. Ausb. **13**, farbloses Öl. — *IR*: —CHO 2740, 1700; —OAc 1750/cm.

Die Grignard-Lösung aus 0.6 g *Hepten-(3*t*)-in-(1)* in 7 ccm absol. Äther tropfte man bei 0° unter Rühren zu 1.3 g **13** in 5 ccm absol. THF. Nach 10 min. Rühren bei 20° zersetzte man mit NH_4Cl -Lösung und erwärmte das Reaktionsprodukt in 50 ccm Äther 2 Stdn. mit 200 mg *p-Toluolsulfonsäure* zum Sieden. Nach Chromatographie (Petroläther/Äther 2:1) erhielt man 440 mg *8-Hydroxy-1-acetoxy-heptadecatrien-(2*c*.9*t*.13*t*)-in-(11)* (**19**), farbloses Öl. — *IR*: —OH 3620, —C≡C— 2200; —OAc 1745; *trans*-CH=CH— 960/cm. — *NMR*: $CH_3CH_2CH_2CH=CH-$ t 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) ($J = 16$); $\equiv C-CH=CH-CH(OH)-[CH_2]_3-$ 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); — $CH_2CH=CHCH_2OAc$ 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 PBr_3 , rührte 15 Stdn. bei 20° und erwärmte 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 4*n* H_2SO_4 nahm man in Äther auf und erhielt nach Chromatographie (Petroläther) zu 39% *1-Acetoxy-heptadecatetraen-(2*c*.7*t*.9*t*.13*t*)-in-(11)* (**21**), farbl. Öl. — *UV*: λ_{max} 310.5, 293.5, (282) $m\mu$. — *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 0.1*n* 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) $m\mu$ ($\epsilon = 30800, 35100, 27400$). — *IR*: —OH 3630; —C≡C— 2200; *trans.trans*-[CH=CH] $_2$ — 1640, 985; *trans*-CH=CH— 955/cm. — *NMR*: $CH_3CH_2CH_2-CH=CH-$ t 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) ($J = 15$); $\equiv C-[CH=CH]_2-CH_2-$ 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); — $CH_2CH_2CH=CHCH_2OH$ 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 $C_{17}H_{24}O$ 244.183).

*Heptadecatetraen-(1.7*t*.9*t*.13*t*)-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-butan* 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=CH $_2$ 1630, 995, 930/cm. — *NMR*: $H_2C=CHCH(OH)$ 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); — $[CH_2]_4-Cl$ 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 H_2SO_4 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 Stdn. 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. NH_3 . Nach 4stdg. Rühren zersetzte man mit NH_4Cl , nahm in Äther auf und chromatographierte. Mit Äther/Petroläther (1:2) eluierte man in 45proz. Ausb. **16**. 3.5 g **16** in 120 ccm

absol. THF erhitzte man mit 1.5 g $LiAlH_4$ 40 Min. zum Sieden, rührte den erhaltenen *Alkohol* in 200 ccm Äther $3\frac{1}{2}$ Stdn. mit 30 g MnO_2 und erhielt nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 1) in 85proz. Ausb. 8-Tetrahydropyranyloxy-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 erwärmte man 1 Stde. mit 30 ccm 2*n* H_2SO_4 auf 70°. Nach Chromatographie erhielt man in 62proz. 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. Rühren bei 20° zersetzte man mit NH_4Cl -Lösung. Den erhaltenen *Alkohol* löste man in 50 ccm absol. Äther und erwärmte 2 Stdn. mit 250 mg *p-Toluolsulfonsäure* zum Sieden. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 1) erhielt man zu 38% 8-Hydroxy-3-acetoxy-heptadecatrien-(1.9.13*t*)-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 PBr_3 , ließ 18 Stdn. bei 20° stehen und chromatographierte dann das erhaltene *Bromid*. Mit Äther/Petroläther (1 : 10) eluierte man in 51proz. 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 71proz. 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 MnO_2 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]₂CH₂CH₂CH₂COCH=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-(1.7*t*.9*t*.13*t*)-in-(11)-ol-(15)* (**31**): Zu 2.5 g *Penten-(2*t*)-in-(4)-al-(1)* in 100 ccm absol. Äther gab man unter Rühren bei 0° eine Grignard-Lösung aus 4.6 g *Hepten-(6)-yl-bromid* in 20 ccm absol. THF. Nach 30 Min. zersetzte man mit NH_4Cl -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); $-\text{[CH}_2\text{]}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ m 8.65 (8), dtm 7.95 (2) ($J = 7 \pm 7$), ddt 4.28 (1) ($J = 17, 10, 7$), ddt 5.07 (1) ($J = 17, 1 \pm 1$), ddt 5.10 (1) ($J = 10, 1 \pm 1$). — 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*-[CH=CH]₂— 1640, 990; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 915/cm.

382 mg **29**, 24 mg $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 24 mg Cu_2Cl_2 , 0.5 ccm 50proz. Äthylamin-Lösung in 5 ccm Methanol und 2 ccm DMSO versetzte man in 30 Min. bei 20° unter Rühren 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*-[CH=CH]₂— 1640, 990; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920/cm. — NMR: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv$ t τ 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) ($J = 16 \pm 10$), dd 3.94 (1) ($J = 16 \pm 10$), dt 4.23 (1) ($J = 16 \pm 7$), m 7.9 (2), m 8.6 (4), m 7.9 (2), ddt 4.28 (1) ($J = 17, 1 \pm 7$), ddt 5.07 (1) ($J = 17, 1 \pm 1$), ddt 5.11 (1) ($J = 10, 1 \pm 1$).

300 mg **30** erwärmte man in 17 ccm absol. THF 30 Min. mit 140 mg LiAlH_4 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*-[CH=CH]₂ 1640, 990; *trans*-CH=CH— 960; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920/cm. — NMR: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv$ t τ 9.09 (3) ($J = 7$ Hz), m 8.4 (2), dt 5.99 (1) ($J = 6 \pm 6$), s (br) 8.4 (1), dd 3.99 (1) ($J = 15 \pm 6$), 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) ($J = 15 \pm 10$), dd 3.96 (1) ($J = 15 \pm 10$), dt 4.23 (1) ($J = 15 \pm 7$), m 7.95 (2), m 8.5 (4), m 7.95 (2), ddt 4.28 (1) ($J = 17, 10 \pm 7$), ddt 5.08 (1) ($J = 17, 1 \pm 1$), ddt 5.12 (1) ($J = 10, 1 \pm 1$). — M^+ 244.1828 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ 244.1827).

[221/70]