

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTIAN ARNDT, HANS BORNOWSKI,
HORST JASTROW und KÄTHER-MARIE KLEINE

Polyacetylenverbindungen, XXXVIII¹⁾

Neue Polyine aus dem Tribus *Anthemideae*

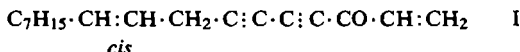
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 2. November 1961)

Die Struktur von drei neuen Polyinen wird aufgeklärt. Während das Dehydrofalcarinon (II) sich in Arten des Tribus *Anthemideae* und *Heliantheae* findet, ist das Triin-trien IV bisher nur aus Arten des erstgenannten Tribus isoliert worden.

Das mit dem „Ponticaepoxyd“ isomere Epoxyd VII kommt in den Wurzeln von *Anthemis Cota* L. vor. Biogenetische Beziehungen werden diskutiert.

Vor kurzem berichteten wir über die Struktur instabiler Polyine aus der Familie der Umbelliferen²⁾. Bei den Compositen findet man häufig Vertreter, deren Wurzel-extrakte eine dem Falcarinon (I) ähnliche Verbindung enthalten. Wir haben diese Substanz aus den Wurzeln von *Artemisia campestris* L. isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. Die Reindarstellung bereitet erhebliche Schwierigkeiten, da die Verbindung von großen Mengen eines Stoffes praktisch gleicher Polarität begleitet wird. Auch durch mehrfache sorgfältige Chromatographie ist eine Abtrennung nicht möglich. Das IR-Spektrum und das UV-Spektrum der reinsten Fraktion ist dem von I sehr ähnlich, so daß mit einer nahe verwandten Substanz zu rechnen ist.



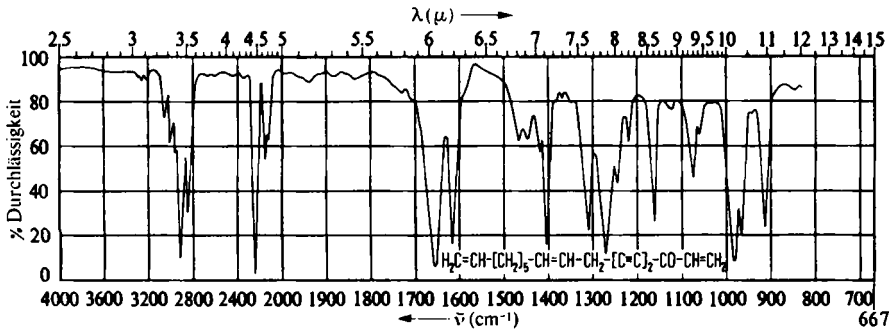
Im IR-Spektrum ist jedoch eine zusätzliche starke Bande bei 915/cm zu sehen, die einer Vinylbande zugeordnet werden kann, während das chromophore System offensichtlich völlig dem von I entspricht.

Wir haben daher die nicht völlig reine Substanz über das Methanoladditionsprodukt gereinigt. Wie I addiert auch die neue Verbindung sehr leicht Methanol an die aktivierte Vinylbindung. Die so erhaltene, etwas polarere Verbindung läßt sich bequem chromatographisch reinigen. Jetzt entsprechen IR- und UV-Spektren praktisch denen des Dihydromethoxyfalcarinons²⁾. Die Abspaltung des Methanols gelingt mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol. Das so erhaltene Polyin ist chromatographisch leicht rein zu erhalten. Die zusätzliche Vinylbande ist im IR-Spektrum nach wie vor intensiv (s. Abbild. 1).

¹⁾ XXXVII. Mitteil.: F. BOHLMANN, CH. ARNDT, H. BORNOWSKI und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 95, 1315 [1962], vorstehend.

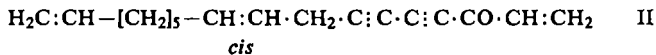
²⁾ F. BOHLMANN, CH. ARNDT, H. BORNOWSKI und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 94, 958 [1961].

Die Struktur des Polyins ergibt sich aus folgenden Reaktionen: Die Perhydrierung liefert n-Heptadecanon-(3), während die Ozonisierung des Methanoladditionspro-



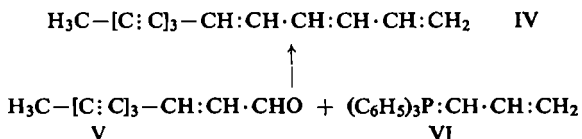
Abbild. 1. IR-Spektrum des Dehydrofalcarinons (II) in Tetrachlorkohlenstoff

duktes III glatt Formaldehyd ergibt, der als Dinitrophenylhydrazon identifiziert wird. Die vorsichtige Permanganatoxydation führt zur Pimelinsäure, die als Dimethylester identifiziert wird.



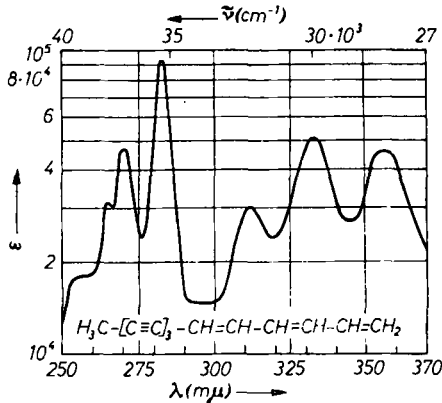
Die 9.10-Doppelbindung muß *cis*-Konfiguration besitzen, da die entsprechende Bande für eine *trans*-disubstituierte Doppelbindung, wie beim Falcarinon (I)²⁾, im IR-Spektrum nicht vorhanden ist. Das als „Dehydrofalcarinon“ bezeichnete neue Polyin II haben wir in Vertretern verschiedener anderer Gattungen aufgefunden (s. Versuchsteil).

Ein völlig unpolares Polyin, das wir sehr häufig in sehr geringer Konzentration an Hand des charakteristischen UV-Spektrums entdeckt haben, wird erstmals aus *Achillea ptarmica* fl. pl. rein isoliert. Nach mehrfacher Chromatographie an Kieselgel läßt sich schließlich aus dem Wurzelextrakt eine Fraktion isolieren, aus der bei tiefer Temperatur aus Petroläther ca. 0.5 mg blaßgelber sehr instabiler Kristalle erhalten werden. Sie zeigen ein UV-Spektrum (s. Abbild. 2), das wahrscheinlich einem Triin-trien zuzuordnen ist, da ein En-triin-dien ein deutlich anderes UV-Spektrum zeigt³⁾. Die Perhydrierung des neuen Polyins liefert glatt n-Tridecan, das gaschromatographisch identifiziert wird. Mit Maleinsäureanhydrid erhält man ein Addukt mit dem UV-Spektrum eines Triin-ens, was mit der Annahme eines Triin-trien-Chromophors gut vereinbar ist. Das Polyin sollte daher, auch im Einklang mit seinem IR-Spektrum, am besten durch die Struktur IV wiederzugeben sein:



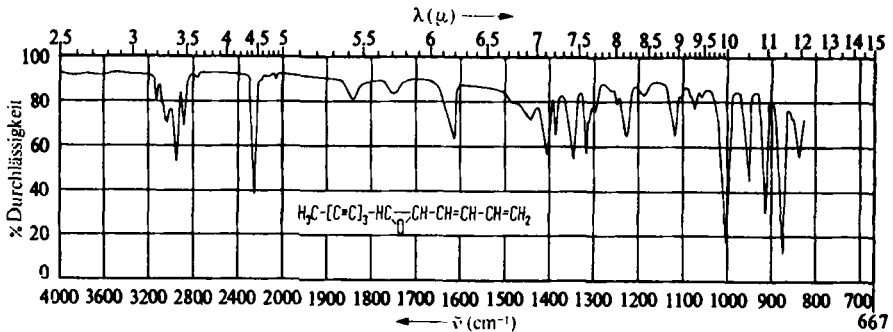
³⁾ F. BOHLMANN und E. INHOFFEN, Chem. Ber. 89, 21 [1956].

Diese Annahme läßt sich durch Vergleich mit synthetisch dargestelltem Tridecatriin-(7.9.11)-trien-(1.3.5) (IV) sicherstellen. Dieser Kohlenwasserstoff (IV) wird erhalten, wenn man den bekannten Aldehyd V⁴⁾ mit dem Ylen VI umsetzt. IR- und UV-Spektrum, sowie der Misch-Schmelzpunkt zeigen eindeutig die Identität des synthetischen und natürlichen Materials. Das Polyin IV haben wir UV-spektroskopisch in zahlreichen Arten des Tribus *Anthemideae* gefunden (s. Versuchsteil).



Abbild. 2
UV-Spektrum von IV in Äther

Bei der Untersuchung der Inhaltsstoffe der Wurzeln von *Anthemis Cota* L. haben wir eine optisch aktive Verbindung isoliert, bei der es sich nach der CH-Bestimmung um eine Verbindung mit der Summenformel C₁₃H₁₀O handeln kann. Im IR-Spektrum (s. Abbild. 3) sind starke Banden für Dreifach- und Doppelbindungen zu sehen, während eine Sauerstofffunktion sich nicht ohne weiteres zu erkennen gibt. Die Bande bei 878/cm deutet jedoch evtl. auf das Vorliegen eines Epoxyds hin. Das UV-Spek-



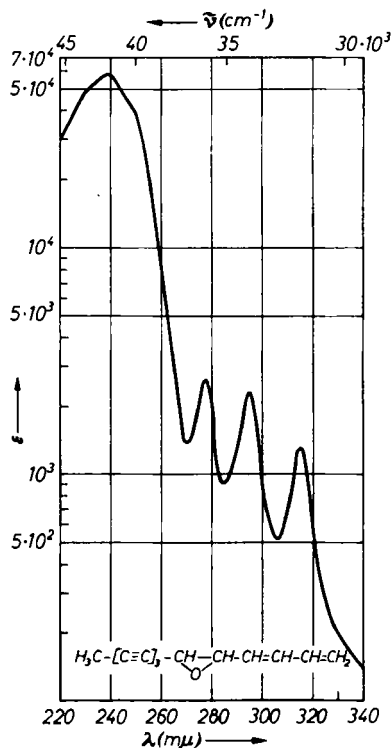
Abbild. 3. IR-Spektrum von VII in Tetrachlorkohlenstoff

trum (s. Abbild. 4) zeigt im Langwelligen zunächst eine relativ schwache Bandengruppe, während bei 239 mμ ein breites, starkes Maximum auftritt. Ein derartiger Typ ist bisher nicht beobachtet worden. Am wahrscheinlichsten ist das Vorliegen eines Triins, das durch irgendeine zusätzliche Gruppe ein ins Langwellige verschobenes UV-Spektrum zeigt. Diese Annahme läßt sich dadurch bestätigen, daß man

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

bei der Addition von Natriummethylat das typische UV-Spektrum eines Diinenol-äthers erhält. Die Anwesenheit eines Epoxydringes gibt sich durch die extrem leichte Hydrolysierbarkeit schon mit sehr verdünnter Säure zu erkennen. Es findet jedoch offensichtlich sofort Allylumlagerung statt, und als Endprodukt isoliert man, wie aus dem UV-Spektrum zu entnehmen ist, ein Triin-dien.

Um die Lage der Epoxydgruppe festzulegen, haben wir daher das Polyin katalytisch mit Palladium hydriert. Man erhält so ein Gemisch von drei gesättigten Verbindungen, die chromatographisch teilweise getrennt werden. Die unpolaren Fraktionen enthalten das gesättigte Epoxyd VIII und n-Tridecanon-(5)⁵⁾, das gaschromatographisch identifiziert werden kann.

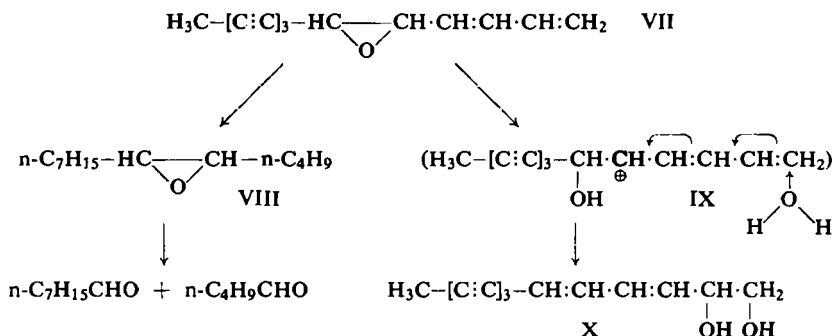


Abbild. 4
UV-Spektrum von VII in Äther

In der polaren Fraktion findet man n-Tridecanol-(5)⁵⁾. Das Epoxyd VIII haben wir sauer gespalten und das erhaltene Diol mit Perjodsäure gespalten. Die entstandenen Aldehyde lassen sich als Dinitrophenylhydrazone isolieren. Durch Dünnschichtchromatographie werden n-Valeraldehyd- und n-Octylaldehyd-dinitrophenylhydrazon identifiziert. Damit ist die Lage der Epoxydgruppe in dem neuen Polyin festgelegt. Die überraschende Tatsache, daß bei der Hydrierung auch Tridecanon-(5)⁵⁾ erhalten wird, findet ihre Parallele bei der Hydrierung des Ponticaepoxyds (XI). Auch hier liefert die Hydrierung die entsprechenden drei gesättigten Verbindungen.

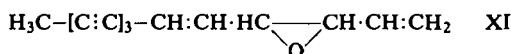
⁵⁾ Eine Beimengung von in 6-Stellung substituierter Tridecane ist nicht mit Sicherheit auszuschließen.

Das bei der Allylumlagerung entstandene Triin-dien (X) liefert nach Hydrierung und Acetylierung n-Tridecandiol-(1.2)-diacetat, das gaschromatographisch identifiziert werden kann. Somit kommt für das neue Polyin nur die Struktur VII in Betracht. Die ausgeführten Reaktionen lassen sich in folgendem Schema wiedergeben:



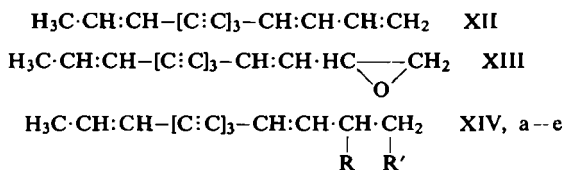
Bei der sauren Hydrolyse erfolgt offenbar die Epoxydöffnung nur über das Kation IX, das dann durch doppelte Allylumlagerung in X übergeht. Das UV-Spektrum von VII ist also durch die Konjugation mit dem Epoxydring gegenüber einem normalen Triin ins Langwellige verschoben, während die kurzwellige Absorption durch den Dien-Chromophor überlagert wird.

Das Vorkommen des Polyins IV ist biogenetisch interessant, da der Kohlenwasserstoff praktisch immer neben dem in größerer Menge vorliegenden Ponticaepoxyd⁶⁾ (XI) gefunden wird.



Bei *Anthemis Cota* L. findet man ebenfalls den Kohlenwasserstoff IV, jetzt jedoch neben dem Epoxyd VII.

Ähnliche Beziehungen liegen häufiger vor, so z. B. in den Wurzeln von *Centaurea ruthenica* Lam.⁷⁾, wo allerdings sowohl der Kohlenwasserstoff XII als auch das Epoxyd XIII nur in sehr geringer Menge vorkommen, dafür jedoch zahlreiche Verbindungen, bei denen es sich wahrscheinlich um Folgeprodukte des Epoxyds handelt (XIV, a-e):



a: R = Cl, R' = OH

b: R = Cl, R' = OCOCH₃

c: R = OCOCH₃, R' = OH

d: R = R' = OCOCH₃

e: R = R' = OH

Weitere derartige Beispiele werden gegenwärtig noch genauer untersucht.

6) F. BOHLMANN, CH. ARNDT und H. BORNOWSKI, Chem. Ber. 93, 1937 [1960].

7) F. BOHLMANN, W. SUCROW, H. JASTROW und H.-J. KOCH, Chem. Ber. 94, 3179 [1961].

Die Arbeit wurde durch Mittel der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie aus dem ERP-SONDERVERMÖGEN gefördert, wofür an dieser Stelle vielmals gedankt wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK1 in Äther und die IR-Spektren im Beckman IR4 in Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Die Gaschromatogramme wurden im Beckman GC2 mit Wasserstoff als Trägergas aufgenommen. Alle Operationen führte man bei möglichst tiefer Temperatur und unter Ausschluß von Luft und Licht durch. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Die Analysen wurden unter Leitung von Frau Dr. FAASS ausgeführt.

Isolierung von Trideca-triin-(7.9.11)-trien-(1.3.5) (IV) aus Achillea ptarmica fl. pl.: 3.8 kg Wurzeln von *Achillea ptarmica* fl. pl. wurden mit Äther/Petroläther extrahiert und der erhaltene Extrakt (9 g) an 1.3 kg Aluminiumoxyd (Akt.-St. III) chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man 1.8 g Öl mit UV-Maxima bei 356, 331, 311, 283 m μ . Durch mehrfache Chromatographie an SiO₂ konnte das Polyin angereichert werden. Gesamtmenge nach UV-Extinktion ca. 3 mg. Die Hauptmenge der noch vorhandenen Nebenprodukte ließ sich mit Methanol abtrennen, wobei das Polyin in Lösung blieb. Nach nochmaliger Chromatographie konnte schließlich das Triin-trien aus Petroläther kristallin erhalten werden, Schmp. 88–93°, Misch-Schmp. mit synthet. IV ohne Depression. IR-Spektrum: $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2240; $\text{—[CH=CH]}_2\text{—}$ 1610, 1007; —CH=CH_2 1830, 910; $\equiv\text{C—CH}_3$ 1385/cm. UV-Spektrum s. Abbild. 2.

Eine Probe wurde mit Platinoyd in Äther hydriert. Man erhielt n-Tridecan (gaschromatographisch identifiziert).

Eine weitere Probe wurde mit Maleinsäure-anhydrid in Benzol in das Addukt übergeführt. Nach Chromatographie an SiO₂ erhielt man ein Addukt mit UV-Maxima bei 330, 308, 288, 272, 257, 243 m μ und den für derartige Systeme zu erwartenden IR-Banden: Anhydrid 1850, 1800; $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2240/cm.

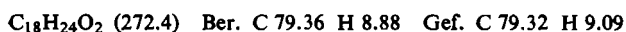
Durch Chromatographie von Extrakten einer größeren Zahl von Vertretern des Tribus *Anthemideae* konnte IV in folgenden Arten nachgewiesen werden:

Artemisia Pontica L., — *senjavinensis* Bess., — *mandschuria* Korr., — *Ludoviciana* Nutt.
Chrysanthemum Tchihatchewii hort., — *serotinum* L., — *uligonosum* Pers., — *Myconis* L.
Anthemis Tenuifolia Schur., — *nobilis* L., — *Cota* L.

Achillea ageratifolia Sibeth., — *asplenifolia* Vent., — *atrata* L., — *clavennae* L., — *clusiana* Tausch., — *clypeolata* S. S., — *compacta* Willd., — *conescens* L., — *distans* W. et K., — *impatiens* L., — *ligustica* All., — *millefolium* L., — *pectinata* Willd., — *ptarmica* fl. pl., — *ptarmica* L., — *santolina* L., — *serbica* Nym., — *setacea* W. et K., — *sibirica* Ledeb., — *sudetica* Boiss., — *sulfurea* Boiss., — *tanacetifolia* All., — *taygetea* Boiss., — *umbellata* S. S., *vandassii* Vel.

Synthese von Trideca-triin-(7.9.11)-trien-(1.3.5) (IV): 1 mMol *Deca-triin-(4.6.8)-en-(2)-al-(1)* (V)⁴⁾ wurden zu einer Ylenlösung aus 1.5 mMol *Triphenyl-allyl-phosphoniumbromid* und 1 mMol *Butyllithium* gegeben. Anschließend wurde 20 Min. zum Sieden erhitzt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und das Filtrat neutral gewaschen. Der Eindampfdruckstand wurde an SiO₂ chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Petroläther erhielt man gelbliche Kristalle vom Schmp. 91–94°, die in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Material übereinstimmen.

Isolierung von Dehydrofalcarinon (II) aus Artemisia campestris L.: 13 kg zerkleinerter Wurzeln wurden zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 1) extrahiert. Man erhielt 47 g Extrakt, der zwischen 90-proz. Dimethylformamid und Petroläther verteilt wurde. Dabei gingen dunkel gefärbte Stoffe ohne UV-Spektrum in die polare Phase. Der unpolare Teil wurde an SiO_2 chromatographiert. Mit Petroläther/3% Äther eluierte man 4.5 g eines hellgelben Öles mit Maxima bei 291, 275, 260 $\text{m}\mu$. Nach viermaliger Rechromatographie enthielten die UV-spektroskopisch saubersten Fraktionen 2.4 g Öl mit einem Gehalt von ca. 750 mg Polyin. Zur Reinigung wurde daher das *Dihydromethoxyderivat III* dargestellt: 1.8 g Rohprodukt löste man in 20 ccm Methanol und erwärmte nach Zusatz von 2 ccm 10-proz. Schwefelsäure 30 Min. auf 50°. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an SiO_2 . Die jetzt polarere Substanz ließ sich ohne Schwierigkeiten von den Begleitstoffen trennen. Man erhielt ein farbloses Öl (*III*), UV-Spektrum: 283, 268, 253.5, 240.5, 227 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 6700, 8700, 6100, 3200, 2300$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240, 2150; $>\text{CO}$ 1680; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1840, 916/cm.



Oxydation von III: 93 mg *III* wurden in 10 ccm Pyridin mit 520 mg gepulvertem Kaliumpermanganat unter Rühren bei 0° portionsweise versetzt. Das Filtrat vom Mangandioxydhydrat wurde eingedampft und mit wenig Schwefelsäure angesäuert. Der Ätherextrakt wurde mit *Diazomethan* behandelt und der erhaltene Ester i. Vak. destilliert. Gaschromatographisch konnte eindeutig als Hauptprodukt *Pimelinsäure-dimethylester* identifiziert werden.

Ozonisierung von III: 100 mg *III* wurden in Petroläther bei 0° mit einer vorgeschalteten wäbr. Lösung von Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid ozonisiert. Man erhielt *Formaldehyd-dinitrophenylhydrazon*, das durch Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat identifiziert wurde.

Reindarstellung des Dehydrofalcarinons (II): 200 mg *Dihydromethoxyderivat III* wurden in 20 ccm Benzol mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen der neutral gewaschenen Benzollösung chromatographierte man an SiO_2 und eluierte als erste Fraktion reines *Dehydrofalcarinon (II)*, das sich von dem Rohprodukt im IR-Spektrum durch das Fehlen einer Estercarbonylbande unterschied. IR-Spektrum s. Abbild. 1, UV-Spektrum: 291.5, 275, 260.5 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 9400, 10700, 6600$). Die Analyse war nicht möglich, da die Substanz bei 30° verpuffte.

Die chromatographische Untersuchung einer größeren Zahl von Pflanzenextrakten ergab die Anwesenheit von II in folgenden Arten:

Tribus *Anthemideae*⁸⁾: *Artemisia campestris* L., — *atrata* Lam., — *borealis* Pal.; *Cotula turbinata* L., — *dioica* Hook., — *squalida* Hook.; *Eriocephalus racemosus* L.

Tribus *Heliantheae*⁸⁾: *Helianthus annuus* L., — *macrophyllus* Willd., — *tuberosus* L., — *orgyalis* DC., — *californicus* DC.; *Galinsoga parviflora* Cav.; *Iva xanthifolia* Nutt.; *Lagascea mollis* Cav.; *Tridax trilobata* Hemsl.; *Tithonia speciosa* Griseb.

Isolierung des Epoxyds VII aus Artemisia Cota L.: 5 kg feingeschnittene Wurzeln wurden zweimal mit Äther/Petroläther extrahiert und der erhaltene Extrakt (12 g), in Petroläther gelöst, an 250 g SiO_2 chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man das *Triin-trien IV*, mit Petroläther/2% Äther 800 mg Öl mit Maxima bei 315 und 295 $\text{m}\mu$ und anschließend mit dem gleichen Gemisch *trans-Dehydromatricariaester*. Mit Petroläther/3% Äther wurden 900 mg Öl eluiert mit UV-Maximum bei 356 $\text{m}\mu$. Mit Petroläther/5% Äther eluierte man

⁸⁾ Nach der Blüte ist das Dehydrofalcarinon in den Pflanzen verschwunden.

schließlich eine Fraktion, aus der 100 mg krist. *Artemisiaketon* isoliert wurden. Die zweite Fraktion wurde erneut chromatographiert. Die UV-spektroskopisch reinsten Fraktionen wurden vereinigt. Man erhielt aus Petroläther farblose Kristalle (*VII*), Schmp. 66° (im Licht rasch in ein rotes Polymerisat übergehend). UV-Spektrum s. Abbild. 4, IR-Spektrum s. Abbild. 3.

$$[\alpha]_{20}^{\circ} = \frac{\lambda \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \quad 365 \quad \text{m}\mu}{-264 \quad -302 \quad -532 \quad -640 \quad -718^{\circ}} \quad (c = 0.4, \text{ in Äther})$$

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ (182.2) Ber. C 85.70 H 5.54 Gef. C 85.28 H 6.20

(Die Substanz explodiert bei der Verbrennung!)

32 mg *VII* wurden in Äther unter Zusatz von 2% Eisessig mit Platinoxid hydriert. Es wurden ca. 9 Mol. *Wasserstoff* aufgenommen. Das destillierte Hydrierungsprodukt veresterte man mit *Acetanhydrid* und identifizierte den erhaltenen Ester gaschromatographisch als *n-Tridecanol-(5)-acetat*.

29 mg *VII* wurden in 10 ccm Hexan mit 50 mg Palladium/Bariumsulfat (5-proz.) hydriert. Das erhaltene Produkt wurde an SiO_2 chromatographiert. Mit Petroläther/1% Äther erhielt man eine Fraktion, die zwei Substanzen enthielt, von denen eine gaschromatographisch als *Tridecanon-(5)* identifiziert werden konnte. Zur Identifizierung der zweiten Verbindung wurde in Dioxan mit verd. Schwefelsäure 2 Min. erwärmt und anschließend mit 50 mg Perjodsäure 15 Min. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Zusatz von Wasser wurden die entstandenen Aldehyde zusammen mit Wasser abdestilliert und als Dinitrophenylhydrazon gefällt. Das erhaltene Gemisch wurde durch Dünnschichtchromatographie getrennt (mobile Phase Äther/Petroläther 1:6). Die Hydrazone wurden durch authent. Präparate als *n-Tridecanon-(5)-*, *n-Octylaldehyd-*, *n-Valeraldehyd-dinitrophenylhydrazon* identifiziert. Die bei der Chromatographie der Hydrierung erhaltene zweite Fraktion wurde nach Veresterung gaschromatographisch als *Tridecanol-(5)-acetat* identifiziert.

Ozonisierung von VII: 100 mg *VII* wurden in Essigester ozonisiert und die Ozonide reaktiv aufgearbeitet. Man erhielt *Formaldehyd*, der als Dinitrophenylhydrazon identifiziert wurde.

Saure Spaltung von VII: 30 mg *VII* wurden in 4 ccm Dioxan mit 0.4 ccm 10-proz. Schwefelsäure 10 Min. auf 50° erwärmt und das erhaltene Reaktionsprodukt an SiO_2 chromatographiert. Mit Äther erhielt man eine Fraktion, die aus Chloroform farblose Kristalle vom Schmp. 138° (Zers.) (*X*) lieferte. UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 347.5, (336), 325, 305, 287, 269, 258 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 36600, (11500), 44300, 28300, 14800, 103400, 55300$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200.2) Ber. C 77.99 H 6.04 Gef. C 77.44 H 6.39

10 mg *X* wurden in Äther unter Zusatz von 2% Eisessig mit Palladium/Bariumsulfat hydriert und das erhaltene Hydrierungsprodukt mit *Acetanhydrid* verestert. Die Verbindung wurde gaschromatographisch durch Vergleich mit einem authent. Präparat als *n-Tridecandiol-(1,2)-diacetat* identifiziert.

Methanolanlagerung an VII: 10 mg *VII* wurden in 3 ccm Methanol, in dem 200 mg Kaliumhydroxyd gelöst waren, 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an SiO_2 . Mit Petroläther/5% Äther eluierte man ein farbloses Öl mit UV-Maxima bei 295, 280.5, 267, 232 m μ . IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240, 2160; $\text{C}=\text{C}-\text{OR}$ 1645/cm.