

Ferdinand Bohlmann, Christa Zdero und Hartmut Bethke

Polyacetylenverbindungen, CXXXV¹⁾

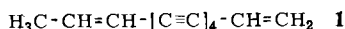
Die Polyine aus *Centaurea muricata* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

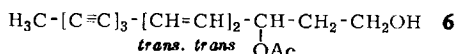
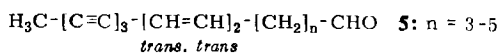
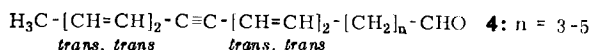
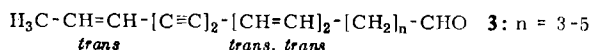
(Eingegangen am 17. Februar 1967)

Aus den oberirdischen Teilen von *Centaurea muricata* L. werden vier neue Triin-ene (**7**, **11**, **15** und **16**) isoliert und die Strukturen durch ihre spektralen Daten geklärt. Die Verbindungen sind biogenetisch interessant, da es sich um Vorstufen für zahlreiche andere Polyine handelt.

Die große Gattung *Centaurea* L. ist im Hinblick auf die dort vorkommenden Polyine relativ einheitlich²⁾. Einige Arten weichen jedoch deutlich von den übrigen ab³⁾. Die zur Sektion *Cyanastrum* lass. gehörende *C. muricata* L. ähnelt in ihren Inhaltsstoffen sehr den üblichen *Centaurea*-Arten. Die Wurzeln enthalten praktisch nur das für den ganzen Tribus charakteristische En-tetrain-en **1**.



Aus den oberirdischen Teilen isoliert man die für die Gattung *Centaurea* L. typischen Aldehyde **2—5**²⁾ sowie das Hydroxyacetat **6**⁴⁾:



- 1) CXXXIV. Mitteil.: F. Bohlmann, M. Grenz, M. Wotschokowsky und E. Berger, Chem. Ber. 100, 2518 (1967), vorstehend.
- 2) F. Bohlmann, K.-M. Rode und C. Zdero, Chem. Ber. 99, 3544 (1966).
- 3) F. Bohlmann, W. Sucrow, H. Jastrow und H. J. Koch, Chem. Ber. 94, 3179 (1961); F. Bohlmann, S. Postulka und J. Ruhnke, ebenda 91, 1642 (1958).
- 4) F. Bohlmann, H. Mönch und P. Blaszkiewicz, Chem. Ber. 100, 611 (1967).
- 5) Die Konfiguration dieser Aldehyde wurde inzwischen durch Dien-Addukt-Bildung und Abbau zu Propionaldehyd sichergestellt (F. Bohlmann und K.-M. Rode, unveröffentlicht).

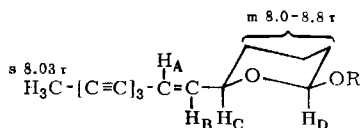
Daneben findet man jedoch weitere Verbindungen verschiedener Polarität mit dem typischen UV-Spektrum von Triin-enen ($\lambda_{\max} = 329, 307, 288, 272, 257, 242, 231 \text{ m}\mu$). Aus den unpolarsten Triin-en-Fractionen erhält man nach mehrfacher Chromatographie Kristalle mit einem IR-Spektrum, das die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe ($3600/\text{cm}$) und einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung ($960/\text{cm}$) erkennen läßt. Das NMR-Spektrum zeigt, daß es sich um ein 1:1-Gemisch von zwei Verbindungen handeln muß. Alle Versuche, das Gemisch durch Chromatographie zu trennen, waren erfolglos.

Durch Kristallisation ergeben sich jedoch zwei unterschiedliche Kristallformen: Bei langsamer Kristallisation erhält man bei 106° schmelzende Kristalle, die sich im Licht rasch violett färben. Bei rascher Kristallisation geben die Mutterlauge oder die obigen Kristalle farblose Nadeln, Schmp. 109° , die sich im Licht kaum verfärben. Die NMR-Spektren zeigen jedoch, daß es sich nur um Modifikationen von 1:1-Mischkristallen handelt.

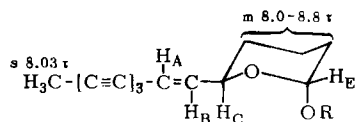
Mit methanolischer Schwefelsäure erhält man, wie das NMR-Spektrum zeigt, zwei *O*-Methyl-Verbindungen (s. 6.64 und s. 6.73 τ), die sich durch Dünnschichtchromatographie trennen lassen. Während die eine Substanz ölig ist, kristallisiert die zweite aus Petroläther. Wiederum erhält man hier zwei Modifikationen. Die Acetylierung der Alkohole liefert zwei nicht trennbare Acetate. Mit Alanat ergeben die Alkohole ein einheitliches Diol, das dünn-schichtchromatographisch mit dem bereits früher synthetisch dargestellten Diol **15**⁶⁾ übereinstimmt. Mit Dinitrophenylhydrazin erhält man aus den Alkoholen ein Hydrason, so daß die Vermutung naheliegt, daß es sich bei den neuen Verbindungen um epimere cyclische Halbacetale handelt. Die NMR-Spektren der Alkohole, der *O*-Methyläther und der *O*-Acetate sind gut vereinbar mit den Strukturen **7**–**9** und **11**–**13**. Die Massenspektren bestätigen diese Annahmen. Damit wird auch die Alanat-Reduktion zu **15** sowie die Bildung des Dinitrophenylhydrazons verständlich. Die NMR-Signale der epimeren Methyläther erlauben eindeutig eine Zuordnung. Die kristallisierte Verbindung ist das Epimere mit äquatorialer *O*-Methylgruppe (s. 6.64 τ) und entsprechend das ölige das mit axialer Methoxygruppe (s. 6.73 τ). Nach Überführung der epimeren Alkohole in die OD-Verbindungen **10** und **14** lassen sich alle NMR-Signale eindeutig zuordnen (s. Tab. 1). Während die OH-Signale verschwunden sind, werden die komplizierten Signale für das Proton D bzw. E sehr viel klarer, da die Kopplung mit den OH-Protonen fehlt. Offenbar ist jedoch sowohl das Signal für das Proton H_D als auch das für H_E durch eine „long range“-Kopplung mit den 1,3-ständigen Wasserstoffen überlagert. Die äquatoriale Stellung des Triin-en-Restes in allen Verbindungen folgt aus der Kopplungskonstanten von 10 Hz im Signal für das Proton H_C , während die Stellung der Sauerstofffunktion aus der Signalbreite bzw. der Kopplungskonstanten für das Proton H_D bzw. H_E zu entnehmen ist. Bemerkenswert ist der deutliche Einfluß der Stellung der O-Funktion auf die chemische Verschiebung nicht nur von H_C sondern auch von H_A und H_B .

Die Massenspektren von **7** + **11** und **8** sowie **9** + **13** bestätigen die Summenformeln und zeigen ein Fragmentierungsschema, das gut mit den angenommenen Strukturen vereinbar ist (s. Tab. 2). Wahrscheinlich gehen **7** bzw. **11** im Massenspektrometer z. T. in die offene Form

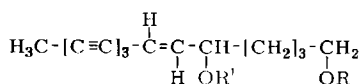
⁶⁾ F. Bohlmann und G. Florentz, Chem. Ber. **99**, 990 (1966).



7: R = H 8: R = CH₃ 9: R = COCH₃ 10: R = ²H

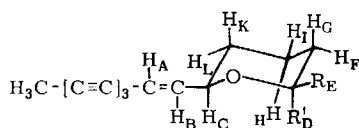


11: R = H 12: R = CH₃ 13: R = COCH₃ 14: R = ²H



15: R = R' = H 16: R = COCH₃, R' = H 17: R = R' = COCH₃

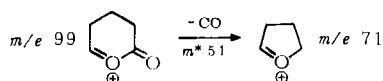
Tab. 1. NMR-Signale von 7–14 in CDCl₃ bzw. CCl₄ mit TMS als innerem Standard *)



	A	B	C	D	E
7 (R = OH, R' = H)	dd 4.24 τ	dd 3.67 τ	dddd 5.98 τ	ddm 5.25 τ	d 6.97 τ
11 (R = H, R' = OH)	dd 4.31 τ	dd 3.69 τ	dddd 5.48 τ	d 7.42 τ	m 4.68 τ
8 (R = OCH ₃ , R' = H)	dd 4.26 τ	dd 3.71 τ	dm 6.10 τ	ddd 5.76 τ	s 6.64 τ
12 (R = H, R' = OCH ₃)	dd 4.31 τ	dd 3.76 τ	dm 5.80 τ	m 5.33 τ	s 6.73 τ
9 (R = OAc, R' = H)	dd 4.26 τ	dd 3.75 τ	dm 5.90 τ	dd 4.44 τ	s 7.97 τ
13 (R = H, R' = OAc)	dd 4.29 τ	dd 3.80 τ	dm 5.65 τ	s 7.95 τ	m 3.90 τ
10 (R = OD, R' = H)	dd 4.24 τ	dd 3.67 τ	dddd 5.98 τ	dm 5.25 τ	—
14 (R = H, R' = OD)	dd 4.31 τ	dd 3.69 τ	dddd 5.48 τ	—	m 4.68 τ

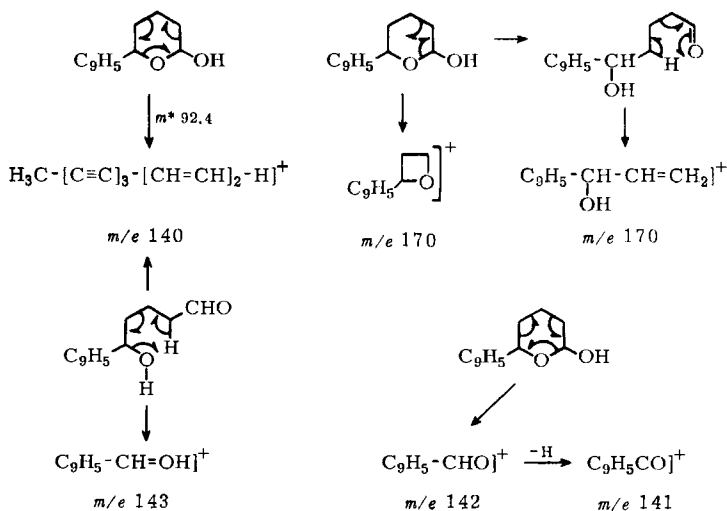
*) Kopplungskonstanten: $J_{AB} = 16$; $J_{AC} = 1$; $J_{BC} = 5$; $J_{CK} = 10$; $J_{CL} = 2$; $J_{DG} = 9$; $J_{DF} = 2$; $J_{DH} \sim 1$ Hz.

über. Bemerkenswert ist die starke Tendenz zur Wasserstoffverschiebung, was sich in einer großen Zahl verschieden wasserstoffreicher CH-Fragmente äußert. So sind z. B. im Spektrum von 7 bzw. 11 die Fragmente *m/e* 115 (C₉H₇) und 99 (C₅H₇O₂) Hauptspaltstücke. Die Struktur von 99 ist unsicher, evtl. handelt es sich um folgendes Fragment:



Damit wäre gleichzeitig eine Deutung für die Bildung des „Base-peaks“ gegeben, da ein metastabiler Peak für den Übergang *m/e* 99 → 71 zu beobachten ist. Die Bildung von *m/e* 115 und 99 ist nur verständlich, wenn zwei H-Atome aus dem Ring auf die Kette übertragen werden. Das gleiche gilt für die Fragmente *m/e* 89, 88, 87 und 86, die offenbar alle aus der Methyltrien-Kette stammen.

Die Fragmente m/e 140 und 170 dürften durch cyclische Fragmentierung gebildet werden. Als zweite Deutung für den Peak bei m/e 140 käme auch eine Fragmentierung der offenen Form in Betracht. Das Auftreten der Fragmente m/e 143, 142 und 141 zeigt jedoch, daß die Fragmentierung auch umgekehrt verlaufen kann:




In den Massenspektren der *O*-Methyl- und *O*-Acetyl-Verbindungen sind im wesentlichen ähnliche Spaltstücke zu finden. Im Spektrum von **8** steht die Abspaltung von Methylvinyläther (m/e 58) im Vordergrund, während im Spektrum der epimeren Acetate naturgemäß das Bild durch die verschiedenen Fragmentierungsmöglichkeiten des Acetatrestes beeinflusst wird. Bemerkenswert stark ist hier der Peak bei m/e 199 ($M - \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ und CH_3).

Die Fragmentierung der Triin-en-Kette ist in allen drei Spektren deutlich, wenn auch mit unterschiedlicher Intensität, zu beobachten (m/e 87, 63 und 39).

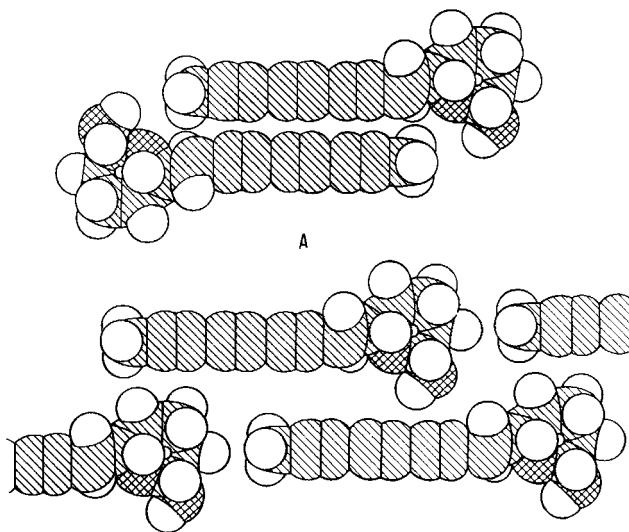
Tab. 2. Zusammenstellung der Hauptfragmente in den Massenspektren von **7** + **11**, **8** und **9** + **13**

Massenzahl		7 + 11 (%)	8 (%)	9 + 13 (%)
256		—	—	M^+ 19.4
228		—	M^+ 58	—
214		M^+ 23	—	$M^+ - \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 8.7
213		—	$M^+ - \text{CH}_3$ (m* 199) 4	$M^+ - \text{CH}_3\text{CO}$ 14.9
199		$M^+ - \text{CH}_3$ 1.1	—	$214 - \text{CH}_3$ 56.7
197		—	$M^+ - \text{OCH}_3$ 10	$M^+ - \text{O}_2\text{CCH}_3$ (m* 151.6) 27.6
196		$M^+ - \text{H}_2\text{O}$ 7	—	$M^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 91
170		$M^+ - \text{H}_2\text{C}=\text{CHOH}$ 16.5	—	—
157		$M^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 34	—	—
143	$\text{C}_9\text{H}_5\text{CH}=\text{OH}^+$	44	—	14.9
142	$\text{C}_9\text{H}_5\text{CHO}^+$	11	—	—
141	$\text{C}_9\text{H}_5\text{CO}^+$	44	15	25
140	$\text{H}_3\text{C}-[\text{C}\equiv\text{C}]_3-[\text{CH}=\text{CH}]_2-\text{H}^+$	22.5	10	49.3
139	$\text{H}_3\text{C}-[\text{C}\equiv\text{C}]_3-[\text{CH}=\text{CH}]_2^+$	46	33	100
128	$\text{H}_3\text{C}-[\text{C}\equiv\text{C}]_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3^+$	19	12	4
127	$\text{H}_3\text{C}-[\text{C}\equiv\text{C}]_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$	14	12	4
115	$\text{H}_3\text{C}-[\text{C}\equiv\text{C}]_3-\text{CH}-\text{CH}_3^+$ (?)	78	20	16.4
114	$\text{H}_3\text{C}-[\text{C}\equiv\text{C}]_3-\text{CH}=\text{CH}_2^+$	35	33	29.8
113	$\text{H}_3\text{C}-[\text{C}\equiv\text{C}]_3-\text{CH}=\text{CH}^+$	23	12	10
101	$\text{H}_3\text{C}-[\text{C}\equiv\text{C}]_3-\text{CH}_2^+$	17	8	3
100	C_9H_4^+	13	—	—

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Massenzahl		7 + 11 (%)	8 (%)	9 + 13 (%)
99	$C_7H_7O_2^+$	85	—	30
89	$C_7H_5^+$	39	9	6
88	$C_7H_4^+$	36	25	7
87	$H_3C-[C\equiv C]_3^+$	40	19	7
86	$C_7H_2^+$	21	10	6
71		100	100	13.4
63	$H_3C-[C\equiv C]_2^+$	47	20	12
60	$CH_3CO_2H^+$	—	—	31.3
58	$H_2C=CH-O-CH_3^+$	—	70	—
55	$C_4H_7^+$	60	16	12
44	CH_3CHO^+	25	—	—
43	CH_2CHO^+	61	—	—
41	$C_3H_5^+$	35	45	4
39	$CH_3-C\equiv C^+$	31	16	5

Nach Klärung der Strukturen für die epimeren Alkohole **7** und **11** ergibt sich aus Modellbetrachtungen an Stuart-Briegleb-Kalotten eine Deutungsmöglichkeit für das unterschiedliche Verhalten der beiden Kristallmodifikationen im Licht. Zwei Anordnungen der Moleküle im Kristall sind relativ wahrscheinlich (**A** und **B** in der Abbild.). Im ersten Falle wären die parallel nebeneinander liegenden Triin-Ketten leicht durch Lichtenergie in die typischen Polyinpolymerisate überführbar, während in der zweiten Modifikation eine derartige Reaktion nicht möglich ist. Weiterhin erkennt man aus den Kalottenmodellen, daß ideale sterische Voraussetzungen für die Mischkristallbildung durch Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen der beiden Epimeren gegeben sind.

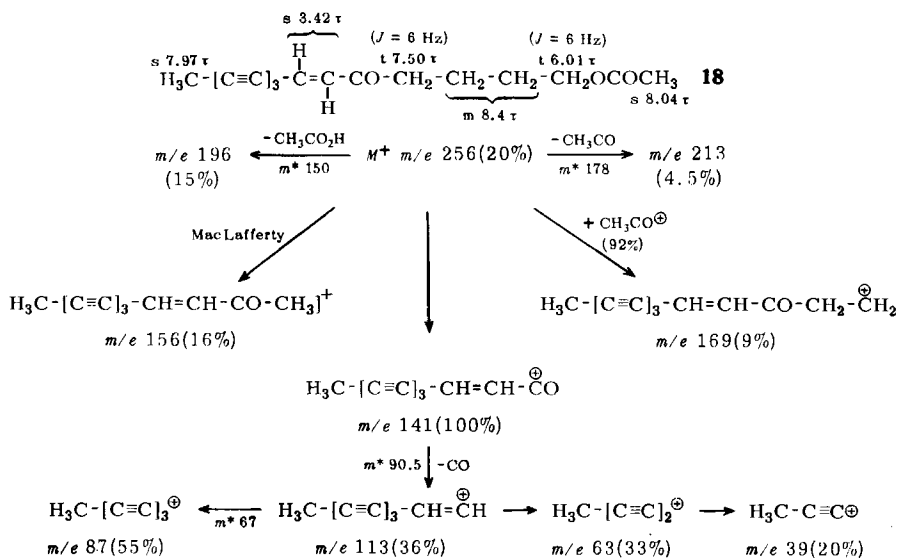


[C 79/67]

B

Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle im Kristall von Alkohol 7

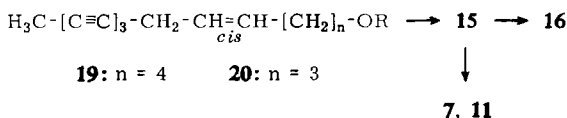
Neben **6** findet man ein nicht völlig rein erhaltenes Triin-en, bei dem es sich nach dem IR-Spektrum um ein Hydroxyacetat handeln muß. Mit Mangandioxid erhält man ein kristallisiertes Ketoacetat (**18**), dessen Struktur sich eindeutig aus dem NMR- und dem Massenspektrum ergibt, so daß dem Naturstoff die Struktur **16** zukommen muß:



Bemerkenswert ist, daß im NMR-Spektrum von **18** die Triplets unscharf sind. Das Zusammenfallen der Signale für die olefinischen Protonen ist charakteristisch für derartige Verbindungen, während das Signal des zur Carbonylgruppe β -ständigen Protons durch die magnetische Anisotropie der Carbonylgruppe zu niederen Feldern verschoben wird, erfolgt die gleiche Verschiebung des Signals für das α -ständige Proton durch die Triin-gruppierung.

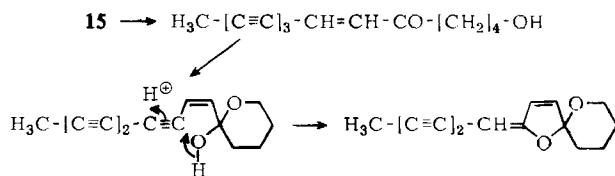
Die sehr polaren Fraktionen enthalten ein weiteres Triin-en, das erst über das Diacetat **17** rein erhalten werden kann. Es handelt sich um das schon früher synthetisch dargestellte Diol **15**⁶⁾.

Die oberirdischen Teile von *Centaurea muricata* L. enthalten also biogenetisch eng miteinander verwandte Triin-ene, die zweifellos alle aus **19** gebildet werden. **19** sowie die analoge C_{13} -Verbindung **20** sind jedoch wie auch **15** sehr wichtige Vorstufen für viele Polyine aus dem Tribus *Anthemideae*^{5,7)}, so daß damit eine auf anderem Wege kaum feststellbare Verknüpfung des Tribus *Cynareae* mit *Anthemideae* vorhanden wäre.



Die Oxydation der primären Hydroxylgruppe von **15** führt nach Halbacetalbildung zu **7** bzw. **11**, während im Tribus *Anthemideae* **15** u. a. an der sekundären OH-Gruppe dehydriert wird und über das Halbacetal in die Spiroketale übergeht^{5,7)}:

⁷⁾ F. Bohlmann, R. Jente, W. Lucas und J. Laser, unveröffentlicht.



Interessanterweise bilden sich jedoch aus **19** bzw. **20** auch Phenylpolyine⁷⁾. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob **19** bzw. **20** noch allgemeinere Vorstufen für die Polyine der Compositen darstellen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemischen Industrie 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 bzw. CHCl_3 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 bzw. CDCl_3 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard, z. T. unter Benutzung des Varian Computers C 1024, aufgenommen. Die Massenspektren wurden im AEI MS 9 mit Direkteinlaß bei ca. 100° gemessen. Alle wesentlichen Massenzahlen bestimmte man bei Hochoflösung genau. Die optischen Drehungen wurden im Leitz LEP 1 in Methanol gemessen und die Schmelzpunkte auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt (unkorrigiert). Für die Säulenchromatographien benutzte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographien SiO_2 HF 254 (E. Merck AG). Alle Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR-, UV- und NMR-Spektren sowie durch Dünnschichtchromatographie.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Centaurea muricata L.: 315 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt. Mit Petroläther eluierte man 9 mg **1** und mit steigendem Ätherzusatz nur noch Spuren nicht identifizierter En-diin-diene.

3.5 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man ebenfalls zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und digerierte den erhaltenen Extrakt zunächst mit Methanol. Die unlöslichen Anteile wurden abgetrennt und der lösliche Teil eingedampft. Der nochmals mit Benzol i. Vak. eingedampfte Rückstand wurde zunächst grob chromatographiert und die einzelnen Fraktionen anschließend rechromatographiert bzw. durch Dünnschichtchromatographie weiter gereinigt. Man erhielt schließlich ca. 150 mg **2**, 10 mg **3**, 2 mg **4** und 30 mg **5** (Äther/Petroläther 1 : 20 bis 1 : 10) und anschließend aus den Fraktionen mit Äther/Petroläther (1 : 3) 50 mg **7** und **11**. Mit Petroläther/Äther (1 : 1) erhielt man nach Dünnschichtchromatographie 20 mg nicht völlig reines **6** und 10 mg **16**, das mit MnO_2 zum Keton **18** oxydiert wurde. Aus den Fraktionen mit Äther/2% CH_3OH isolierte man noch nicht völlig reines **15**, das als Diacetat gereinigt werden konnte. Nach Verseifung erhielt man 8 mg kristallisiertes Diol **15**.

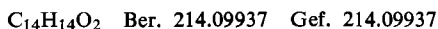
2e- und 2a-Hydroxy-6-[trans-nonen-(1)-triin-(3.5.7)-yl]-tetrahydropyran (7 + 11): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, die in zwei Modifikationen vorlagen. Die bei langsamer Kristallisation anfallenden Kristalle färbten sich im Licht rasch violett und schmolzen bei 106° . Bei rascher Kristallisation erhielt man Kristalle, die sich unter gleichen Bedingungen im Licht nicht verfärbten und bei 109° schmolzen. Alle spektralen Daten der beiden Modifikationen waren gleich. In beiden Fällen lag ein 1 : 1-Gemisch der Epimeren **7** und **11** vor, die weder durch Chromatographie noch durch Kristallisation trennbar waren.

UV: λ_{\max} 329, 307, 288, 272, 257, 242.5, 231 μ ($\epsilon = 14200, 20800, 15700, 8500, 4300, 103000, 64000$).

IR: $-\text{OH}$ 3600; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 960/cm.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{578}{-82} \quad \frac{546}{-96} \quad \frac{436}{-191} \quad \frac{405 \text{ m}\mu}{-252^{\circ}} \quad (c = 0.67)$$

Summenformel (massenspektroskopisch)



30 mg **7** + **11** löste man in 5 ccm *Methanol* und 0.5 ccm 2*n* H_2SO_4 . Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Der Eindampfdruckstand wurde dünn-schichtchromatographisch getrennt (3 mal Petroläther/5% Äther). Die unpolarere Zone ergab 15 mg 2*a*-Methoxy-6-[*trans*-nonen-(1)-triin-(3.5.7)-yl]-tetrahydropyran (**12**) als farbloses Öl.

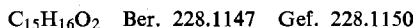
UV: λ_{\max} 329, 307, 288, 272, 257, 242, 231 μ .

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 1635, 960; $\text{>C}-\text{OR}$ 1205, 1135, 1070, 1050, 1035/cm.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{578}{-5.1} \quad \frac{546}{-7.0} \quad \frac{436 \text{ m}\mu}{-29.7^{\circ}} \quad (c = 1.58)$$

Die polarere Zone ergab 10 mg der 2*e*-Methoxy-Verbindung **8**, farblose Kristalle aus Petroläther, Gemisch zweier Modifikationen vom Schmp. 53 und 85°, wobei sich die höherschmelzenden Kristalle im Licht rosa färben.

Summenformel (massenspektroskopisch)



UV: λ_{\max} 329, 307, 288, 272, 257, 242, 231 μ ($\epsilon = 14000, 20700, 15400, 8400, 4500, 102000, 65000$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 1630, 960; $\text{>C}-\text{OR}$ 1168, 1085, 1050, 1035/cm.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{578}{-144} \quad \frac{546}{-168} \quad \frac{436 \text{ m}\mu}{-308^{\circ}} \quad (c = 0.13)$$

3 mg **7** + **11** wurden in 1 ccm *Methanol* mit 1 ccm salzsaurem *Dinitrophenylhydrazin*-Lösung 5 Min. auf 60° erwärmt. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Benzol auf und reinigte das erhaltene *Hydrazon* durch Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 2:1). Aus *Methanol*/10% Wasser 2 mg gelbe Kristalle, Schmp. 123–125°.

UV: λ_{\max} 346, 329, 307, 288, 272 μ .

IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{NH}-$ 3320; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $\text{>C}=\text{N}-$ 1630; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 960/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-[\text{C}\equiv\text{C}]_3-\text{CH}=\text{CH}-$ s 8.02 τ (3), d 4.34 τ (1) ($J = 16$ Hz), dd 3.74 τ (1) ($J = 16$ und 6 Hz); $\text{>CH}-\text{OH}$ m 5.75 τ (2); $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{N}-$ m 7.51 τ (2).

3 mg **7** + **11** in 3 ccm absol. Äther erwärmte man mit 20 mg *Lithiumalanat* 15 Min. zum Sieden. Das Reaktionsprodukt ergab nach Dünnschichtchromatographie (Äther/*Methanol* 50:1) ca. 1 mg *trans*-1.5-Dihydroxy-tetradecen-(6)-triin-(8.10.12) (**15**) neben Ausgangsmaterial. Das erhaltene Diol **15** war nach IR-Spektrum und Dünnschichtchromatographie identisch mit synthetischem Material⁶.

10 mg **7** + **11** wurden in 3 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. mit 10 mg *Kaliumacetat* auf 70° erwärmt. Nach Chromatographie der Acetate erhält man 9 mg des nicht trennbaren Epimerengemisches von 2*e*- und 2*a*-Acetoxy-6-[*trans*-nonen-(1)-triin-(3.5.7)-yl]-tetrahydropyran (**9** + **13**).

UV: λ_{\max} 329, 307, 288, 272, 257, 242, 231 μ .

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{OAc}$ 1750, 1250; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 960/cm.

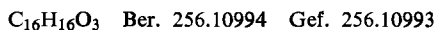
10 mg **7** + **11** löste man in 0.5 ccm *Pyridin* und versetzte mit 0.1 ccm D_2O . Nach 30 Min. wurde eingedampft und vom erhaltenen *O-deuterierten* Produkt **10** + **14** ohne weitere Reinigung das NMR-Spektrum gemessen.

trans-1-Acetoxy-tetradecen-(6)-triin-(8.10.12)-on-(5) (**18**): Das nicht völlig rein erhaltene Hydroxyacetat **16** (10 mg) oxydierte man in 5 ccm Äther 1 Stde. mit 150 mg MnO_2 . Nach Chromatographie des Oxydationsproduktes (Äther/Petroläther 4 : 1) erhielt man aus Petroläther 5 mg gelbliche Nadeln, Schmp. 57°.

UV: λ_{max} 349, 325, 304.5, 286.5, 260, 249.5 m μ ($\epsilon = 17800, 22800, 14600, 6800, 49200, 38800$).

IR: $-C\equiv C-$ 2240, 2190; $-OAc$ 1750, 1250; $>C=O$ 1700; *trans*- $CH=CH-$ 1596, 965/cm.

Summenformel (massenspektroskopisch)



trans-1.5-Diacetoxy-tetradecen-(6)-triin-(8.10.12) (**17**): Das nicht völlig rein erhaltene Diol **15** wurde 1 Stde. mit *Acetanhydrid* auf 70° erwärmt. Nach Abdampfen des Anhydrids chromatographierte man das erhaltene Diacetat **17**, farbloses Öl.

UV: λ_{max} 329, 307, 288, 272, 257, 242, 231 m μ .

IR: $-C\equiv C-$ 2230; $-OAc$ 1750/cm.

NMR: $H_3C-[C\equiv C]_3-CH=CH-$ s 8.00 τ (3), dd 4.34 τ (1) ($J = 15.5$ und 1 Hz), dd 3.81 τ (1) ($J = 15.5$ und 6 Hz); $-CH-$ dt 4.78 τ (1) ($J = 6$ und 6 Hz), s 8.00 τ (3); $-[CH_2]_3-$



m 8.1–8.8 τ (6); $-CH_2OAc$ t 6.02 τ (2) ($J = 6$ Hz), s 8.04 τ (3).

Massenspektrum: M^+ 300.1351 (ber. 300.1361), 258 ($-CH_2=CO$), 257 ($-CH_3CO$), 241 ($-OAc$), 240 ($-CH_3CO_2H$), 215 ($257 - CH_2=CO$), 212 ($-CH_3CO_2H$, $-CH_2=CH_2$), 199 ($241 - CH_2=C=O$), 153 ($212 - OAc$), 127 ($H_3C-[C\equiv C]_3-CH=CH-CH_2^\oplus$), 115 ($H_3C-[C\equiv C]_3-CH-CH_3$), 101 ($H_3C-[C\equiv C]_3-CH_2^\oplus$), 87 ($H_3C-[C\equiv C]_3^\oplus$), 63 ($H_3C-[C\equiv C]_2^\oplus$).

trans-Tetradecen-(6)-triin-(8.10.12)-diol-(1.5) (**15**): 10 mg **17** in 2 ccm *Methanol* erwärmte man 5 Min. mit 50 mg *KOH* in 1 ccm *Wasser* und reinigte das Verseifungsprodukt durch *Dünnschichtchromatographie* (Äther/2% *Methanol*). Farblose Kristalle aus CCl_4 , Schmp. 96°. Nach IR- und UV-Spektrum sowie *dünnschichtchromatographisch* identisch mit *authent. Material*⁶⁾.

[79/67]