

Ferdinand Bohlmann und Käthe-Marie Rode

Polyacetylenverbindungen, 147¹⁾

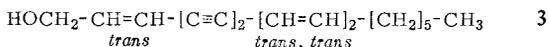
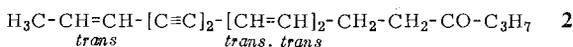
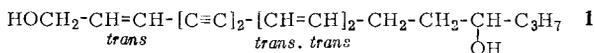
Die Polyine aus *Oenanthe crocata* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 23. Oktober 1967)

Eine genaue Untersuchung zeigt, daß in den Wurzeln von *Oenanthe crocata* L. neben den darin bereits bekannten (1–3) zahlreiche andere Acetylenverbindungen, meistens mit 17, aber auch mit 15 C-Atomen, vorkommen. Die Spektren, Oxydation und Hydrolyse gestatten es, alle Substanzen, darunter siebzehn neue Naturstoffe (4–8, 15, 19, 21, 22, 26, 29, 31–33 und 35–37), aufzuklären. Die biogenetischen Zusammenhänge werden diskutiert.

Die schon lange als toxisch bekannten Wurzeln des Doldenblütlers *Oenanthe crocata* L. sind schon vor längerer Zeit auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden²⁾. Neben dem Hauptinhaltsstoff, dem stark giftigen Oenanthotoxin (1), sind jedoch nur das Oenantheton (2) und das Oenanthetol (3) isoliert worden.



Eine erneute Untersuchung zeigt, daß in dieser Pflanze sehr viel mehr Polyine vorkommen, die allerdings außerordentlich schwer isolierbar sind.

Die unpolarste Chromatographiefraktion enthält ein Gemisch von drei Kohlenwasserstoffen, die nur unvollständig trennbar sind. Die UV-Spektren der dünn-schichtchromatographisch angereicherten Substanzen zeigen, daß es sich um zwei En-diin-diene und ein En-diin handelt. Das NMR-Spektrum der Hauptverbindung läßt die Endgruppen $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv$ und $-\text{CH}_3$ erkennen, während das Massenspektrum die Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ ergibt. NMR- und IR-Spektrum zeigen, daß alle Doppelbindungen *trans*-konfiguriert sind, so daß nur die Struktur 4 mit allen Eigenschaften vereinbar ist:

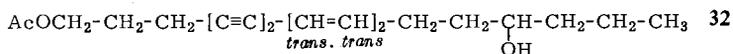
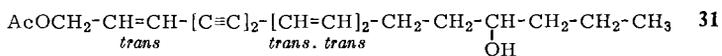
¹⁾ 146. Mitteil.: F. Bohlmann und T. Burkhardt, Chem. Ber. 101, 861 (1968).

²⁾ E. Anet, B. Lythgoe, M. Silk und S. Tripett, J. chem. Soc. [London] 1953, 309.

alle Komponenten zu trennen. Nach Dünnschichtchromatographie erhält man Falcarindion (**25**)⁴⁾ und Falcarinolon (**24**)⁴⁾, die aus Falcarindiol (**23**)⁵⁾ entstanden sein müssen. Weiterhin isoliert man einen Ketoaldehyd neben noch nicht oxydiertem Hydroxyaldehyd, der bei erneuter Oxydation den gleichen Ketoaldehyd liefert, dem nach UV-, IR- und NMR-Spektrum eindeutig die Struktur **27** zukommen muß. Die gleiche Verbindung erhält man durch Oxydation des bereits bekannten Diols **28**³⁾, so daß die Struktur **26** für den Naturstoff sichergestellt ist.

Eine weitere Verbindung mit dem UV-Spektrum eines Diin-ens wird ebenfalls nur teilweise oxydiert, wobei ein Diin-en-on entsteht. Bei der Verseifung erhält man ein Diol, das als Azobenzolcarbonsäureester charakterisiert werden kann. Nach NMR- und Massenspektrum kann dem Diol nur die Struktur **30**³⁾ zukommen, so daß das Hydroxyacetat **29** vorgelegen haben muß.

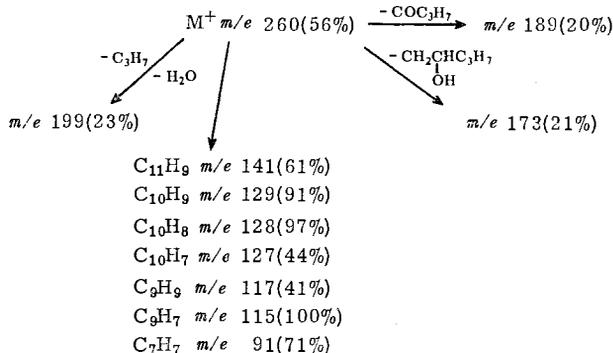
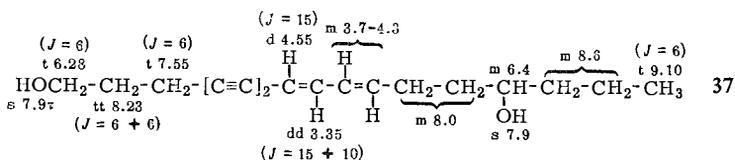
Aus den durch Verseifung der *O*-Acetate erhaltenen Verbindungen isoliert man nach dünnschichtchromatographischer Trennung zwei Diole, die mit Oenanthotoxin (**1**) und der entsprechenden Dihydroverbindung (**37**) identisch sind. Für die Acetate kommen somit nur die Strukturen **31** und **32** in Betracht, da das zweite mögliche Acetat von **1** oxydierbar wäre und **32** praktisch die gleiche Polarität besitzt wie **31**:



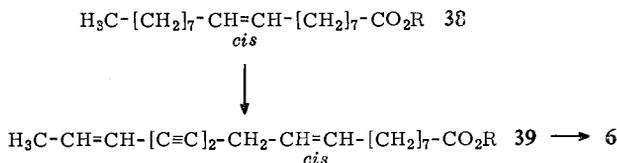
Nur wenig polarer als **31** und **32**, jedoch durch mehrfache Dünnschichtchromatographie von diesen abtrennbar, sind drei weitere Substanzen mit En-diin-dien-, Diin-en- und Diin-dien-Chromophor. Nach den IR-Spektren handelt es sich bei allen drei Verbindungen um Hydroxyketone. Nur eine ist mit Mangandioxid oxydierbar und liefert einen Ketoaldehyd, dessen UV-, IR-, NMR- und Massenspektrum nur mit der Struktur **34** vereinbar sind, so daß als Naturstoff das Keton **33** vorliegen muß. Das NMR- und Massenspektrum des Diin-diens läßt klar erkennen, daß es sich hier um das Dihydroderivat **35** handelt, während dem Diin-en die Struktur **36** zukommen muß.

Bemerkenswert ist im Massenspektrum von **34** und **2** die ausgesprochene Tendenz zur McLafferty-Spaltung mit dem olefinischen Wasserstoff, obwohl an sich ein gesättigter Wasserstoff in geeigneter Stellung vorhanden ist.

Die polarsten Chromatographiefractionen enthalten mehrere Diole. Von diesen ist das unpolarste identisch mit dem schon bekannten Diol **28**³⁾. Weiterhin findet man Reste von **1** sowie ein Diin-en, das identisch ist mit dem Diol **30** aus dem Acetat **29**. Die polarste Verbindung ist schließlich wieder ein Diin-dien, das nach **1** den Hauptinhaltsstoff darstellt. Das nicht kristallisiert erhaltene Diol gibt einen gut kristallisierenden Bis-azobenzolcarbonsäureester. NMR- und Massenspektrum sind nur mit der Struktur **37** vereinbar.



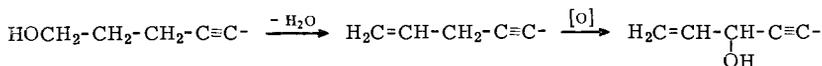
gruppe in den Kohlenwasserstoff **6** übergeht. Wie in allen bisher isolierten Polyinen aus Umbelliferen führt dieser Vorgang hier nicht wie sonst zu einer Vinyl-Endgruppe, sondern zu einem gesättigten Kettenende.



Die weiteren Biogeneseschritte lassen sich durch folgende Schemata kennzeichnen:

- a) $-C\equiv C-CH_2-CH=CH-CH_2- \xrightarrow{[O]} -C\equiv C-CH=CH-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2- \xrightarrow{-H_2O} -C\equiv C-[CH=CH]_2-$
- b) $H_3C-CH=CH-C\equiv C- \xrightarrow{[O]} HOCH_2-CH=CH-C\equiv C- \xrightarrow{[H] ?} HOCH_2-CH_2-CH_2-C\equiv C-$
- c) $-C\equiv C-[CH=CH]_2-CH_2-CH_2-CH_2- \xrightarrow{[O]} -C\equiv C-[CH=CH]_2-CH_2-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}- \longrightarrow -CO-OH$

Diese wenigen Reaktionsschritte würden die Bildung nahezu aller Verbindungen erklären. Sie sind in vielen anderen Fällen bereits durch Fütterungsversuche sichergestellt. Offen ist jedoch die Frage, ob die Verbindungen mit der Gruppierung $HOCH_2CH_2CH_2-C\equiv C-$ tatsächlich durch biologische Hydrierung gebildet werden, oder ob evtl. auch eine ω -Oxydation in Betracht kommt. Möglicherweise wäre die Bildung von Falcariol (**11**) dann nach folgendem Schema denkbar:



Untersuchungen mit markierten Substanzen werden über diese Frage sowie über die Reihenfolge der notwendigen Schritte nähere Auskunft geben.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *ERP-Sondervermögen* und der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für die großzügige 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, die NMR-Spektren in CCl_4 bzw. CDCl_3 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI (Direkteinlaß, Temp. $100-150^\circ$) aufgenommen. Die Summenformeln der neuen Verbindungen bestimmte man durch Hochauflösung des Molekülpeaks im Massenspektrometer. Für die Säulenchromatographie verwandte man Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) Kieselgel PF 254 (E. Merck AG). Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte, wobei Verluste bei notwendigen chemischen Umwandlungen nicht berücksichtigt wurden. Bekannte Substanzen identifizierte man durch DC, UV- und IR-Spektrum.

*Isolierung der Polyine aus den Wurzeln von *Oenanthe crocata* L.*: 4.7 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit je 3 l Äther/Petroläther (1 : 2) und dampfte den Extrakt i. Vak. ein. Man löste in 100 ccm Äther/Petroläther (1 : 1) und erhielt nach Umkristallisieren der ausgefallenen Kristalle aus Äther 3.2 g weitgehend reines *Oenanthotoxin* (1). Die Mutterlauge chromatographierte man grob an Al_2O_3 und vereinigte jeweils die Fraktionen mit Petroläther (A), Petroläther/5–20% Äther (B), Petroläther/40–50% Äther (C) und Petroläther/60–100% Äther (D). Nach Rechromatographie und Dünnschichtchromatographie erhielt man aus A ca. 10 mg 4, 2 mg 5 und 2 mg 6. B, C und D wurden ebenfalls durch Rechromatographie weiter aufgetrennt, wobei folgende Fraktionen vereinigt wurden: Petroläther/5% Äther (B_1), Petroläther/20% Äther (B_2), Petroläther/25% Äther (B_3), Petroläther/40% Äther (C_1), Petroläther/60% Äther (C_2) und Äther (D_1).

B_1 wurde durch DC (Petroläther/7% Äther) aufgetrennt. Die polarere Fraktion verseifte man in 5 ccm Methanol mit 200 mg *KOH* in 2 ccm H_2O 5 Min. bei 50° und erhielt nach DC (Petroläther/10% Äther) neben 40 mg 2 ein Gemisch von ca. 3 mg 7 und 8 sowie je 1.5 mg *Oenanthetol* (3)² und 18³. 7 und 8 reduzierte man in 1 ccm Methanol mit 20 mg *Natriumborarat* und reinigte das erhaltene Carbinolgemisch durch DC (Petroläther/Äther 3 : 1). Man erhielt zwei Carbinole im Verhältnis 2 : 1, die etwas polarer waren als 21.

B_2 wurde ebenfalls durch DC (Petroläther/Äther 10 : 1) aufgetrennt. Die unpolare Zone enthielt je 3 mg *Falcarinol* (11)⁵ und 13, die in 3 ccm Äther mit 100 mg MnO_2 15 Min. bei 23° gerührt wurden. Nach DC (Petroläther/Äther 10 : 1) erhielt man 2 mg *Falcarinon* (12)⁴ und 2 mg 14³. Die polarere Zone enthielt 10 mg 15.

B_3 wurde an Al_2O_3 rechromatographiert. Mit Äther/Petroläther (1 : 4) erhielt man zunächst ein Gemisch von 3, 17, 19, 21 und 22 (B_{3a}) und anschließend von 3 und 18 (B_{3b}).

B_{3a} oxydierte man in Äther 30 Min. mit MnO_2 . Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 10) erhielt man neben den aus 3 und 17 erhaltenen Aldehyden 20 mg 20 und ca. 10 mg 21 und 22, die jedoch erst nach mehrfacher DC (Äther/Petroläther 1 : 2) weitgehend getrennt werden konnten, sowie 60 mg 19. Die Aldehyde wurden mit *Natriumborarat* in Methanol reduziert und ergaben 3² und 17 zurück, die durch DC (Äther/Petroläther 1 : 3) weitgehend getrennt werden konnten. Man erhielt 100 mg 17 und 100 mg 3.

B_{3b} wurde zur Reindarstellung von 18 ebenfalls mit MnO_2 oxydiert. Nach Chromatographie erhielt man ca. 650 mg oxydiertes 3 und 250 mg 18, identisch mit authent. Material³.

C₁ wurde zunächst durch DC (Äther/Petroläther 1 : 1) weiter aufgetrennt (C_{1a} und C_{1b}). C_{1a} oxydierte man mit MnO₂ und erhielt nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) 5 mg *Falcarindion* (25)⁴, 1 mg 27, 5 mg *Falcarinolon* (24)⁴, 10 mg 26 sowie ein Gemisch von 29, 31 und 32. Letztere verseifte man mit 2*n* methanolischer KOH 15 Min. bei 50° und erhielt nach DC (Äther/Petroläther 2 : 1) 2 mg 30, 5 mg 1²⁾ und 5 mg 37.

C_{1b} ergab nach DC (Äther/Petroläther 1 : 1) eine teilweise Trennung in 33, 35 und 36. Die Mischfraktionen oxydierte man mit MnO₂. 35 und 36 ließen sich jetzt durch DC trennen (Äther/Petroläther 1 : 1). Insgesamt enthielt die Fraktion C_{1b} ca. 200 mg 33, 100 mg 35 und 5 mg 36.

C₂ ergab nach Rechromatographie und DC (Äther/Petroläther 2 : 1) 100 mg 28³). D₁ enthielt ca. 0.5 g 1, 10 mg 30 und 1.2 g 37, die jedoch erst nach MnO₂-Oxydation durch DC (Äther/Petroläther 3 : 1) trennbar waren. Man erhielt aus 1 den entsprechenden Hydroxyaldehyd und aus 30 das Hydroxyketon, während 37 unverändert blieb.

Isolierung der Polyine aus den oberirdischen Teilen von Oenanthe crocata L.: 200 g frisch zerkleinertes Material extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und trennte den erhaltenen Extrakt durch Chromatographie und DC. Die Inhaltsstoffe identifizierte man durch DC, UV- und IR-Spektrum. Man isolierte ca. 3 mg 1, 5 mg 3, 3 mg 4, 1 mg 5, 2 mg 9, 2 mg 10, 3 mg 15, 2 mg 18 und 3 mg 37.

all-trans-Pentadecatrien-(2.8.10)-diin-(4.6) (4): Farbloses Öl, Sdp._{0.001} 90°. UV: λ_{max} 337, 315, 296, 266, 250 mμ (ε = 27000, 38200, 27600, 25900, 30300). IR: —C≡C— 2230; *trans-trans*-[CH=CH]₂— 987; *trans-CH=CH*— 955/cm.

C₁₅H₁₈ Ber. 198.141 Gef. 198.141

all-trans-Heptadecatrien-(2.8.10)-diin-(4.6) (5): Farbloses, nicht völlig frei von 4 erhaltenes Öl. UV: λ_{max} 337, 315, 296, 266, 250 mμ. IR: —C≡C— 2230; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 990; *trans-CH=CH*— 955/cm.

C₁₇H₂₂ Ber. 226.172 Gef. 226.171

2-trans.9-cis-Heptadecadien-(2.9)-diin-(4.6) (6): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl. UV: λ_{max} 281, 266, 252, 239 mμ. IR: —C≡C— 2240; *trans-CH=CH*— 955/cm.

C₁₇H₂₄ Ber. 228.188 Gef. 228.187

Oenanthon (2): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 46° (Lit.²⁾: 46°). NMR: H₃C—CH=CH—C≡ dd 8.15 τ (3) (*J* = 6 und 1.5 Hz), m 3.8 (1), d 4.51 (1) (*J* = 15); ≡C—[CH=CH]₂—CH₂CH₂COCH₂CH₂CH₃ d 4.51 (1) (*J* = 15), m 3.2—4.3 (3), m 7.6 (4), t 7.65 (2) (*J* = 6), tq 8.5 (2) (*J* = 6 und 6), t 9.07 (3) (*J* = 6).

Massenspektrum: M⁺ *m/e* 240 (30%); McLafferty 154 (88%), — C₃H₇ 197 (22%); — COC₃H₇ 169 (90%); — CH₂COC₃H₇ 155 (75%); C₁₁H₉ 141 (68%); C₁₀H₉ 129 (53%); C₁₀H₈ 128 (65%); C₉H₇ 115 (77%); C₇H₇ 91 (48%).

trans.trans-Heptadecadien-(2.8)-diin-(4.6)-on-(14) (7): Nicht rein erhaltenes Öl. UV: λ_{max} 313, 293, 277 mμ. IR: >C=O 1725/cm.

Mit Natriumboranat erhielt man nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) ein *Carbinol*.

C₁₇H₂₄O Ber. 244.183 Gef. 244.183

trans.trans-Heptadecadien-(8.10)-diin-(4.6)-on-(14) (8): Nicht rein erhaltenes Öl. UV: λ_{max} 310, 294, 235, 225 mμ. IR: >C=O 1725/cm.

Mit Natriumboranat erhielt man nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) ein *Carbinol*.

C₁₇H₂₄O Ber. 244.183 Gef. 244.183

trans.trans-Pentadecadien-(2.8)-diin-(4.6)-ol-(10) (15): Nicht völlig rein erhaltenes farbloses Öl. UV: λ_{\max} 313, 293, 277 m μ ($\epsilon = 20000, 25200, 17100$).

10 mg 15 oxydierte man 30 Min. mit 150 mg MnO_2 in 5 ccm Äther. Nach DC (Äther/Petroläther 1:10) erhielt man ein schwach gelbliches Öl.: *trans.trans-Pentadecadien-(2.8)-diin-(4.6)-on-(10)* (16). UV: λ_{\max} 333, 316, 301, 260, 247 m μ ($\epsilon = 15300, 18800, 15300, 19900, 23500$). IR: $-C\equiv C-$ 2205, 2140; *trans-CH=CH-CO-* 1695, 1605; *trans-CH=CH-* 960/cm.

$C_{15}H_{18}O$ Ber. 214.136 Gef. 214.136

2-trans.9-cis-Heptadecadien-(2.9)-diin-(4.6)-ol-(1) (17)³⁾: Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl. UV: λ_{\max} 282, 266, 252 m μ . IR: $-OH$ 3630; $-C\equiv C-$ 2240; *trans-CH=CH-* 960/cm. NMR: $HOCH_2CH=CH-C\equiv s$ (breit) 7.66 τ (1), dd 5.85 (2) ($J = 5$ und 1.8 Hz), dt 3.71 (1) ($J = 15$ und 5), dm 4.31 (1) ($J = 15$); $\equiv C-CH_2CH=CHCH_2-[CH_2]_5-CH_3$ d 6.95 (2) ($J = 5$), m 4.6 (2), m 7.97 (2), m 8.7 (10), t 9.11 (3) ($J = 2$).

Massenspektrum: $M^+ m/e$ 244.182 (Ber. für $C_{17}H_{24}O$ 244.183) (10%), $-C_6H_{13}$ 159 (42%), $-C_7H_{15}$ 145 (19%), $C_{11}H_9$ 141 (26%), $-C_8H_{17}$ 139 (51%), $C_{10}H_9$ 129 (52%), $C_{10}H_8$ 128 (48%), 145 $-CO$ 117 (92%), C_9H_7 115 (100%), C_7H_7 91 (92%).

Azobenzolcarbonsäureester: Orangefarbene Kristalle, Schmp. 75–77°. UV: λ_{\max} 322, 284, 267, 253, 238 m μ ($\epsilon = 30200, 24000, 22800, 16600, 14600$).

$C_{30}H_{32}N_2O_2$ Ber. 452.246 Gef. 452.242

all-trans-Pentadecatrien-(2.8.10)-diin-(4.6)-ol-(12) (19): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl. UV: λ_{\max} 336, 315, 296, 267, 251 m μ . NMR: $H_3C-CH=CH-$ dd 8.16 τ (3) ($J = 6.5$ und 1.7 Hz), dq 3.76 (1) ($J = 16$ und 6.5), dm 4.44 (1) ($J = 16$); $\equiv C-[CH=CH]_2-CHOHCH_2CH_2CH_3$ d 3.91 (1) ($J = 15$), dd 3.37 (1) ($J = 15$ und 10.5), m 3.6–4.3 (2), dt 5.91 (1) ($J = 5$ und 6), s (breit) 7.3 (1), m 8.55 (4), m 9.09 (3). IR: $-OH$ 3620; $-C\equiv C-$ 2207, 2140; *trans.trans-[CH=CH]_2-* 990; *trans-CH=CH-* 955/cm.

10 mg 19 oxydierte man mit 100 mg MnO_2 in 5 ccm Äther 30 Min. bei 20°. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1:20) erhielt man aus Petroläther schwach gelbliche Nadeln, Schmp. 107.5°, von *all-trans-Pentadecatrien-(2.8.10)-diin-(4.6)-on-(12)* (20).

$C_{15}H_{16}O$ Ber. 212.120 Gef. 212.120

UV: λ_{\max} (354), 337, 319, (299), 273, 261, 210 m μ ($\epsilon = 26500, 36200, 30900, 18100, 20100, 21200, 18100$). IR: $-C\equiv C-$ 2200; *trans.trans-[CH=CH]_2-* $-CO-$ 1695, 1678, 1600, 996, 991; *trans-CH=CH-* 1640, 950/cm.

all-trans-Heptadecatrien-(2.8.10)-diin-(4.6)-ol-(14) (21): Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl. UV: λ_{\max} 337, 315, 296, 267, 250 m μ . IR: $-OH$ 3640; $-C\equiv C-$ 2210, 2140; *trans.trans-[CH=CH]_2-* 990; *trans-CH=CH-* 955/cm. NMR: $CH_3CH=CH-[C\equiv C]_2-[CH=CH]_2-$ dd 8.16 τ (3) ($J = 6$ und 1.5 Hz), m 3.8 (1), m 4.45 (2), dd 3.36 (1) ($J = 15$ und 10), m 3.9 (2); $=C-CH_2CH_2CHOHCH_2-CH_2CH_3$ m 7.9 (2), m 8.4 (2), m 6.3 (1), s (breit) 7.4 (1), m 8.4 (4), t 9.10 (3) ($J = 6$).

$C_{17}H_{22}O$ Ber. 242.167 Gef. 242.168

cis-Heptadecen-(9)-diin-(4.6)-ol-(1) (22): Nicht völlig rein erhaltenes farbloses Öl. UV: $-$. IR: $-OH$ 3640; keine Bande zwischen 970 und 940/cm. Massenspektrum: $M^+ m/e$ 246.198 (24%) (Ber. für $C_{17}H_{26}O$ 246.198); $-C_6H_{13}$ 161 (65%); C_9H_9 117 (82%); C_7H_7 91 (100%).

Azobenzolcarbonsäureester: Schmp. 88.5° (aus Petroläther). UV: λ_{\max} 322 m μ ($\epsilon = 24000$). IR: $-CO_2R$ 1740/cm. NMR: arom. H m 1.8–2.7 τ (9); $-OCH_2CH_2CH_2C\equiv t$ 5.61 (2) ($J = 6$ Hz), m 8.6 (2), t 7.56 (2) ($J = 6$); $\equiv C-CH_2CH=CHCH_2[CH_2]_5CH_3$ d 7.06 (2) ($J = 5$), m 4.63 (2), m 8.0 (2), m 8.7 (10), m 9.12 (3).

trans.trans-Heptadecadien-(2.8)-diin-(4.6)-ol-(10)-al-(1) (**26**): Gelbliches Öl. UV: λ_{\max} 340, 318, (299), (279), 261.5, 248 μ . ($\epsilon = 16230, 18700, 13600, 7950, 21800, 22900$) (in Hexan). IR: $-\text{OH}$ 3630; $-\text{CH}=\text{CHCHO}$ 2740, 1690, 1600, 1120, 960; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200, 2120; *trans-CH=CH* 1625, 960/cm. NMR: $\text{OCHCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv$ dd 0.51 τ (1) ($J = 5$ und 2 Hz), s 3.43 (2); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}[\text{CH}_2]_6\text{CH}_3$ dd 4.22 (1) ($J = 16$ und 1), dd 3.61 (1) ($J = 16$ und 4.5), m 5.86 (1), s (breit) (1) 7.53, m 8.7 (12), t (breit) 9.11 (3) ($J = 6$).

trans.trans-Heptadecadien-(2.8)-diin-(4.6)-on-(10)-al-(1) (**27**)

1) 50 mg **28**³⁾ wurden mit 500 mg MnO_2 in 20 ccm Äther 90 Min. gerührt. Nach DC (Petroläther/Äther 1 : 1) erhielt man 10 mg **27** und 30 mg **26**.

27: Farblose Kristalle aus Petroläther/Äther, Schmp. 79°. UV: λ_{\max} 347.5, 323.5, 303, 277, (266), 220, (212) μ . ($\epsilon = 24800, 27600, 19200, 28000, 25800, 22600, 18400$). IR: $-\text{CHO}$ 2740, 1698, 1120; >CO 1698; *trans-CH=CH-* 1592, 960/cm. NMR: $\text{OCH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv$ dd 0.42 τ (1) ($J = 4.5$ und 2.3 Hz), m 3.4 (2); $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}_2\text{CH}_2[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$ m 3.4 (2), t 7.52 (2) ($J = 7$), m 8.42 (2), m 8.72 (8), t (breit) 9.11 (3) ($J = 6$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Ber. 256.146 Gef. 256.145

2) 5 mg **26** oxydierte man in 5 ccm Äther 30 Min. mit 100 mg MnO_2 . Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 4) erhielt man 3 mg **27**.

trans-1-Acetoxy-heptadecen-(8)-diin-(4.6)-ol-(10) (**29**): Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl. UV: λ_{\max} 283, 267, 253, 240, 228, 213 μ .

Nach Verseifung mit 2*n* methanol. KOH (5 Min. 50°) erhielt man nach DC (Äther/Petroläther 3 : 1) 3 mg Diol **30**³⁾. UV: λ_{\max} 283, 267, 253, 240, 213 μ . IR: $-\text{OH}$ 3630; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; *trans-CH=CH-* 955/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ Ber. 262.193 Gef. 262.194

1 mg **30** oxydierte man 30 Min. mit 20 mg MnO_2 und erhielt nach DC (Äther/Petroläther 1 : 1) ein Keton mit UV-Maxima bei 309.5, 292, 227.5 μ .

2 mg **30** überführte man in den *Monoazobenzolcarbonsäureester*. Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 2) erhielt man 1.2 mg orangefarbene Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 64.5°. UV: λ_{\max} 322, 283, 266.5, 252, 238.5, 212 μ . ($\epsilon = 25000, 24100, 23800, 16700, 13600, 57000$).

all-trans-1-Acetoxy-heptadecatrien-(2.8.10)-diin-(4.6)-ol-(14) (**31**): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl. UV: λ_{\max} 337, 315, 296, 267, 251 μ . IR: $-\text{OH}$ 3630; $-\text{OAc}$ 1750, 1250; *trans.trans-[CH=CH]*₂ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 990; *trans-CH=CH-* 955/cm.

2 mg **31** gaben bei der Verseifung 1.5 mg **1**²⁾.

trans.trans-1-Acetoxy-heptadecadien-(8.10)-diin-(4.6)-ol-(14) (**32**): Nicht rein erhaltenes Öl, das bei der Verseifung **37** ergibt.

all-trans-Heptadecatrien-(2.8.10)-diin-(4.6)-ol-(1)-on-(14) (**33**): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 55°. UV: λ_{\max} 337.5, 316.5, 297, 267, 251 μ . ($\epsilon = 28500, 39200, 28600, 26800, 31100$). IR: $-\text{OH}$ 3635; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2203; >C=O 1721; *trans.trans-[CH=CH]*₂ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 1657, 985; *trans-CH=CH-* 956/cm.

Massenspektrum: $\text{M}^+ m/e$ 256 (39%); $-\text{C}_3\text{H}_7$ 213 (6%); 213 $-\text{H}_2\text{O}$ 195 (8%); $-\text{COC}_3\text{H}_7$ 185 (12%); McLafferty 170 (25%); 185 $-\text{H}_2\text{O}$ 167 (50%); C_{11}H_9 141 (71%); C_{10}H_9 129 (30%); C_{10}H_8 128 (35%), C_{10}H_7 127 (26%); C_9H_7 115 (45%); C_7H_7 91 (15%); COC_3H_7 71 (100%); 20 eV $\text{M}^+ m/e$ 256 (35%), 170 (35%), 167 (80%), 71 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Ber. 256.146 Gef. 256.146

10 mg **33** in 5 ccm Äther oxydierte man 20 Min. mit 150 mg MnO_2 . Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 4) erhielt man aus Petroläther gelbgefärbte Kristalle, Schmp. 41.5°: *all-trans-14-Oxoheptadecatrien-(2.8.10)-diin-(4.6)-al-(1)* (**34**). UV: λ_{max} 370.5, 345.5, 320, 285 m μ ($\epsilon = 20900, 23400, 19200, 24500$) (in Hexan). IR: $-\text{CHO}$ 2735, 1693, 1120; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2197; >C=O 1723; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1637, 987; *trans*-CH=CH— 1600, 955/cm.

$C_{17}H_{18}O_2$ Ber. 254.131 Gef. 254.130

trans.trans-Heptadecadien-(8.10)-diin-(4.6)-ol-(1)-on-(14) (**35**): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 35.5°. UV: λ_{max} 311, 294, 235, 225.5 m μ ($\epsilon = 28800, 34600, 37700, 22700$). IR: $-\text{OH}$ 3640; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240, 2145; >C=O 1720; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1637, 990/cm. Massenspektrum: M^+ *m/e* 258 (6%); $-\text{COC}_3\text{H}_7$ 187 (18%); $-\text{CH}_2\text{COC}_3\text{H}_7$ 173 (15%); McLafferty 172 (14%); COC_3H_7 71 (100%).

$C_{17}H_{22}O_2$ Ber. 258.162 Gef. 258.162

trans-Heptadecen-(8)-diin-(4.6)-ol-(1)-on-(14) (**36**): Farbloses Öl. UV: λ_{max} 283, 267, 252, 240, 213 m μ . IR: $-\text{OH}$ 3640; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; >C=O 1720; *trans*-CH=CH— 955/cm.

$C_{17}H_{24}O_2$ Ber. 260.178 Gef. 260.178

Oenanthotoxin (**1**): Farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 87° (Lit.²⁾: 87°. NMR: HOCH₂—CH=CH—C \equiv s 8.55 τ (1), dd 5.75 (2) ($J = 5.5$ und 1.6 Hz), dt 3.61 (1) ($J = 15$ und 5.5), d 4.17 (1) ($J = 15$); $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ d 4.43 (1) ($J = 15$), dd 3.30 (1) ($J = 15$ und 10), dd 3.83 (1) ($J = 15$ und 10), m 4.1 (1), m 7.8 (2), m 8.4 (2); $-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ s 8.55 (1), m 6.40 (1), m 8.4 (2), m 8.6 (2), t (verbreitert) 9.08 (3) ($J = 6$). Massenspektrum: M^+ *m/e* 258 (100%); $-\text{C}_3\text{H}_7$ 215 (8%); 215 — H₂O 197 (19%); 197 — CO 169 (32%); C_{12}H_9 153 (50%); C_{11}H_9 141 (80%); C_{10}H_9 129 (65%); C_{10}H_8 128 (87%); C_{10}H_7 127 (46%); C_9H_7 115 (81%); C_7H_7 91 (47%).

2.3-Dihydro-oenanthotoxin (**37**): Farbloses Öl. UV: λ_{max} 310, 294, 235, 226 m μ ($\epsilon = 28900, 34200, 37500, 22700$). IR: $-\text{OH}$ 3625; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2260, 2145; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1640, 990/cm.

$C_{17}H_{24}O_2$ Ber. 260.178 Gef. 260.178

Bis-azobenzolcarbonsäureester: Orangefarbene Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 51°. UV: λ_{max} 312, 295, 234, 225 m μ ($\epsilon = 73200, 64000, 55800, 45300$). IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1728; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230, 2140; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 990/cm. NMR: 2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}-$ m 2.58 τ (6), m 2.1 (8), dd 1.86 (4) ($J = 8$ und 2 Hz); $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv$ t 5.60 (2) ($J = 6$), m 8.4 (2), t 7.50 (2) ($J = 6.5$); $\equiv\text{C}-[\text{CH}=\text{CH}]_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ d 4.59 (1) ($J = 15$), dd 3.30 (1) ($J = 15$ und 10), m 3.8—4.4 (2), m 7.93 (2), m 8.5 (2), m 4.87 (1), m 8.5 (4) t 9.05 (3) ($J = 6$).

[471/67]