Chem. Ber. 102, 1037-1047 (1969)

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 1611)

Neue Acetylenverbindungen aus Aster schreberi Ch. G. Nees

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 11. September 1968)

Aus Aster schreberi Ch. G. Nees werden mehrere neue Acetylenverbindungen (2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13 und 14) isoliert und aufgeklärt. Zwei weitere Arten der Sektion Biotia enthalten ebenfalls nur diese und keine bisher bekannten Acetylenverbindungen. Die Biogenese wird diskutiert.

. .

Die Aster-Arten der Sektion *Biotia*, die neuerdings auch als eigene Gattung angesprochen wird, sind bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Es war daher von Interesse, wieweit diese Arten sich auch in ihren Acetylenverbindungen von denen der typischen *Aster*-Arten unterscheiden. Wir haben daher drei Arten – *Aster schreberi* Ch. G. Nees, *A. macrophyllum* L. und *A. latifolia* – eingehender untersucht. In allen Fällen erkennt man sofort, daß hier die typischen Inhaltsstoffe ²⁾, wie z. B. Lachnophyllumester oder Matricariaester, fehlen. Dafür findet man jedoch mehrere zum Teil schwer trennbare Verbindungen mit dem UV-Spektrum eines Enin-diens³⁾ (λ_{max} 310 und 294 mμ).

Die unpolarsten Chromatographiefraktionen enthalten neben nicht näher untersuchten Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen ein nicht trennbares Gemisch von zwei En-in-dien-Kohlenwasserstoffen. Nach dem IR-Spektrum sind beide Substanzen trans.trans-Diene, die dazu noch eine trans-Doppelbindung und eine Vinylgruppe enthalten (990, 957 und 910/cm). Das Massenspektrum des Gemisches ergibt die Summenformeln C₁₇H₂₄ und ca. 15% C₁₇H₂₂. Das NMR-Spektrum zeigt im Bereich der olefinischen Signale, wie auch in den Spektren der weiter unten beschriebenen Verbindungen, komplizierte Multipletts, die nur z. T. interpretierbar sind. Zusammen mit dem Massenspektrum⁴⁾ kommen jedoch nur die Strukturen 1 oder 2 für die Hauptverbindung in Betracht. Nach Überführung in ein Maleinsäureanhydrid-Addukt erhält man bei der Ozonspaltung Butyraldehyd, so daß die Struktur 2 vorliegen muß.

^{1) 160.} Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 1034 (1969), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und H. Kapteyn, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

³⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. 98, 369 (1965).

⁴⁾ Das Fragmentierungsschema von 2 und der im folgenden beschriebenen Acetylenverbindungen entspricht weitgehend dem schon früher für entsprechende Verbindungen beobachteten. Charakteristisch ist die sich immer wiederholende Acetylen- und Wasserstoff-Abspaltung. Vgl. F. Bohlmann, C. Zdero, H. Bethke und D. Schumann, Chem. Ber. 101, 1553 (1968).

Der zweite Kohlenwasserstoff, der eine weitere Doppelbindung enthält, muß nach dem Massenspektrum die Struktur 3 besitzen, da das Fragment m/e 159 aus m/e 226 entsteht, wie der metastabile Peak bei m/e 111.9 erkennen läßt. Diese Fragmentierung ist naturgemäß bei 3 besonders begünstigt. Auch das Fragment m/e 67 ist relativ intensiv; es entspricht zweifellos dem Kation $H_2C=CH-CH=CH-CH_2^{\oplus}$. Weiterhin spricht die Isolierung des entsprechenden Carbinols 11 (s. u.) für die Struktur 3.

Bruchstück m/e 159: C₃H₇-CH=CH-C≡C-[CH=CH]₂-⊕H₂

Bei der Chromatographie von 2 und 3 an Aluminiumoxid (Akt.-St. I) wird 3 teilweise isomerisiert und man erhält kleine Mengen eines konjugierten Heptaens (λ_{max} 396, 374, 354 m μ). Auch dieses Ergebnis spricht für die Struktur 3.

Im Anschluß an 2 und 3 eluiert man mit 5% Ätherzusatz ein komplexes Gemisch mehrerer, in sehr kleiner Menge vorhandener En-in-diene bzw. Dien-ine, deren Reindarstellung und Strukturaufklärung aus Substanzmangel nicht möglich war. Lediglich die Struktur der Hauptverbindung 4 ergibt sich klar aus den spektralen Daten:

$$\begin{array}{c} \text{dt } 3.80 & (J=15.5+2.2) \\ (J=7) & (J=7.7+1.2) & \text{dd } 3.22 \\ \text{t } 9.07 & \text{ddt } 7.88 & \text{j} & \text{j} \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text$$

Die polareren Fraktionen enthalten ein Gemisch mehrerer Alkohole mit En-indien-Chromophor, die auch dünnschichtehromatographisch nicht völlig trennbar sind. Nur die polarste Fraktion ist einheitlich und gibt einen gut kristallisierenden Azobenzolcarbonsäureester. Mit Mangandioxid erhält man einen Aldehyd (IR: 2760, 1700, 1690/cm).

Die IR-Spektren des Alkohols und des Aldehyds lassen das Vorliegen eines *trans-trans*-Diens und einer *trans*-Doppelbindung erkennen, während das NMR-Spektrum des Aldehyds eine weitere *cis*-Doppelbindung, die in Konjugation zur Aldehydgruppe steht, sichtbar macht: $-CH_2-CH=CH-CHO$ dtd τ 7.38 (2) (J=7.5, 7 und 1.5 Hz), dt 3.53 (1) (J=10 und 7.5), m 4.0 (1), d 0.02 (1) (J=7.5). Der Alkohol liefert nach Acetylierung ein Maleinsäureanhydrid-Addukt, das mit Ozon Butyraldehyd ergibt. Somit kommen für den Alkohol und den Aldehyd nur die Strukturen 5 und 6 in Betracht, die auch mit dem Massenspektrum in Einklang stehen:

Bemerkenswert ist die starke cyclische Fragmentierung zu m/e 172, die erkennen läßt, daß derartige Spaltungen auch ohne Ionisierung der Sauerstoffgruppierung glatt ablaufen.

Die unpolareren, nicht trennbaren Alkohole geben mit Mangandioxid ein Gemisch von Ketonen, das wiederum nur teilweise trennbar ist. Das polarere Keton besitzt nach den spektralen Daten die Struktur 8, so daß als Naturstoff 7 vorgelegen haben muß. Durch Boranat-Reduktion von 8 erhält man 7 zurück.

$$\begin{array}{c} \text{dt } 4.05 & \text{dm } 4.49 & \text{ddt } 3.92 & \text{m } 5.85 & \text{m } 4.1 & (J=10, 1.5+1.5) \\ \text{H } & \text$$

77

(40)

$$\begin{array}{c} ^{\text{m 4.0}} \stackrel{\text{m 4.0}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}}{\stackrel{\text{H}}}}{\stackrel{\text{H}}$$

Die bei der Oxydation erhaltenen unpolareren Fraktionen enthalten ein Gemisch von zwei nicht trennbaren Ketonen mit den Summenformeln C₁₇H₂₂O und C₁₇H₂₀O. IR-, NMR- und Massenspektrum sind nur mit den Strukturen 10 und 12⁵⁾ vereinbar, so daß die Naturstoffe, die man durch Boranat-Reduktion aus den Ketonen zurückerhält, die Strukturen 9 und 11⁵⁾ besitzen müssen:

→ [⊕]CO-CH=CH₂ 55 (75)

$$\begin{array}{c} (J=7+7)\\ \dim_{5.86} \\ H\\ H_{3}C-CH_{2}-C-CH=CH-C\equiv C-[CH=CH]_{2}-[CH_{2}]_{4}-CH=C\\ OH \ trans \ trans \end{array} \qquad \begin{array}{c} (J=10)\\ \dim_{5.09} \\ H\\ H\\ GH=17) \end{array}$$

$$M^{+} \ 244 \xrightarrow{Umlag.} C_{2}H_{5}-CO-[CH=CH]_{4}-[CH_{2}]_{4}-CH=CH_{2} \xrightarrow{C_{2}H_{5}} 215$$

$$\longrightarrow {}^{\oplus}COC_{2}H_{5} \quad 57 \quad (100)$$

$$H_{3}C^{-CH_{2}-CO-CH=CH-C\equiv C-[CH=CH]_{2}-[CH_{2}]_{4}-CH=CH_{2} \quad 10$$

$$H_{3}C^{-CH_{2}-CH_{2}-CO-CH=CH-C\equiv C-[CH=CH]_{2}-[CH_{2}]_{4}-CH=CH_{2} \quad 10$$

$$H_{3}C^{-CH_{2}-CH_{2}-CO-CH=CH-C\equiv C-[CH=CH]_{2}-[CH_{2}]_{4}-CH=CH_{2} \quad 10$$

$$H_{3}C^{-CH_{2}-CH_{2}-CH-CH=CH_{2}-[CH_{2}]_{4}-CH=CH_{2} \quad 10$$

⁵⁾ Nicht gesichert ist die *trans*-Konfiguration der 3.4-Doppelbindung, da die betreffenden NMR-Signale nicht eindeutig interpretierbar sind; die IR-Spektren sprechen jedoch für die *trans*-Anordnung.

Die Stellung der Ketogruppe in 10 bzw. 12 ergibt sich aus dem NMR-Spektrum (q τ 7.52 bzw. 7.50 und t 8.91). Das IR-Spektrum spricht eindeutig dafür, daß wiederum Verbindungen vom Typ 2 vorliegen (Intensität der $-C \equiv C$ -Valenzschwingung und der Deformationsschwingung der *trans*-Doppelbindung).

Die oberirdischen Teile von *A. schreberi* Ch. G. Nees enthalten ebenfalls **2**, **3**, **5**, **7**, **9** und **11**, die wir auch aus *A. macrophyllus* L. und *A. latifolius* isoliert haben, und zusätzlich noch in sehr kleiner Menge ein Gemisch zweier Dien-ine (λ_{max} 278, 267 m μ). Das IR-Spektrum läßt erkennen, daß es sich um unkonjugierte Ketone handelt (1730/cm). Daneben beobachtet man das Vorliegen eines *trans.trans*-Diens (990/cm) und einer Vinylgruppe (910/cm). Das NMR-Spektrum läßt die Gruppierung CH₃CH₂COCH₂CH₂C=[t τ 8.97 (3) (J=7 Hz), q 7.65 (2) (J=7), m (schmal) 7.48 (4)], sowie = C-[CH₂]₂-C=[schmales m 7.84 (4)] und = C-[CH₂]₄-CH=CH₂ [m 7.9 (4), m 8.5 (4), m 4.0 (1), dd 4.98 (1) (J=16 und 1.5) und dd 5.08 (1) (J=10 und 1.5)] erkennen. Zusammen mit dem Massenspektrum ergeben sich damit die Strukturen **13**5) und **14** für die beiden Ketone:

H₃C-CH₂-CO-CH₂-CH₂-C=C-[CH=CH]₂-{CH₂]₄-CH=CH₂

M⁺ 244
$$\xrightarrow{\text{--C}_2\text{H}_3}$$
 215

 $\xrightarrow{\text{--COC}_2\text{H}_3}$ 187

R-[CH=CH]₂- $\overset{\oplus}{\text{--CH}_2}$ 175

In dem Massenspektrum von 13 und 14 treten naturgemäß weiterhin die üblichen O-freien Fragmente m/e 143, 131, 129, 128, 117, 115, 105, 103, 91, 79, 77 und 65 auf, die jedoch wenig charakteristisch sind⁴⁾.

Die mit Boranat erhaltenen Reduktionsprodukte ergeben ein Massenspektrum, das ebenfalls gut mit den zu erwartenden Strukturen 15 und 16 in Einklang steht. Das NMR-Spektrum gibt weitere Stützen für diese Annahme.

Damit dürften die Strukturen 13 und 14 weitgehend gesichert sein.

Die Inhaltsstoffe der Arten der Sektion *Biotia* unterscheiden sich somit recht deutlich von denen der typischen *Aster*-Arten. Biogenetisch werden zweifellos die Verbindungen ausgehend von Ölsäure nach folgendem Schema gebildet:

$$H_{3}C - [CH_{2}]_{7} - CH = CH - [CH_{2}]_{7} - CO_{2}R$$

$$cis$$

$$- [H]$$

$$C_{3}H_{7} - CH = CH - C = C - CH_{2} - CH = CH - R^{1}$$

$$cis$$

$$[O]$$

$$C_{3}H_{7} - CH = CH - C = C - CH = CH - CH - R^{1} \longrightarrow 4$$

$$OH$$

$$- H_{2}O$$

$$C_{3}H_{7} - CH = CH - C = C - [CH = CH]_{2} - [CH_{2}]_{6} - CO_{2}R$$

$$[O]$$

$$R^{11} - CH - CH_{2} - C$$

$$OR$$

$$9 \longrightarrow [O]$$

$$R^{11} - CH - CH_{2} - C$$

$$OR$$

$$10$$

$$|H|$$

$$|O|$$

$$|H|$$

$$|O|$$

$$|O|$$

$$|H|$$

$$|O|$$

$$|O|$$

$$|H|$$

$$|O|$$

$$|O$$

Bemerkenswert sind die in diesen Pflanzen ablaufenden Reaktionen am Vinylende der Moleküle. Derartige Fälle sind bisher nicht beobachtet worden.

Überraschend ist auch die *cis*-Konfiguration der 2.3-Doppelbindung in **5**. Da anzunehmen ist, daß **5** aus **7** oder **2** entsteht, wäre, wie in allen bisher beobachteten analogen Fällen, eine *trans*-Doppelbindung zu erwarten. Allerdings sind bisher nur Beispiele bekannt, in denen eine disubstituierte *cis*-Doppelbindung unter Allylumlagerung in einen *trans*-Allylalkohol umgewandelt wird:

$$= \text{C-CH}_2\text{-CH=CH-R} \xrightarrow{[O]} = \text{C-CH=CH-CH-R}$$

$$\xrightarrow{cis} \text{OH}$$

$$2 \xrightarrow{[O]} \text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH} 5$$

Möglicherweise spielt hier die Stereochemie des Übergangszustandes der evtl. nach folgendem Schema ablaufenden Reaktion eine wesentliche Rolle:

Interessant ist auch das Vorkommen von 13 und 14, die wahrscheinlich durch nachträgliche biologische Hydrierung der entsprechenden konjugierten Ketone gebildet werden:

9 bzw. 11
$$\stackrel{[0]}{\longrightarrow}$$
 C₂H₅-CO-CH=CH-C=C-R $\stackrel{[H]}{\longrightarrow}$ 13, 14

Daß derartige Reaktionen möglich sind, haben wir inzwischen an anderen Beispielen mit markierten Verbindungen klären können⁶⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und 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 Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ mit TMS als innerem Standard im Varian HA 100 und die Massenspektren im MS 9 der AEI aufgenommen. Für die Chromatographien benutzte man Al₂O₃ (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO₂ HF 254. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektrographisch ermittelte Werte.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Aster schreberi Ch. G. Nees: 2.8 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) und digerierte zunächst den erhaltenen Extrakt mit Methanol. Das Methanollösliche chromatographierte man an 200 g Al₂O₃. Petroläther eluierte Fraktionen, die 70 mg 2 und 3 enthielten. Nach erneuter Chromatographie an Al₂O₃ (Akt.-St. I) konnten die Kohlenwasserstoffe rein erhalten werden, es trat jedoch z. T. Umwandlung in ein konjugiertes Heptaen auf. Mit Petroläther/Äther (10:1) eluierte man ein Substanzgemisch, das nach DC (Äther/Petroläther 1:20) 30 mg 4 ergab. Die Fraktionen, die mit Äther/Petroläther (1:1) erhalten wurden, ergaben nach Rechromatographie mit Äther/Petroläther (1:3) ein Gemisch aus 50 mg 7, 40 mg 9 und 11 (1:2) sowie anschließend 250 mg 5. 7, 9 und 11 ließen sich auch durch DC nicht trennen. Man oxydierte daher mit 1 g Mangandioxid in 10 ccm Äther 4 Stdn. bei 25°. Die Reaktionsprodukte trennte man durch DC (Äther/Petroläther 1:20). Die unpolarere Zone enthielt 15 mg 10 und 12 und die polarere 15 mg 8. Durch Boranat-Reduktion konnten die ursprünglichen Alkohole zurückerhalten werden.

2.9 kg frisch zerkleinerte Blätter extrahierte man mit Äther/Petroläther (1:2) und erhielt nach mehrfacher Chromatographie des Extraktes 15 mg 2 und 3 (ca. 6:1), 4 mg 13 und 14 (2:1), 20 mg 9 und 11 (1:2), 20 mg 7 und 70 mg 5.

Analog wurden die Wurzeln von A. macrophyllus L. (100 g) und A. latifolia (300 g) extrahiert. Die Chromatographie der Extrakte zeigte, daß hier die gleichen Verbindungen in annähernd gleicher Konzentration wie in A. schreberi Ch. G. Nees vorliegen.

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11) (2) und Heptadecapentaen-(1.3t.7t.9t.13t)-in-(11) (3): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 310, 294 m μ ($\epsilon = 33000$, 36200).

1R: trans.trans-[CH=CH]₂-1640, 990; trans-CH=CH-957; -CH=CH₂ 910/cm.

MS: M⁺ m/e 228.187 und 226.171 (ber. für $C_{17}H_{24}$ 228.188 und für $C_{17}H_{22}$ 226.172).

⁶⁾ F. Bohlmann und Mitarbb., unveröffentlicht.

Decadien-(2t.6t)-in-(4)-säure-(1)-methylester (4): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} (303), 287, (269) m μ .

IR: -C = C - 2240, 2196; $-CO_2R$ 1733; trans-CH=CH - 1635, 1610, 963/cm.

MS: M^+ m/e 178.099 (ber. für $C_{11}H_{14}O_2$ 178.099).

Heptadecatetraen-(2c.7t.9t.13t)-in-(11)-ol-(1) (5): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 310, 294 m μ (ϵ = 33400, 36900).

IR: -OH 3625; trans.trans-[CH=CH]₂- 1640, 990; trans-CH=CH- 957/cm.

MS: $M^+ m/e$ 244.183 (ber. für $C_{17}H_{24}O$ 244.183).

Azobenzolearbonsäureester: Orangefarbene Kristalle aus Petroläther, Schmp. 53°.

UV: λ_{max} (335), 310, 294, (280) m μ ($\epsilon = 25000$, 61300, 57400, 41000).

NMR: $H_3C - CH_2CH_2 - CH = CH - C = t \tau 9.08$ (3) (J = 7 Hz), tq 8.51 (2) (J = 7), dt 7.85 (2) (J = 7), m 4.0 (1), d 4.50 (1) (J = 15); $\equiv C - [CH = CH]_2 - [CH_2]_3 - CH = CH - CH_2OR$ d 4.50 (1) (J = 15), dd 3.58 (1) (J = 15 und 10), m 4.0 (2), m 7.85 (2), tt 8.5 (2) (J = 7) m 7.9 (2), m 4.4 (2), d 5.18 (2) (J = 5).

MS: M^+ m/e 452.246 (ber. für $C_{30}H_{32}N_2O_2$ 452.246).

Heptadecatetraen-(2c.7t.9t.13t)-in-(11)-al-(1) (6): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 310, 294 m μ ($\epsilon = 32900$, 36300).

IR: -CHO 2760, 1700, 1690; trans.trans-[CH=CH]₂- 1645, 988; trans-CH=CH-958/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{t} \ \tau \ 9.08 \ (3) \ (J = 7 \text{ Hz}), \ \text{tq} \ 8.56 \ (2) \ (J = 7), \ \text{dt} \ 7.86 \ (2) \ (J = 7), \ \text{dt} \ 4.48 \ (1) \ (J = 15); \ \equiv \text{C} - [\text{CH} = \text{CH}]_2 - [\text{CH}_2]_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO} \ \text{dt} \ 4.48 \ (1) \ (J = 15), \ \text{dd} \ 3.46 \ (1) \ (J = 15 \text{ und} \ 10), \ \text{m} \ 4.0 \ (2), \ \text{dt} \ 7.86 \ (2) \ (J = 7), \ \text{tt} \ 8.37 \ (2) \ (J = 7), \ \text{dt} \ 7.38 \ (2) \ (J = 7.5, \ 7 \text{ und} \ 1.5), \ \text{dt} \ 3.53 \ (1) \ (J = 10 \text{ und} \ 7.5), \ \text{m} \ 4.0 \ (1), \ \text{d} \ 0.02 \ (1) \ (J = 7.5).$

MS: $M^+ m/e$ 242.167 (ber. für $C_{17}H_{22}O$ 242.167).

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11)-ol-(3) (7): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 310, 294 m μ ($\epsilon = 32800$, 36000).

IR: -OH 3630; trans.trans-[CH=CH]₂- 1640, 995; trans-CH=CH- 960; -CH=CH₂ 935/cm.

MS: M^+ m/e 244.182 (ber. für $C_{17}H_{24}O$ 244.183).

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11)-on-(3) (8): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 310, 294 m μ (ϵ = 33 200, 36 400).

IR: $-CO-CH=CH_2$ 1710, 1690, 1620; trans.trans- $[CH=CH]_2$ 1640, 988; trans-CH=CH-957/cm.

MS: M^+ m/e 242.167 (ber. für $C_{17}H_{22}O$ 242.167).

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11)-ol-(15) (9) und Heptadecapentaen-(1.3t.7t.9t.13t)-in-(11)-ol-(15) (11): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 310, 294 m μ (ϵ = 32500, 35800).

IR: -OH 3625; trans.trans-[CH=CH]₂ - 1640, 990; trans-CH=CH- 957; $-CH=CH_2 930$ /cm.

MS: M⁺ m/e 244.183 und 242.167 (ber. für $C_{17}H_{24}O$ 244.183 und für $C_{17}H_{22}O$ 242.167).

Heptadecatetraen-(1.7t.9t.13t)-in-(11)-on-(15) (10) und Heptadecapentaen-(1.3t.7t.9t.13t)-in-(11)-on-(15) (12): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 328 m μ ($\epsilon = 30900$).

IR: -C = C - 2180; trans-CH = CH - CO - 1697, 1680, 1605, 965; trans.trans-[CH = CH]₂ - 1640, 990; $-CH = CH_2$ 910/cm.

MS: M⁺ m/e 242.167 und 240.151 (ber. für $C_{17}H_{22}O$ 242.167 und für $C_{17}H_{20}O$ 240.151).

Heptadecatetraen-(1.3t.7t.9t)-in-(11)-on-(15) (13) und Heptadecatrien-(1.7t.9t)-in-(11)-on-(15) (14): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 278, 268 m μ .

IR: -C = C - 2230; -CO - 1730; trans.trans- $[CH = CH]_2 - 1640$, 1610, 990; $-CH = CH_2$ 910/cm.

MS: M^+ m/e 242.167 und 244.183 (ber. für $C_{17}H_{22}O$ 242.167 und für $C_{17}H_{24}O$ 244.183).

Heptadecatetraen-(1.3t.7t.9t)-in-(11)-ol-(15) (15) und Heptadecatrien-(1.7t.9t)-in-(11)-ol-(15) (16): 4 mg 13 und 14 reduzierte man in 3 ccm Methanol mit 20 mg Natriumboranat. Nach Zersetzen mit verd. Schwefelsäure nahm man in Äther auf und reinigte die Reduktionsprodukte durch DC (Äther/Petroläther 1:1). Man erhielt 3 mg farbloses Öl.

UV: λ_{max} 278, 268 mμ.

IR: $-OH\ 3640$; -C = C - 2220; trans.trans- $[CH = CH]_2 - 990$; $-CH = CH_2\ 910$ /cm.

MS: M^+ m/e 244.182 und 246.197 (ber. für $C_{17}H_{24}O$ 244.183 und für $C_{17}H_{26}O$ 246.198).

Abbau von 2: 30 mg 2 erhitzte man in 2 ccm Benzol mit 100 mg Maleinsäureanhydrid 2 Stdn. im Rohr auf 100°. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierte man aus Äther/Petroläther und trennte das überschüssige Anhydrid durch Sublimation i. Hochvak. bei 50° ab. Das rohe Addukt ozonisierte man in 3 ccm absol. Essigester bei 0°. Nach Abdestillieren des Essigesters nahm man in 1 ccm Dioxan auf und versetzte mit 100 mg Zinkstaub und 10 ccm Wasser. Man destillierte ca. 5 ccm Wasser in eine Vorlage, die wäßrig-salzsaure Dinitrophenylhydrazin-Lösung enthielt. Das ausgefallene Hydrazon kristallisierte man aus Methanol, Schmp. 120°, Ausb. 60 %. Massenspektroskopisch identisch mit authent. n-Butyraldehyd-dinitrophenylhydrazon.

Abbau von 5: 50 mg 5 erhitzte man 1 Stde. mit 3 ccm Acetanhydrid auf 90°. Nach Abdestillieren des Anhydrids überführte man wie oben in das Addukt und ozonisierte in Essigester. Man erhielt wie oben n-Butyraldehyd-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 121°, Ausb. 45%, identisch mit authent. Material.

[427/68]