

Ferdinand Bohlmann und Reinhard Mieth

Polyacetylenverbindungen, 196<sup>1)</sup>

## Synthesen von Acetylenverbindungen aus *Oenanthe crocata* L. und *Pittosporum buchanani* Hook.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 28. Dezember 1970)

Durch Synthese werden die Strukturen von 15 natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen endgültig sichergestellt (5, 6, 8, 12, 14, 20, 24–26, 30, 31, 46, 52–54).

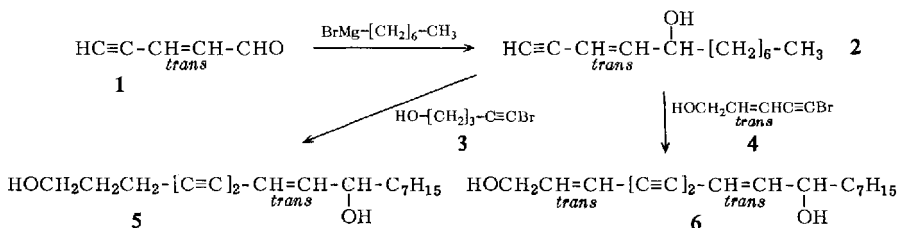
### Polyacetylenic Compounds, 196<sup>1)</sup>

#### Synthesis of Acetylenic Compounds from *Oenanthe crocata* L. and *Pittosporum buchanani* Hook.

The structures of 15 naturally occurring acetylenic compounds are finally established by synthesis (5, 6, 8, 12, 14, 20, 24–26, 30, 31, 46, 52–54).

Vor zwei Jahren haben wir aus *Oenanthe crocata* L. — z. T. in sehr kleiner Menge — zahlreiche neue Acetylenverbindungen isoliert<sup>2)</sup>, so daß es wünschenswert war, einige der Strukturen durch Synthese sicherzustellen.

Für die Darstellung von 5 und 6 haben wir ausgehend vom Penteninal 1 durch Umsetzung mit n-Heptylmagnesiumbromid das Carbinol 2 synthetisiert. Durch *Cadiot-Chodkiewicz*-Kopplung<sup>3)</sup> mit 3 bzw. 4 erhält man die racemischen Dirole 5 und 6, deren spektroskopische Daten mit denen der Naturstoffe übereinstimmen:



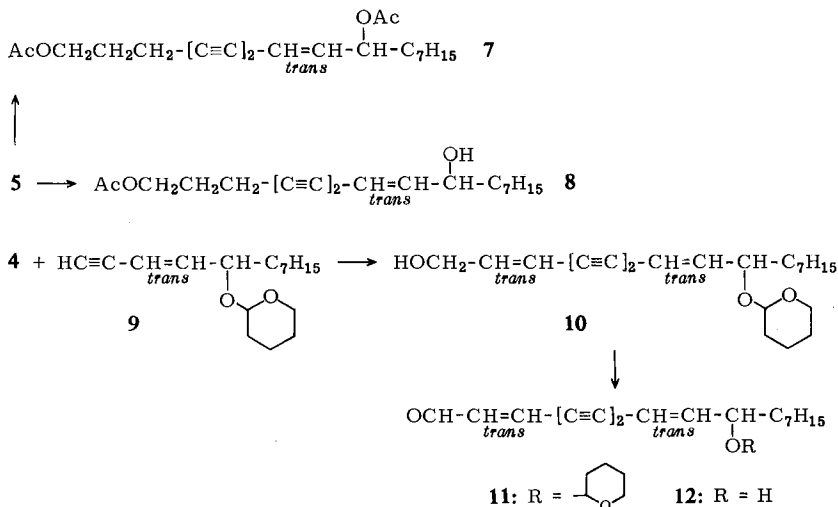
Das Monoacetat 8 läßt sich durch partielle Acetylierung von 5 darstellen, man erhält jedoch stets Gemische mit dem Diacetat 7.

Das gleiche gilt für den Aldehyd 12, der durch Mangandioxid-Oxydation von 6 nur im Gemisch mit dem Ketoaldehyd erhalten wird. Wir haben daher zunächst 2 in den Tetrahydropyranyläther 9 übergeführt und diesen mit 4 umgesetzt. Nach Mangandioxid-Oxydation und Ätherspaltung erhält man so eindeutig den Aldehyd 12:

<sup>1)</sup> 195. Mittell.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 104, 1329 (1971).

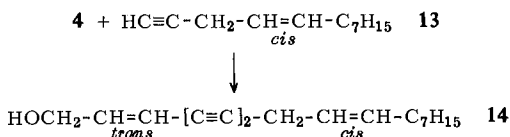
<sup>2)</sup> F. Bohlmann und K. M. Rode, Chem. Ber. 101, 1163 (1968).

<sup>3)</sup> W. Chodkiewicz, Ann. Chimie (13) 2, 819 (1957).

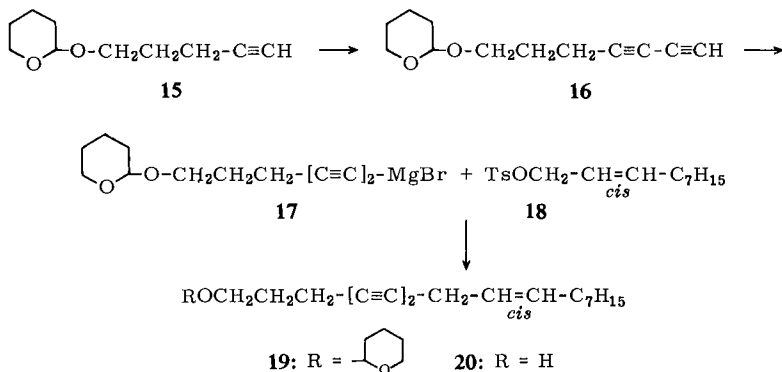


Die spektroskopischen Daten von **8** und **12** sowie die des aus **12** durch  $\text{MnO}_2$ -Oxydation erhaltenen Ketoaldehyds stimmen ebenfalls mit denen der Naturstoffe überein.

Die Synthese von **14** gelingt glatt durch Umsetzung von **4** mit dem Kohlenwasserstoff **13**<sup>4)</sup>:

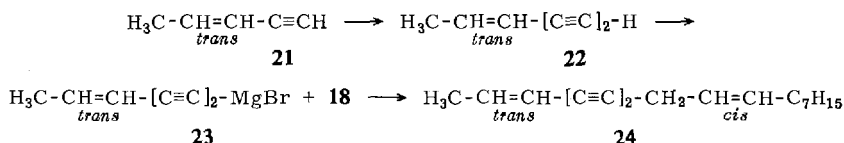


Für den Aufbau der entsprechenden Dihydroverbindung **20** haben wir einen anderen Weg gewählt. Ausgehend von **15** erhält man durch Kupplung mit Brompropionsäure nach Decarboxylierung das Diin **16**, das nach Überführung in die Grignard-Verbindung **17** mit dem Tosylat **18**<sup>4)</sup> umgesetzt wird. Nach Hydrolyse erhält man den Alkohol **20**, der wie **14** mit dem Naturstoff übereinstimmt:

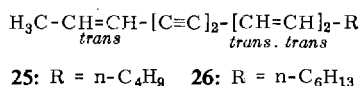


<sup>4)</sup> F. Bohlmann, U. Niedballa und J. Schneider, Chem. Ber. **98**, 3010 (1965).

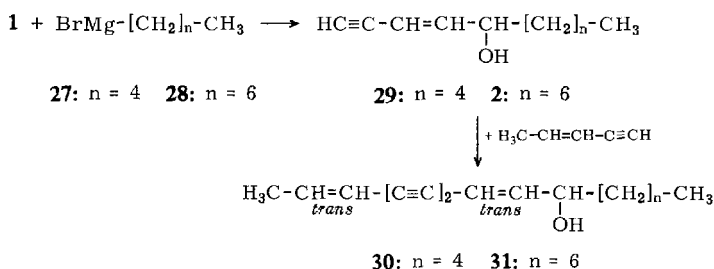
Den Kohlenwasserstoff **24** haben wir analog dargestellt. Ausgehend vom *trans*-Pentenin **21** erhält man nach Kupplung mit Brompropionalsäure und Decarboxylierung das Diin **22**, dessen Grignard-Verbindung **23** mit dem Tosylat **18** das Diin **24** liefert, das mit dem Naturstoff übereinstimmt:



Die Kohlenwasserstoffe **25** und **26** mit *trans.trans*-Diengruppierung bieten synthetisch die Schwierigkeit, daß alle bekannten Methoden stets *cis.trans*-Gemische liefern, die schwer trennbar sind.

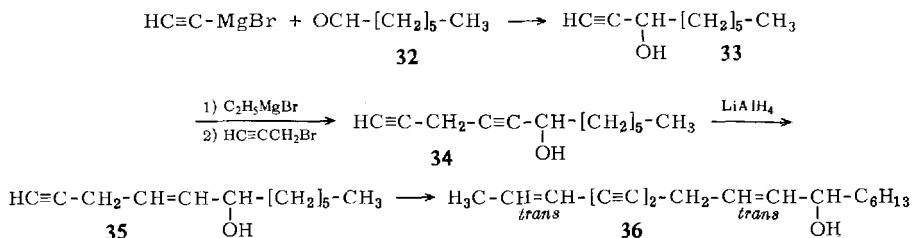


Zunächst haben wir die natürlich vorkommenden Alkohole **30**<sup>2)</sup> und **31**<sup>2)</sup> dargestellt. Hierbei zeigt es sich, daß die *Glaser*-Kupplung der *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung überlegen ist, wenn man eine gut zugängliche Komponente im Überschuß verwenden kann. Natürlich erhält man so die beiden symmetrischen Diine als Nebenprodukte. Diese entstehen jedoch auch bei der *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung. Die erhaltenen Carbinole **30** und **31** stimmen in ihren Eigenschaften mit denen der Naturstoffe überein:

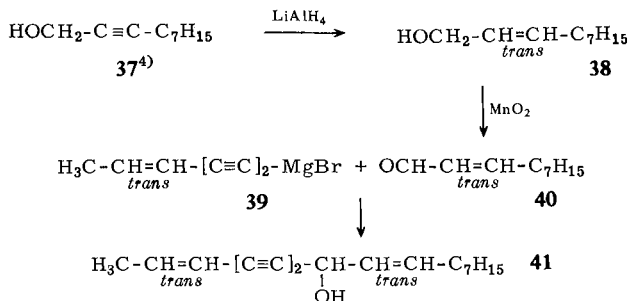


Die Wasserabspaltung mit *p*-Toluolsulfonsäure ergibt sowohl bei **30** als auch bei **31** ein 1:1-Gemisch der  $\Delta^{10}$ -*trans*- und -*cis*-Isomeren von **25** bzw. **26**.

Auch die entsprechenden Alkohole mit anderer Stellung der OH-Gruppe geben bei der Wasserabspaltung stets ein *cis-trans*-Gemisch. **36** haben wir auf folgendem Wege dargestellt:

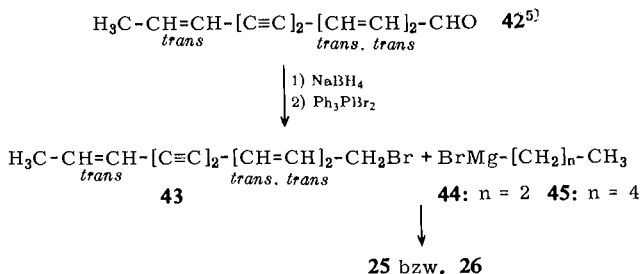


Die Wasserabspaltung aus **36** liefert nur zu ca. 15% das „*all*“-*trans*-**26**.  
**41** erhält man auf folgendem Wege:



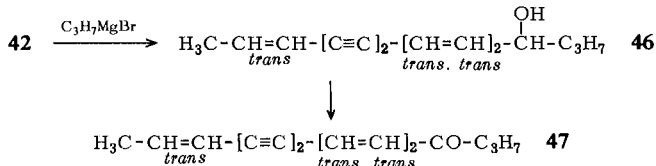
**41** liefert bei der Wasserabspaltung in 70% Ausbeute „*all*“-*trans*-**26**.

Da alle drei Typen von Alkoholen bei der Wasserabspaltung Gemische geben, haben wir schließlich **25** und **26** durch eine Wurtz-Reaktion mit dem eindeutig „*all*“-*trans*-konfigurierten Bromid **43** dargestellt.



Die Ausbeuten bei dieser Reaktion sind jedoch nur 30–35%, und die Reinigung ist ebenfalls nicht leichter als bei den *cis.trans*-Gemischen, die gaschromatographisch, wenn auch sehr verlustreich, möglich ist. Als Komplikation macht sich hier die leichte Isomerisierung der 8,9-Doppelbindung bemerkbar, so daß stets ein Teil des *trans.trans*-Isomeren wieder in das *cis.trans*-Isomere übergeht. Die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe **25** und **26** stimmen in allen Eigenschaften mit denen der Naturstoffe überein.

Das Carbinol **46** läßt sich durch Umsetzung von **42** mit *n*-Propylmagnesiumbromid glatt darstellen:



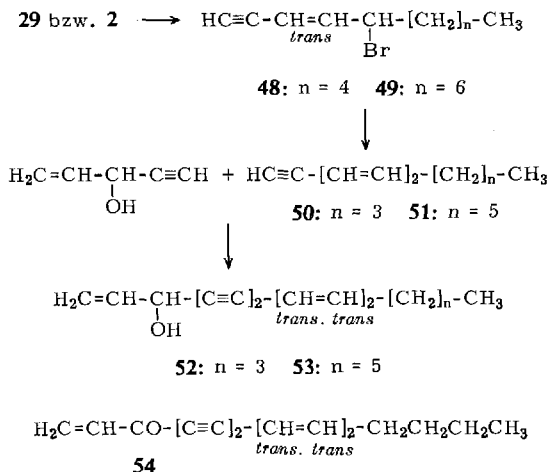
**46** stimmt ebenso wie das daraus durch MnO<sub>2</sub>-Oxydation erhaltene Keton mit dem Naturstoff bzw. dem daraus erhaltenen Keton überein.

<sup>5)</sup> F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. **102**, 1691 (1969).

Die aus *Pittosporum buchmanii* Hook. isolierten Acetylenverbindungen **52**, **53** und **54**<sup>6)</sup> haben wir ebenfalls durch Synthese in ihrer Struktur bestätigt.

Ausgehend von **29** bzw. **2** haben wir die Bromide **48** und **49** dargestellt. Diese ergeben beim Erwärmen mit 1.5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5)<sup>7)</sup> die Kohlenwasserstoffe **50** und **51** mit ca. 10% *cis*-Anteil, der gaschromatographisch abgetrennt werden mußte.

Durch *Glaser*-Kupplung mit Penten-(1)-in-(4)-ol-(3) erhält man in guter Ausbeute die Alkohole **52** und **53**, deren Spektren mit denen der Naturstoffe übereinstimmen:



Durch Mangandioxid-Oxydation erhält man aus **52** das natürlich vorkommende, sehr instabile Keton **54**, das in allen Eigenschaften mit denen des Naturstoffs übereinstimmt.

Dem *ERP-Sondervermögen* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1 A, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CHCl}_3$  im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CDCl}_3$  im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI gemessen. Für die Gaschromatogramme benutzte man die Geräte F 7 und F 21 der Firma Perkin-Elmer und den 5750 von Hewlett Packard mit Glassäulen (1.5% OV 17 auf Chromosorb G). Die Destillationen führte man im Kugelrohr aus, die angegebenen Siedetemperaturen sind die des Luftbades. Für die Säulenchromatographie verwendete man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie  $\text{SiO}_2$  HF 254. Die Analysen, die im  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ -Analyser der Firma Hewlett-Packard ausgeführt wurden, verdanken wir unserer Mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass. Bei einigen instabilen

<sup>6)</sup> F. Bohlmann und K. M. Rode, Chem. Ber. **101**, 1889 (1968).

<sup>7)</sup> H. Oediger und F. Möller, Angew. Chem. **79**, 53 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 76 (1967).

Substanzen konnten keine stimmenden C,H-Werte erhalten werden; hier wurden die Summenformeln durch Hochauflösung massenspektroskopisch bestimmt. Die Identität der Syntheseprodukte mit den Naturstoffen wurde durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren sichergestellt.

*Dodecen-(3t)-in-(1)-ol-(5)* (**2**): Zu 10.6 g *Penten-(2t)-in-(4)-al-(1)* (**1**) in 60 ccm absol. THF tropfte man eine Grignard-Lösung aus 29 g *n-Heptylbromid* in 120 ccm absol. THF. Nach 2stdg. Rühren bei 20° zersetzte man mit gesätt. *Ammoniumchlorid*-Lösung und destillierte den Ätherextrakt i. Vak.: Sdp.<sub>0.01</sub> 80°, Ausb. 39%.

IR: —OH 3620; —C≡CH 3320, 2110; *trans*-CH=CH— 3030, 1640, 970/cm. — UV:  $\lambda_{\max} = 224 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 13400$ ).

NMR<sup>8)</sup>: d  $\tau$  7.28 (1) ( $J = 2$  Hz), ddd 4.42 (1) ( $J = 16, 2 + 1$ ), dd 3.84 (1) ( $J = 16 + 6$ ), dt 5.92 (1) ( $J = 6 + 6$ ), s (br) 8.08 (1) (OH), m 8.63 (12), t 9.11 (3) ( $J = 6$ ).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 79.60 H 11.32

*Decen-(3t)-in-(1)-ol-(5)* (**29**): Analog **2** mit *n-Pentylbromid*; Sdp.<sub>0.1</sub> 60°, Ausb. 45%. IR-, UV- und NMR-Spektren stimmen weitgehend mit denen von **2** überein.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.01 H 10.49

*Heptadecen-(8t)-diin-(4,6)-diol-(1,10)* (**5**): Zu einer Lösung von 125 mg *Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>* und 500 mg *Hydroxylaminhydrochlorid* in 25 ccm THF/CH<sub>3</sub>OH (1 : 1) gab man 2.7 g **2** und 2 ccm 50proz. *Äthylamin*-Lösung. Bei 0° tropfte man unter Rühren 2.6 g *1-Brom-pentin-(1)-ol-(5)* (**3**) in 25 ccm THF/CH<sub>3</sub>OH (1 : 1) hinzu und nahm nach 3stdg. Rühren bei 20° unter N<sub>2</sub> in Äther auf. Die neutralgewaschene Lösung wurde eingedampft und der Rückstand chromatographiert. Mit Äther/Petroläther (3 : 2) eluierte man **5**, farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 44°, Ausb. 39%. — IR: —OH 3620; *trans*-CH=CH— 3030, 1630, 960; —C=C— 2245, 2150/cm. — UV:  $\lambda_{\max} = 282, 266, 251, 239, 226.5, 213.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 18500, 23200, 15500, 7200, 3000, 48800$ ). — NMR: Übereinstimmend mit dem des Naturstoffs<sup>2)</sup>,

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (262.4) Ber. C 77.82 H 9.99 Gef. C 78.18 H 10.06

*Heptadecadien-(2t,8t)-diin-(4,6)-diol-(1,10)* (**6**): Analog **5** aus **2** und **4**. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 1) erhielt man **6**, farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 60°, Ausb. 28%. IR-, UV- und NMR-Spektren stimmen mit denen des Naturstoffs überein<sup>9)</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (260.4) Ber. C 78.42 H 9.29 Gef. C 78.47 H 9.39

*Acetylierung von 5*: Zu 1.3 g **5** in 5 ccm Benzol und 8 ccm *Pyridin* tropfte man bei 0° 0.4 ccm *Acetylchlorid* in 10 ccm Benzol. Nach 3stdg. Rühren bei 0° zersetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Nach Chromatographie erhielt man 0.9 g *Diacetat 7*<sup>2)</sup> (Äther/Petroläther 1 : 4) und 0.47 g *Monoacetat 8*<sup>2)</sup> (Äther/Petroläther 3 : 7).

*Diacetat 7*<sup>2)</sup>: Farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{\max} = 282.5, 266, 252, 239, 227, 211.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 18900, 23600, 15400, 7200, 3100, 63900$ ).

NMR: s  $\tau$  8.02 (3), t 5.91 (2) ( $J = 6$  Hz), m 8.15 (2), t 7.59 (2) ( $J = 7$ ), dm 4.38 (1) ( $J = 16$ ), dd 3.91 (1) ( $J = 16 + 6$ ), dtd 4.82 (1) ( $J = 6, 6 + 1$ ), s 8.02 (3) (OAc), m 8.46 (2), m 8.73 (10), t 9.12 (3) ( $J = 5.5$ ).

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (346.5) Ber. C 72.80 H 8.73 Gef. C 72.86 H 8.75

<sup>8)</sup> Die NMR-Signale sind für die einzelnen Protonen von einem Kettenende beginnend hier und im folgenden zugeordnet.

<sup>9)</sup> F. Bohlmann und K. M. Rode, Chem. Ber. **101**, 525 (1968).

*Monoacetat 8<sup>2)</sup>*: Farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{\max} = 282, 266, 252, 239, 227, 212 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 18700, 23500, 15300, 7200, 3200, 46400$ ). — IR: —OH 3630; *trans*-CH=CH— 3030, 1635, 960; —C≡C— 2250; —OAc 1750, 1245/cm.

NMR:  $s \tau 8.00$  (3),  $t 5.89$  (2) ( $J = 6 \text{ Hz}$ ),  $m 8.13$  (2),  $t 7.58$  (2) ( $J = 7$ ),  $dm 4.35$  (1) ( $J = 16$ ),  $dd 3.78$  (1) ( $J = 16 + 5.5$ ),  $m 5.89$  (1),  $m 8.1$  (1) (OH),  $m 8.7$  (12),  $t 9.11$  (3) ( $J = 6$ ).

$C_{19}H_{28}O_3$  (304.4) Ber. C 74.96 H 9.27 Gef. C 74.90 H 9.31

*10-Hydroxy-heptadecadien-(2t,8t)-diin-(4,6)-al-(1) (12)*: 3.0 g **2** in 1.4 g *2,3-Dihydro-4H-pyran* rührte man 12 Stdn. mit einem Tropfen konz. *Salzsäure*. Nach Neutralwaschen des Ätherextraktes destillierte man den Eindampfrückstand i. Vak.: Sdp.<sub>0.001</sub> 90°, Ausb. 89% *5-[Tetrahydropyranyl-(2)-oxy]-dodecen-(3t)-in-(1) (9)*.

$C_{17}H_{28}O_2$  (264.4) Ber. C 77.22 H 10.68 Gef. C 76.47 H 10.84

3.9 g **9** wurden wie oben mit 2.5 g **4** umgesetzt. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 3) erhielt man *10-[Tetrahydropyranyl-(2)-oxy]-heptadecadien-(2t,8t)-diin-(4,6)-ol-(1) (10)*, farbloses Öl, Ausb. 39%. — UV:  $\lambda_{\max} = 314, 294, 276.5, 261, 246.5, 236, 229, 216 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 19800, 24100, 15800, 8600, 25000, 32800, 32100, 28400$ ). — IR: —OH 3630, *trans*-CH=CH— 3040, 1635, 965; —C≡C— 2220/cm.

NMR (der Diastereomeren):  $s \tau 7.43$  (1) (OH),  $dd 5.86$  (2) ( $J = 4.5 + 1.5 \text{ Hz}$ ),  $dt 3.67 + dt 3.66$  ( $J = 16 + 4.5$ ) (1),  $dt 4.27$  ( $J = 16 + 1$ ) +  $dm 4.24$  ( $J = 16$ ) (1),  $dm 4.22 + dm 4.34$  ( $J = 16$ ) (1),  $dd 3.77$  ( $J = 16 + 5.5$ ) +  $dd 3.94$  ( $J = 16 + 7$ ) (1),  $m 5.93$  (1),  $m 8.46$  (2),  $m 8.73$  (10),  $t 9.12$  (3) ( $J = 6$ ); Tetrahydropyranylrest  $m 5.38 + m 5.47$  (1),  $m 6.29 + 6.59$  (2),  $m 8.46$  (6).

1.7 g **10** in 10 ccm Äther rührte man 3 Stdn. mit 4 g *MnO<sub>2</sub>*. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 10) erhielt man in 65proz. Ausb. *10-[Tetrahydropyranyl-(2)-oxy]-heptadecadien-(2t,8t)-diin-(4,6)-al-(1) (11)*, farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{\max} = 339, 317, 299, 280, 261, 247.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 17000, 20000, 14800, 9100, 23500, 27400$ ). — IR: —CH=CH—CHO 2740, 1695, 1630, 960; —C≡C— 2210, 2145/cm.

NMR:  $dd \tau 0.46$  (1) ( $J = 6 + 1.5 \text{ Hz}$ ),  $dd 3.55$  (1) ( $J = 15 + 6$ ),  $d 3.36$  (1) ( $J = 15$ ),  $dm 4.17$  ( $J = 16$ ) +  $dm 4.28$  ( $J = 16$ ) (1),  $dd 3.80$  ( $J = 16 + 7$ ) +  $dd 3.62$  ( $J = 16 + 7$ ) (1),  $m 5.91$  (1),  $m 8.45$  (2),  $m 8.62$  (10),  $t 9.11$  (3) ( $J = 5.5$ ); Tetrahydropyranylrest  $m 5.38 + m 5.48$  (1),  $m 6.30 + 6.55$  (1),  $m 8.45$  (6).

$M^+$ : 342.216 (Ber. für  $C_{22}H_{30}O_3$  342.219)

0.60 g **11** in 10 ccm Dioxan rührte man 12 Stdn. mit 0.5 ccm *2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Das Reaktionsprodukt ergab nach Chromatographie (Äther/Petroläther 3 : 2) 410 mg **12**, farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{\max} = 340, 318.5, 297.5, 280, 261.5, 248 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 16900, 20200, 15400, 9800, 23900, 26700$ ). — IR: —OH 3625; —CH=CH—CHO 2740, 1700, 1625, 960; —C≡C— 2210, 2140/cm.

NMR:  $dd \tau 0.48$  (1) ( $J = 6.5 + 1 \text{ Hz}$ ),  $dd 3.53$  (1) ( $J = 15 + 6.5$ ),  $d 3.31$  (1) ( $J = 15$ ),  $dm 4.19$  (1) ( $J = 16$ ),  $dd 3.62$  (1) ( $J = 16 + 5$ ),  $dm 5.86$  (1) ( $J = 5$ ),  $s$  (br) 6.94 (1) (OH),  $m 8.59$  (2),  $m 8.72$  (10),  $t 9.11$  (3) ( $J = 5$ ).

$M^+$ : 258.161 (Ber. für  $C_{17}H_{22}O_2$  258.162)

255 mg **12** oxydierte man in 10 ccm Äther mit 1.5 g *MnO<sub>2</sub>*. Den erhaltenen *Ketoaldehyd* kristallisierte man aus Petroläther, Schmp. 82°. UV-, IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen aus natürlichem Material<sup>2)</sup> überein.

$M^+$ : 256.147 (Ber. für  $C_{17}H_{20}O_2$  256.146)

*Heptadecadien-(2t,9c)-diin-(4,6)-ol-(1) (14)*: Durch Umsetzung von 1.1 g **13<sup>4)</sup>** mit 1.0 g **4** (s. o.) erhielt man nach Chromatographie der Reaktionsprodukte mit Äther/Petroläther

(1 : 6) in 28proz. Ausb. **14**, farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{\max} = 282, 265.5, 251, 238, 226 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 13\,000, 16\,800, 11\,400, 6\,000, 3\,200$ ). — Die UV-, IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen des Naturstoffs<sup>2)</sup> überein.

$M^+$ : 244.183 (Ber. für  $C_{17}H_{24}O$  244.183)

*Azobenzolcarbonsäureester*: Orangefarbene Kristalle aus Petroläther, Schmp.  $77^\circ$  (Lit.<sup>2)</sup>:  $75-77^\circ$ ), identisch mit den aus natürlichem Material erhaltenen.

$M^+$ : 452.242 (ber. für  $C_{30}H_{32}N_2O_2$  452.246)

*Heptadecen-(9c)-diin-(4.6)-ol-(1)* (**20**): 15.4 g *Pentin-(4)-ol-(1)* in 15.4 g *2.3-Dihydro-4H-pyran* rührte man 12 Stdn. mit einem Tropfen konz. *Salzsäure*. Das Reaktionsprodukt destillierte man i. Vak.: Sdp.<sub>20</sub>  $110^\circ$ , Ausb. 97% *1-[Tetrahydropyrynyl-(2)-oxy]-pentin-(4)* (**15**).

NMR:  $\tau$  8.22 (1) ( $J = 2.5 \text{ Hz}$ ), td 7.95 (2) ( $J = 7 + 2.5$ ), m 8.36 (2), m 6.25 + 6.62 (2); Tetrahydropyrynylrest m 5.48 (1), m 6.25 + 6.62 (2), m 8.36 (6).

11.3 g **15** in 100 ccm Methanol versetzte man mit 135 mg  $Cu_2Cl_2$ , 1.7 g  $NH_2OH \cdot HCl$  und 15 ccm 50proz. *Äthylamin*-Lösung. Unter Rühren tropfte man bei  $30^\circ$  10 g *Brompropionsäure* in 100 ccm Wasser und 8.5 ccm 50proz. *Äthylamin*-Lösung hinzu. Die erhaltenen sauren Anteile löste man in 200 ccm Dioxan und erhitze mit 30 g *Kupferbronze* 15 Min. zum Sieden. Das Reaktionsprodukt chromatographierte man an 200 g  $Al_2O_3$ . Mit Petroläther/Äther (10 : 1) eluierte man in 44proz. Ausb. *1-[Tetrahydropyrynyl-(2)-oxy]-heptadiin-(4.6)* (**16**). — UV:  $\lambda_{\max} = 250.5, 237, 224, 213 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 190, 300, 280, 210$ ). — IR:  $-C\equiv CH$  3320, 2240, 2080/cm.

NMR:  $\tau$  8.18 (1) ( $J = 1 \text{ Hz}$ ), td 7.62 (2) ( $J = 7 + 1$ ), m 8.33 (2), m 6.26 + 6.61 (2); Tetrahydropyrynylrest m 5.49 (1), m 6.26 + 6.61 (2), m 8.33 (6).

$C_{12}H_{16}O_2$  (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 75.36 H 8.54

3.0 g **16** in 25 ccm absol. THF überführte man mit *Äthylmagnesiumbromid* in die Grignard-Verbindung **17**. Nach Zugabe von 50 mg  $Cu_2Cl_2$  tropfte man 1.6 g **18**<sup>4)</sup> in 10 ccm absol. THF hinzu und erhitze 2 Stdn. zum Sieden. Nach Hydrolyse mit Dioxan/4n  $H_2SO_4$  (20 : 1) chromatographierte man an  $Al_2O_3$ . Mit Äther/Petroläther (1 : 3) eluierte man in 32proz. Ausb. **20**<sup>2)</sup>, farbloses Öl, Sdp.<sub>0.001</sub>  $110^\circ$ . — UV:  $\lambda_{\max} = 253, 239.5, 227, 213.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 350, 540, 580, 320$ ). — IR: *cis*-CH=CH— 3030, 1645; —OH 3640/cm.

NMR: s (br)  $\tau$  6.87 (1) (OH), t 6.36 (2) ( $J = 6.5 \text{ Hz}$ ), tt 8.29 (2) ( $J = 6.5 + 6.5$ ), t 7.65 (2) ( $J = 6.5$ ), d 7.06 (2) ( $J = 5$ ), m 4.60 (2), m 7.98 (2), m 8.72 (10), t 9.12 (3) ( $J = 5.5$ ).

$M^+$ : 246.197 (Ber. für  $C_{17}H_{26}O$  246.198).

*Heptadecadien-(2t.9c)-diin-(4.6)* (**24**): 6.6 g *Penten-(2t)-in-(4)* (**21**) wurden wie bei **15** mit *Brompropionsäure* gekuppelt und die erhaltenen Säuren in 500 ccm Aceton mit 15 g *Kupfertetramminsulfat* 15 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung versetzte man mit Wasser und nahm in Petroläther ( $30-40^\circ$ ) auf. Die mehrfach mit Wasser gewaschene Lösung wurde getrocknet und der Eindampfdruckstand bei 0.1 Torr in eine Kühlfalle destilliert. Ausb. 2.0 g **22**<sup>10)</sup>. Zu einer Grignard-Lösung aus 0.50 g **22** in 10 ccm THF gab man 50 mg  $Cu_2Cl_2$  und anschließend unter  $N_2$  bei  $30^\circ$  2.1 g **18**<sup>4)</sup>. Nach 3 stdg. Erwärmen zersetzte man mit *Ammoniumchlorid*-Lösung und destillierte das Reaktionsprodukt nach Filtration über  $Al_2O_3$  i. Vak.: Sdp.<sub>0.001</sub>  $110^\circ$ . Ausb. 42%. — UV:  $\lambda_{\max} = 282, 265.5, 251.5, 238.5, 227 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 13\,400, 17\,200, 11\,500, 5\,400, 2\,200$ ). — IR:  $-C\equiv C-$  2250; *trans*-CH=CH— 3030, 1640, 950/cm.

NMR: dd  $\tau$  8.18 (3) ( $J = 6.5 + 1.5 \text{ Hz}$ ), dq 3.79 (1) ( $J = 15.5 + 6.5$ ), dm 4.54 (1) ( $J = 15.5$ ), m 6.98 (2), m 4.60 (2), m 7.97 (2), m 8.70 (10), t 9.11 (3) ( $J = 6$ ).

$C_{17}H_{24}$  (228.4) Ber. C 89.41 H 10.59 Gef. C 89.27 H 10.32

<sup>10)</sup> F. Bohlmann und H. G. Viehe, Chem. Ber. **87**, 712 (1954).



*Pentadecadien-(2t.8t)-diin-(4.6)-ol-(10)* (**30**)<sup>2)</sup>: 1.0 g **29** (s. oben) und 4.4 g *Penten-(2t)-in-(4)* in 100 ccm Methanol schüttelte man 8 Stdn. mit 10.8 g  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , 32.4 g *Ammoniumchlorid* und 1.1 ccm konz. *Salzsäure* in 100 ccm Wasser unter  $\text{O}_2$ -Atmosphäre. Der neutralgewaschene Ätherextrakt wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert, Sdp.<sub>0.001</sub> 100°, farbloses Öl, Ausb. 63% (bez. auf **29**). — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 311, 291, 274, 259, 245, 235, 228, 214.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 21200, 26500, 17600, 9400, 24500, 33300, 33500, 30200$ ). — IR: —OH 3620; —C $\equiv$ C— 2220, 2140; *trans*-CH—CH— 3040, 1635, 955/cm.

NMR: dd  $\tau$  8.16 (3) ( $J = 7 + 1.5 \text{ Hz}$ ), dq 3.74 (1) ( $J = 15.5 + 7$ ), dq 4.48 (1) ( $J = 15.5 + 1.5$ ), dd 4.30 (1) ( $J = 16 + 1$ ), dd 3.78 (1) ( $J = 16 + 5.5$ ), dm 5.90 (1) ( $J = 5.5$ ), s (br) 7.52 (1) (OH), m 8.7 (8), t 9.10 (3) ( $J = 6$ ).

$\text{M}^+$ : 216.151 (Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$  216.151).

*Azobenzolcarbonsäureester*: Orangefarbene Kristalle aus Petroläther, Schmp. 62°. — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 337, 313.5, 293.5, 276, 261, 245.5, 235, 228 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 26700, 45000, 38200, 23000, 13200, 29700, 43700, 46700$ ).

**30** wurde auch durch Umsetzung von *Decadien-(2t.8t)-diin-(4.6)-ol-(1)* mit *n*-Pentylmagnesiumbromid in 69proz. Ausb. erhalten.

75 mg **30** in 20 ccm Äther rührte man 1 Stde. mit 750 mg  $\text{MnO}_2$ . Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1:10) erhielt man das entsprechende Keton, *Pentadecadien-(2t.8t)-diin-(4.6)-on-(10)*, in 70proz. Ausb.; gelbliche Kristalle aus Petroläther, Schmp. 64°. — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 334.5, 318, 301, 283.5, 260.5, 248.5, 238.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 15800, 20000, 15800, 9800, 20200, 24200, 21300$ ).

NMR- und IR-Spektren stimmen mit denen des aus dem Naturstoff<sup>2)</sup> erhaltenen Ketons überein.

*Heptadecadien-(2t.8t)-diin-(4.6)-ol-(10)* (**31**): Wie bei **30** ergab die Umsetzung von 2.0 g **2** mit 7.4 g *Penten-(2t)-in-(4)* und  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{O}_2$  in 65proz. Ausb. **31**<sup>2)</sup>, farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 312, 292.5, 275, 260, 245.5, 235, 229, 215 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 21800, 27000, 18400, 9700, 24500, 33500, 33200, 29500$ ). — IR: —OH 3620; —C $\equiv$ C— 2210, 2140; *trans*-CH=CH— 3030, 1630, 955/cm.

NMR: dd  $\tau$  8.16 (3) ( $J = 7 + 2 \text{ Hz}$ ), dq 3.73 (1) ( $J = 15 + 7$ ), dm 4.47 (1) ( $J = 15$ ), dd 4.28 (1) ( $J = 16 + 1$ ), dd 3.78 (1) ( $J = 16 + 5.5$ ), dm 5.90 (1) ( $J = 5.5$ ), s (br) 8.52 (1) (OH), m 8.7 (12), t 9.11 (3) ( $J = 6$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$  (244.4) Ber. C 83.55 H 9.90 Gef. C 83.18 H 10.02

100 mg **31** in 10 ccm Benzol erhitze man 3 Stdn. mit 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure zum Sieden. Nach DC (Petroläther) erhielt man in 55proz. Ausb. **26** (*cis/trans*-Gemisch, 1:1).

*Heptadecadien-(2t.9t)-diin-(4.6)-ol-(11)* (**36**): 12 g *n*-Heptanal (**32**) in 15 ccm absol. THF tropfte man zu einer THF-Lösung von Äthylmagnesiumbromid (aus 2.5 g Mg). Nach 45 Min. Rühren bei 20° tropfte man die äquivalente Menge Äthylmagnesiumbromid hinzu und erhitze 1 Stde. zum Sieden. Nach Zugabe von 200 mg  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  tropfte man 10 g *Propargylbromid* in 10 ccm absol. THF hinzu und rührte 12 Stdn. bei 20°. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zersetzung, Ausäthern und Filtrieren über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i. Vak. destilliert. Man erhielt so 6.1 g *Nonin-(1)-ol-(3)* (**33**)<sup>1)</sup> und 4 g *Dodecadiin-(1.4)-ol-(6)* (**34**), farbloses Öl, Sdp.<sub>0.001</sub> 80°, Ausb. 21%. — IR: —OH 3620; —C $\equiv$ CH 3320/cm.

NMR: t  $\tau$  8.01 (1) ( $J = 2.5 \text{ Hz}$ ), dd 6.82 (2) ( $J = 2.5 + 2$ ), m 5.73 (1), s (br) 7.17 (1) (OH), m 8.65 (10), t 9.09 (3) ( $J = 5$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 80.11 H 9.71

<sup>1)</sup> Analog; D. van der Steen, H. J. J. Pabon und D. A. van Dorp, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 1015 (1963).

Zu 200 mg **34** in 10 ccm absol. Äther gab man bei 0° 40 mg  $LiAlH_4$  und rührte 2 Stdn. bei 20°. Nach Zersetzen mit Methanol/Wasser nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an  $Al_2O_3$ . Mit Äther/Petroläther (1 : 4) eluierte man 100 mg *Dodecen-(4t)-in-(1)-ol-(6)* (**35**) (50%), farbloses Öl, Sdp.<sub>0.001</sub> 80°. — IR: —OH 3620; —C≡CH 3300; *trans*-CH=CH— 970/cm.

NMR:  $\tau$  8.04 (1) ( $J = 2.5$  Hz), m 7.1 (2), dt 4.51 (1) ( $J = 15 + 5$ ), dd 4.28 (1) ( $J = 15 + 5$ ), m 6.0 (1), s (br) 7.1 (1) (OH), m 8.7 (10), t 9.11 (3) ( $J = 5.5$ ).

$C_{12}H_{20}O$  (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 79.82 H 11.19

0.3 g **35** wurden wie bei **30** mit 1.1 g *Penten-(2t)-in-(4)* umgesetzt. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 5) erhielt man 180 mg **36**, farbloses Öl, Sdp.<sub>0.001</sub> 120°; Ausb. 44%. — UV:  $\lambda_{max} = 281.5, 265, 251, 238, 226$  m $\mu$  ( $\epsilon = 14200, 18300, 12500, 6200, 3000$ ). — IR: —OH 3620; *trans*-CH=CH— 3030, 1630, 970, 950/cm.

NMR: dd  $\tau$  8.19 (3) ( $J = 7 + 1.5$  Hz), dq 3.79 (1) ( $J = 15 + 7$ ), dm 4.55 (1) ( $J = 15$ ), d 6.96 (2) ( $J = 4$ ), dt 4.47 (1) ( $J = 15 + 4$ ), dd 4.28 (1) ( $J = 15 + 5$ ), m 5.98 (1), s (br) 7.78 (1) (OH), m 8.7 (10), t 9.10 (3) ( $J = 5.5$ ).

$C_{17}H_{24}O$  (244.4) Ber. C 83.55 H 9.90 Gef. C 83.48 H 9.86

110 mg **36** ergaben bei 3stdg. Erhitzen in 5 ccm Benzol und 30 mg *p-Toluolsulfonsäure* nach DC (Petroläther) 60 mg *Heptadecatrien-(2.8.10)-diin-(4.6)* (**26**) (59%), das jedoch nach präparativer Gaschromatographie nur 15% „*all-trans*-**26**“ ergab.

*Heptadecadien-(2t.9t)-diin-(4.6)-ol-(8)* (**41**): Zu 39 g *Decin-(2)-ol-(1)* (**37**)<sup>4)</sup> in 100 ccm absol. THF tropfte man bei 0° 10 g  $LiAlH_4$  in 250 ccm absol. THF. Nach 3stdg. Rühren bei 20° zersetzte man mit 20 ccm Äthylacetat und verd. *Schwefelsäure*. Das Reduktionsprodukt destillierte man i. Vak., farbloses Öl, Sdp.<sub>0.05</sub> 70°, Ausb. 94% *Decen-(2t)-ol-(1)* (**38**).

NMR: s (br)  $\tau$  6.18 (1) (OH), m 6.02 (2), m 4.35 (2), m 7.96 (2), m 8.69 (10), t 9.10 (3) ( $J = 6$  Hz).

2.0 g **38** in 50 ccm Äther schüttelte man 18 Stdn. mit 20 g  $MnO_2$ . Nach Filtrieren der Äther/Petroläther-Lösung (1 : 20) über  $Al_2O_3$  destillierte man i. Vak., Sdp.<sub>0.1</sub> 50°, Ausb. 91% *Decen-(2t)-al-(1)* (**40**). — UV:  $\lambda_{max} = 216$  m $\mu$  ( $\epsilon = 19500$ ). — IR: —CH=CH—CHO 3050, 2740, 1705, 1640, 980/cm.

NMR: dd  $\tau$  0.40 (1) ( $J = 7.5 + 1.5$  Hz), ddt 3.90 (1) ( $J = 16, 7.5 + 1$ ), dt 3.11 (1) ( $J = 16 + 6.5$ ), m 7.65 (2), m 8.64 (10), t 9.10 (3) ( $J = 5.5$ ).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Orangefarbene Kristalle aus Äthylacetat/Petroläther, Schmp. 128°.

$C_{16}H_{22}N_4O_4$  (334.4) Ber. C 57.47 H 6.63 N 16.76 Gef. C 57.55 H 6.57 N 16.76

Zu einer Grignard-Lösung aus 0.5 g **22** in 20 ccm absol. THF tropfte man bei 0° 1.1 g **40** in 10 ccm absol. THF und rührte 2 Stdn. bei 20°. Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1 : 4) und Destillation erhielt man in 44proz. Ausb. **41**, farbloses Öl, Sdp.<sub>0.001</sub> 120°. — UV:  $\lambda_{max} = 284, 267.5, 253, 240.5, 228$  m $\mu$  ( $\epsilon = 12400, 16000, 11300, 5600, 3000$ ). — IR: —OH 3610; —C≡C— 2240; *trans*-CH=CH— 3040, 1635, 970, 950/cm.

NMR: dd  $\tau$  8.16 (3) ( $J = 7 + 1.5$  Hz), dq 3.74 (1) ( $J = 15.5 + 7$ ), dm 4.50 (1) ( $J = 15.5$ ), d 5.70 (1) ( $J = 5$ ), s (br) 7.52 (1) (OH), dm 4.50 (1) ( $J = 15.5$ ), dtd 4.18 (1) ( $J = 15.5, 6.5 + 1$ ), m 7.95 (2), m 8.69 (10), t 9.11 (3) ( $J = 6$ ).

$C_{17}H_{24}O$  (244.4) Ber. C 83.55 H 9.90 Gef. C 83.05 H 9.80

206 mg **41** gaben mit *p-Toluolsulfonsäure* in Benzol (s.o.) in 70proz. Ausb. **26** (70% „*all-trans*“).

*Heptadecatrien-(2t.8t.10t)-diin-(4.6)* (**26**): 1.5 g **42**<sup>5)</sup> in 50 ccm Dioxan/Wasser (10:1) versetzte man mit 170 mg  $\text{NaBH}_4$ . Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und kristallisierte das *Dodecatrien-(2t.4t.10t)-diin-(6.8)-ol-(1)* aus Äther, Schmp. 122°, Ausb. 79%. — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 335.5, 315, 295.5, 275.5, 265, 256 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 43600, 37300, 21200, 18500, 24700, 21600$ ). — IR: —OH 3620; —C $\equiv$ C— 2200, 2130; *trans.trans*-[CH=CH]<sub>2</sub>— 1625, 990; *trans*-CH=CH— 945/cm.

NMR: dd  $\tau$  8.18 (3) ( $J = 6.5 + 2 \text{ Hz}$ ), dq 3.69 (1) ( $J = 15.5 + 6.5$ ), dm 4.44 (1) ( $J = 15.5$ ), dm 4.35 (1) ( $J = 15$ ), dd 3.30 (1) ( $J = 15 + 10$ ), ddt 3.69 (1) ( $J = 15, 10 + 0.5$ ), dt 4.06 (1) ( $J = 15 + 5$ ), dd 5.78 (2) ( $J = 5 + 0.5$ ), s (br) 8.20 (1) (OH).

1.0 g des *Alkohols* in 20 ccm absol. Äther tropfte man zu 2.5 g *Triphenylphosphin-dibromid*, in 20 ccm absol. Äther suspendiert. Nach 12stdg. Rühren bei 20° wurde die Ätherlösung neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Chromatographie mit Petroläther ergab 0.50 g *1-Brom-dodecatrien-(2t.4t.10t)-diin-(6.8)* (**43**) (37%).

NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): dd  $\tau$  8.73 (3) ( $J = 7 + 1.5 \text{ Hz}$ ), dq 3.99 (1) ( $J = 15 + 7$ ), dm 4.68 (1) ( $J = 15$ ), dm 4.68 (1) ( $J = 15$ ), dd 3.73 (1) ( $J = 15 + 10$ ), dd 4.37 (1) ( $J = 15 + 10$ ), dt 4.75 (1) ( $J = 15 + 6.5$ ), d 6.55 (2) ( $J = 6.5$ ).

100 mg **43** in 5 ccm absol. THF versetzte man mit der fünffach molaren Menge *n-Pentylmagnesiumbromid* (**45**) in absol. THF und rührte 12 Stdn. bei 20°. Nach DC (Petroläther) erhielt man in 35proz. Ausb. **26**<sup>2)</sup>, das durch Gaschromatographie gereinigt wurde; farbloses Öl, Sdp.<sub>0.001</sub> 100°. — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 337.5, 315, 295.5, 278, 265, 250 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 24200, 34700, 27100, 18700, 28100, 29200$ ). — IR: —C $\equiv$ C— 2210, 2130; *trans.trans*-[CH=CH]— 1635, 985/cm.

NMR: dd  $\tau$  8.15 (3) ( $J = 6.5 + 1.5 \text{ Hz}$ ), dq 3.78 (1) ( $J = 16 + 6.5$ ), dm 4.47 (1) ( $J = 16$ ), dm 4.52 (1) ( $J = 15$ ), dd 3.42 (1) ( $J = 15 + 10$ ), dd 3.95 (1) ( $J = 15 + 10$ ), dt 4.25 (1) ( $J = 15 + 6.5$ ), m 7.9 (2), m 8.7 (8), t 9.10 (3) ( $J = 5.5$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}$  (226.4) Ber. C 90.20 H 9.80 Gef. C 89.85 H 9.98

$\text{M}^+$ : 226.172 (Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}$  226.172).

(Darstellung aus **31**, **36** und **41** s. o.).

*Pentadecatrien-(2t.8t.10t)-diin-(4.6)* (**25**): Analog **26** aus **43** mit *n-Propylmagnesiumbromid* erhielt man nach DC und Gaschromatographie **25**<sup>2)</sup> in 30proz. Ausb., farbloses Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 80°. — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 337.5, 315.5, 296, 280, 265, 249 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 26800, 37000, 26600, 14600, 26200, 29300$ ).

NMR: dd  $\tau$  8.18 (3) ( $J = 7 + 1.5 \text{ Hz}$ ), dq 3.80 (1) ( $J = 16 + 7$ ), dm 4.48 (1) ( $J = 16$ ), dm 4.54 (1) ( $J = 15$ ), dd 3.44 (1) ( $J = 15 + 10$ ), dd 3.96 (1) ( $J = 15 + 10$ ), dt 4.26 (1) ( $J = 15 + 6.5$ ), m 7.9 (2), m 8.7 (4), t 9.11 (3) ( $J = 6$ ).

$\text{M}^+$ : 198.140 (Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$  198.140).

**25** wurde ebenfalls durch Wasserabspaltung aus **30** erhalten, Ausb. 85% (50% „all-*trans*“).

*Pentadecatrien-(2t.8t.10t)-diin-(4.6)-ol-(12)* (**46**)<sup>2)</sup>: Zu einer Grignard-Lösung aus 246 mg *Propylbromid* in 20 ccm absol. Äther gab man 50 mg des *Aldehyds* **42**<sup>5)</sup>. Nach 15 Min. Rühren zersetzte man mit verd. *Schwefelsäure* und chromatographierte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Äther/Petroläther (1:2) eluierte man das *Carbinol*, farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 34°, Ausb. 40%. — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 336, 314, 295, 278.5, 265, 249 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 28800, 40200, 29000, 16200, 27800, 31500$ ). — IR: —OH 3620; —C $\equiv$ C— 2207, 2140; *trans.trans*-[CH=CH]<sub>2</sub>— 990; *trans*-CH=CH— 955/cm.

NMR: dd  $\tau$  8.16 (3) ( $J = 6.5 + 1.7$  Hz), dq 3.76 (1) ( $J = 16 + 6.5$ ), dm 4.44 (1) ( $J = 16$ ) d 3.91 (1) ( $J = 15$ ), dd 3.37 (1) ( $J = 15 + 10.5$ ), m 3.6–4.3 (2), dt 5.41 (1) ( $J = 5 + 6$ ), s (br) 7.55 (1), m 8.55 (4), t 9.09 (3) ( $J = 7$ ).

$C_{15}H_{18}O$  (214.3) Ber. C 84.07 H 8.54 Gef. C 83.83 H 8.62

.20 mg **46** rührte man 45 Min. mit 300 mg  $MnO_2$  in 10 ccm Äther. Das Oxydationsprodukt reinigte man durch DC (Äther/Petroläther 1:10), gelbliche Nadeln aus Petroläther, Schmp. 107–108° 47<sup>2)</sup>.

*Pentadecatrien-(1.8t.10t)-diin-(4.6)-ol-(3)* (**52**): 8.5 g **29** in 50 ccm absol. Äther und 0.1 ccm Pyridin versetzte man bei 0° mit 2.8 ccm  $PBr_3$ . Nach 30 Min. Rühren bei 20° zersetzte man mit Eis/ $NaHCO_3$ -Lösung und destillierte das erhaltene *5-Brom-decen-(3t)-in-(1)* (**48**) i. Vak., farbloses Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 60°, Ausb. 70%. — UV:  $\lambda_{max} = 234.5$  m $\mu$  ( $\epsilon = 13600$ ). — IR:  $HC\equiv C-$  3320, 2120; *trans-CH=CH-* 3040, 1630, 960/cm.

NMR: d  $\tau$  7.19 (1) ( $J = 2$  Hz), dd 4.47 (1) ( $J = 15.5 + 2$ ), dd 3.77 (1) ( $J = 15.5 + 9$ ), dt 5.62 (1) ( $J = 9 + 6.5$ ), m 8.17 (2), m 8.72 (6), t 9.10 (3) ( $J = 5$ ).

$C_{10}H_{15}Br$  (215.1) Ber. C 55.83 H 7.03 Gef. C 56.00 H 7.13

6.8 g **48** versetzte man mit 10 g *1.5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5)*<sup>7)</sup> und erwärmte langsam auf 80°. Nach 30 Min. versetzte man mit 25 ccm 4*n*  $H_2SO_4$  und nahm in Petroläther auf. Den Eindampfrückstand destillierte man i. Vak.: Sdp.<sub>20</sub> 80°, Ausb. 47% *Decadien-(3t.5t)-in-(1)* (**50**). Das Isomerengemisch trennte man durch Gaschromatographie. — UV:  $\lambda_{max} = 258$  m $\mu$  ( $\epsilon = 33400$ ). — IR:  $-C\equiv CH$  3320, 2100; *trans.trans-[CH=CH]*<sub>2</sub>— 3030, 1640, 985/cm.

NMR: d  $\tau$  7.20 (1) ( $J = 2.5$  Hz), ddd 4.64 (1) ( $J = 15.5, 2.5 + 1$ ), dd 3.48 (1) ( $J = 15.5 + 10$ ), ddt 3.98 (1) ( $J = 15, 10 + 1$ ), dt 4.28 (1) ( $J = 15 + 6$ ), dt 7.90 (2) ( $J = 6 + 6$ ), m 8.65 (4), t 9.10 (3) ( $J = 5.5$ ).

$C_{10}H_{14}$  (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.13 H 10.71

0.60 g **50** kuppelte man wie oben mit 3.7 g *Penten-(1)-in-(4)-ol-(3)* und  $Cu_2Cl_2/NH_4Cl/O_2$ . Nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1:4) erhielt man in 41proz. Ausb. **52**<sup>6)</sup>, farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{max} = 308, 294, 280, 236, 226$  m $\mu$  ( $\epsilon = 26400, 32000, 23000, 35900, 23000$ ). — IR:  $-OH$  3610;  $-C\equiv C-$  2230; *trans.trans-[CH=CH]*<sub>2</sub>— 3030, 1640, 990/cm.

NMR: ddd  $\tau$  4.81 (1) ( $J = 10, 1.5 + 1.5$  Hz), ddd 4.58 (1) ( $J = 17, 1.5 + 1.5$ ), ddd 4.09 (1) ( $J = 17, 10 + 5$ ), dm 5.10 (1) ( $J = 5$ ), s (br) 7.21 (1) (OH), dm 4.55 (1) ( $J = 15.5$ ), dd 3.38 (1) ( $J = 15.5 + 10$ ), dd 3.94 (1) ( $J = 15 + 10$ ), dt 4.71 (1) ( $J = 15 + 6$ ), dt 7.89 (2) ( $J = 6 + 7$ ), m 8.65 (4), t 9.10 (3) ( $J = 5.5$ ).

$C_{15}H_{18}O$  (214.3) Ber. C 84.07 H 8.54 Gef. C 84.61 H 8.46

*Heptadecatrien-(1.8t.10t)-diin-(4.6)-ol-(3)* (**53**): Analog **52** erhielt man aus **2** mit  $PBr_3$  das *5-Brom-dodecen-(3t)-in-(1)* (**49**), farbloses Öl, Sdp.<sub>0.01</sub> 60°, Ausb. 72%. — UV:  $\lambda_{max} = 234$  m $\mu$  ( $\epsilon = 14400$ ). — IR:  $-C\equiv CH$  3310, 2120/cm.

NMR: d  $\tau$  7.18 (1) ( $J = 2$  Hz), dd 4.48 (1) ( $J = 15.5 + 2$ ), dd 3.77 (1) ( $J = 15.5 + 9$ ), dt 5.63 (1) ( $J = 9 + 6.5$ ), m 8.17 (2), m 8.70 (10), t 9.11 (3) ( $J = 5$ ).

$C_{12}H_{19}Br$  (243.2) Ber. C 59.26 H 7.87 Gef. C 59.35 H 7.99

Analog **50** erhielt man aus **49** *Dodecadien-(3t.5t)-in-(1)* (**51**), farbloses Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 70°, Ausb. 53%. — UV:  $\lambda_{max} = 258$  m $\mu$  ( $\epsilon = 33400$ ). — IR:  $-C\equiv CH$  3310, 2100, *trans.trans-[CH=CH]*<sub>2</sub>— 3030, 1640, 985/cm.

NMR: d  $\tau$  7.22 (1) ( $J = 2.5$ ), ddd 4.65 (1) ( $J = 15.5, 2.5 + 1$ ), dd 3.48 (1) ( $J = 15.5 + 10$ ), ddt 3.98 (1) ( $J = 15 + 10 + 1$ ), dt 4.29 (1) ( $J = 15 + 6$ ), dt 7.91 (2) ( $J = 6 + 6$ ), m 8.72 (8), t 9.12 (3) ( $J = 6$ ).

$M^+$ : 162.141 (ber. für  $C_{12}H_{18}$  162.141).

Analog der Darstellung von **52** erhielt man bei der Umsetzung von **51** mit *Penten-(1)-in-(4)-ol-(3)* in 44proz. Ausb. **53**<sup>6)</sup>. — UV:  $\lambda_{\max} = 309, 294.5, 280, 236.5, 226.5$  m $\mu$  ( $\epsilon = 27200, 32900, 24000, 36800, 22800$ ). — IR: —OH 3610, —C=C— 2230, *trans.trans*-[CH=CH]<sub>2</sub>— 3030, 1635, 985, —CH=CH<sub>2</sub> 3090, 935/cm.

NMR: ddd  $\tau$  4.82 (1) ( $J = 10, 1.5 + 1.5$  Hz), ddd 4.60 (1) ( $J = 17, 1.5 + 1.5$ ), ddd 4.10 (1) ( $J = 17, 10 + 5$ ), dm 5.12 (1) ( $J = 5$ ), s (br) 7.34 (1) (OH), dm 4.56 (1) ( $J = 15.5$ ), dd 3.38 (1) ( $J = 15.5 + 10$ ), dd 3.94 (1) ( $J = 15 + 10$ ), dd 4.2 (1) ( $J = 15 + 6$ ), dt 7.89 (2) ( $J = 6 + 7$ ), m 8.70 (8), t 9.11 (3) ( $J = 6$ ).

$M^+$ : 242.166 (ber. für  $C_{17}H_{22}O$  242.167).

*Pentadecatrien-(1.8t.10t)-diin-(4.6)-on-(3)* (**54**): 57 mg **52** in 10 ccm Petroläther/Äther (20:1) rührte man mit 500 mg  $MnO_2$  45 Min. bei 20°. Zur Reinigung filtrierte man über  $SiO_2$ ; das erhaltene Keton **54**<sup>6)</sup> war extrem instabil. — UV:  $\lambda_{\max} = 353, 334, 318, 300, 272, 261$  m $\mu$ <sup>12)</sup>. — IR: —C≡C— 2210, 2130, H<sub>2</sub>C=CH—CO— 3100, 1655, 1615, 970, 945, *trans.trans*-[CH=CH]<sub>2</sub>— 3030, 1640, 990/cm.

NMR: m  $\tau$  4—4.5 (3), d 4.48 (1) ( $J = 15.5$  Hz), dd 3.24 (1) ( $J = 15.5 + 9.5$ ), m 3.5—4.0 (2), dt 7.85 (2) ( $J = 6 + 7$ ), m 8.65 (4), t 9.09 (3) ( $J = 6$ ).

$M^+$  212.119 (ber. für  $C_{15}H_{16}O$  212.120).

<sup>12)</sup> Extinktionen wegen der Instabilität nicht bestimmbar.