

2. 2.23 g (0.01 mol) Salzgemisch 7c/8c wurde wie vorstehend behandelt. Ausb. 43 % d. Th.  $C_8H_{14}N_2OS$  (186.3). Ber.: N 15.04 S 17.21; Gef.: N 14.91 S 17.10. IR: 3200 (NH), 1660 (C=O), 1560 (C=N),  $1515\text{ cm}^{-1}$  (N=C-S). UV:  $\lambda_{\text{max}} = 252\text{ nm}$ .  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) = 8.45 (s; NH), 3.35–3.05 (m; 2  $\text{CH}_2$ ), 2.60–2.30 (m;  $\text{CH}_2$ ), 1.62–1.12 (m; 2  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t;  $\text{CH}_3$ ).

*3-Benzyl-tetrahydro-1,3-thiazin-2,4-dion* (17)

2.56 g (0.01 mol) Gemisch 7d/8d wurden in 10 ml Wasser 30 min erhitzt und das abgeschiedene Öl mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Nach Einengen aus Äthanol/PÄ (Kohle) farblose Kristalle. Ausb. 41 % d. Th. Nach Schmp. 58–60° und IR identisch mit früher dargestelltem Produkt<sup>27)</sup>.

*3-n-Butyl-tetrahydro-1,3-thiazin-2,4-dion* (19)

2.23 g (0.01 mol) Gemisch 7c/8c wurden in 10 ml Wasser 30 min erhitzt. Nach Extrahieren mit  $\text{CHCl}_3$  und Einengen farbloses Öl. Ausb. 53 % d. Th. IR deckungsgleich mit früher dargestellter Substanz<sup>27)</sup>.

Anschrift: Dr. W. Hanefeld, Laufgraben 28, D-2000 Hamburg 13.

[Ph 710]

Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 285–298 (1977)

Karl E. Schulte und Gerhard Wulfhorst<sup>+</sup>

## Polyacetylene aus *Aegopodium podagraria* L.<sup>++</sup>

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Westf. Wilhelms-Universität Münster (Eingegangen am 17. Mai 1976)

Aus den unterirdischen Teilen der Umbellifere *Aegopodium podagraria* L. wurden dreizehn Polyacetylene isoliert. Von elf konnte die Struktur aufgeklärt werden und von zweien ließ sich eine Teilstruktur ermitteln.

### Polyacetylene Compounds from *Aegopodium Podagraria* L.

Thirteen polyacetylenic compounds were isolated from the underground parts of *Aegopodium podagraria* L. (Umbelliferae). The structures of eleven of these substances were elucidated while for the remaining two compounds only partial structures are known.

<sup>+</sup> Auszug aus der Dissertation G. Wulfhorst, Münster 1975.

<sup>++</sup> XXIX Mitt.: Über Inhaltsstoffe von Arzneipflanzen; XXVIII. Mitt.: K. E. Schulte, G. Rücker und U. Klewe, Arch. Pharm. (Weinheim) 306, 857 (1973).

Der Geißfuß, *Aegopodium podagraria* L. (Umbelliferae), der im Mittelalter als Wildgemüse und Arzneipflanze Verwendung fand<sup>1)</sup>, dient in der Volksmedizin vornehmlich als entzündungshemmendes Mittel bei gichtig-rheumatischen Erkrankungen<sup>2)</sup>. Die frische, blühende Pflanze wird auch in der Homöopathie<sup>3)</sup> angewandt. Über die Inhaltsstoffe liegen einige Angaben vor; so wurden z. B. Ascorbinsäure<sup>4)</sup>, Limonen und  $\beta$ -Phellandren<sup>5)</sup>, Chlorogen- und Kaffeesäure<sup>6)</sup> sowie Flavanole<sup>7)</sup> nachgewiesen. Über das Vorkommen von Polyacetylenen liegen ebenfalls Angaben<sup>8)</sup> sowie Beobachtungen im hiesigen Laboratorium<sup>9)</sup> vor; letztere veranlaßten die erneute Untersuchung über das Vorkommen dieser ungesättigten Verbindungen in den unterirdischen Teilen von *Aegopodium podagraria* L. Es konnten dreizehn Polyacetylene aus Petroläther-Äther-Extrakten des Pflanzenmaterials isoliert werden. Elf von diesen Substanzen sind C<sub>17</sub>-Alkinole, in denen z. T. noch eine Carbonylgruppe bzw. eine acetylierte sek. OH-Gruppe vorliegt, mit gleichen oder ähnlichen chromophoren Systemen. Von zwei Polyacetylenen konnte eine Teilstruktur ermittelt werden (Tab. 1).

Die Verbindung 1 ließ sich durch Druck-Flüssigchromatographie in einigen Fraktionen der sc Auftrennung des Petroläther-Äther-Extraktes, die sich durch ähnliche UV-Absorptionsmaxima auszeichneten, neben einem weiteren Polyacetylen 2 sowie mehreren Begleitsubstanzen nachweisen. Durch präp. Schichtchromatographie konnten 1 und 2 isoliert werden. Aus dem UV-Spektrum von 1, dessen langwelligstes Absorptionsmaximum bei 256 nm liegt, wurden Bandenabstände von etwa 2000 cm<sup>-1</sup> ermittelt; diese Daten sind für einen Diin-Chromophor charakteristisch<sup>10)</sup>. Die IR-Bande bei 2255 cm<sup>-1</sup> ist einer disubstituierten Dreifachbindung zuzuordnen; die Banden bei 3605, 3450 und 1012 cm<sup>-1</sup> deuten auf eine sek. OH-Gruppe hin, die in

- 1 G. Madaus, Lehrbuch der biologischen Heilmittel, Bd. I, S. 413, Georg Thieme Verlag, Leipzig 1938; G. Hegi, Illustrierte Flora von Mitteleuropa, Bd. V/2, S. 1212, Carl Hansen Verlag, München 1939.
- 2 H. Schulz, Vorlesung über Wirkung und Anwendung der Deutschen Arzneipflanzen, 4. Aufl., S. 374, Karl Hary Verlag, Ulm 1938.
- 3 Homöopathisches Arzneibuch, 3. Aufl., S. 48, Stuttgart 1958.
- 4 F. V. Tserevitinov, A. V. Vasilev, A. A. Kolesnik und M. V. Shilyakov, Piscevaja Promyslemost, 1, 18 (1945) – (C. A. 40, 4450, 1946); H. Müller-Dietz, Arzneipflanzen in der Sowjetunion, S. 24, 1. Lieferung, Berlin 1960.
- 5 J. Korta, Acta Biol. Cracov. Ser. Bot. 8, 197, (1965).
- 6 A. Baerheim Svendsen, Zur Chemie norwegischer Umbelliferen (Diss.), S. 131, Oslo 1954.
- 7 L. Hörhammer, H. Wagner und H. Götz, Arch. Pharm. (Weinheim) 291, 44 (1958); R. K. Crowden, J. B. Harborne und V. E. Heywood, Phytochemistry 8, 1963 (1969); J. B. Harborne und C. A. Williams, Phytochemistry 11, 1741 (1972).
- 8 F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und K. M. Kleine, Chem. Ber. 94, 958 (1961); F. Bohlmann, Chem. Ber. 100, 3454 (1967).
- 9 K. E. Schulte und G. Rücker, Fortschr. Arzneimittelforsch. 14, 522 (1970).
- 10 J. B. Armitage, C. L. Cook, N. Entwistle, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952, 1998 und 2005.





Die Verbindung **5** entstand durch Boranat-Reduktion aus dem ungesättigten Aldehyd **17** (Rf-0,72). Letzterer unterscheidet sich in seinen spektroskopischen Daten allein durch die IR-Bande bei  $955\text{ cm}^{-1}$  vom Aldehyd **15**, die für das Vorliegen einer trans Doppelbindung spricht, und zwar dürfte diese Konfiguration nicht der zur Oxo-Gruppe in Konjugation stehenden Doppelbindung zukommen, da sonst diese IR-Bande bei höherer Wellenzahl auftreten müßte.

Verbindung **6** wurde in sehr geringer Menge durch Boranat-Reduktion des ungesättigten Aldehyds **18** (Rf 0,55) erhalten. **6** ist ein prim. Alkohol, dessen UV-Spektrum sich wesentlich von **4** und **5** unterscheidet. Das UV-Spektrum zeigt gegenüber dem Aldehyd eine hypsochrome Verschiebung von 34,5 nm, gegenüber dem Acetal von 13,5 nm; es muß in **18** eine zweite Carbonylgruppe vorliegen, die in Konjugation zu dem Chromophor steht. Danach läßt sich für **6** ein En-diin-en-Chromophor ableiten. Ob in der Pflanze **6** vorkommt oder ein Oxidationsprodukt, in dem eine der beiden OH-Gruppen als Carbonylgruppe vorliegt, konnte nicht entschieden werden.

Die UV-Maxima der Verbindung **7** sind denen des Falcarinons und Falcarinolons<sup>8)</sup> sehr ähnlich, so daß auch für **7** ein En-on-diin-Chromophor angenommen werden könnte. **7** zeigt aber gegenüber Falcarinolol, das die gleiche Mol.-Masse 258 aufweist, ein um 2,5 nm tiefer liegendes langwelligstes UV-Maximum und einen unterschiedlichen Verlauf der UV-Absorptionskurve. Auch das IR-Spektrum spricht dafür, daß **7** nicht mit dieser Verbindung identisch ist; die Banden für die Vinyl-Gruppe liegen nämlich bei  $930$  und  $975\text{ cm}^{-1}$ ; die endständige Doppelbindung steht somit nicht in Konjugation zu einer Carbonyl-Gruppe. Letzterer ist die Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen, deren Lage dafür spricht, daß die Carbonyl-Gruppe zwischen zwei ungesättigten Bindungen angeordnet ist. Danach dürfte **7** durch einen Diin-on-en-Chromophor charakterisiert sein, dessen Doppelbindung cis konfiguriert ist ( $650\text{ cm}^{-1}$ ). **7** enthält weiter eine sek. OH-Gruppe ( $3600, 3440, 1015\text{ cm}^{-1}$ ), die in Nachbarschaft zu einem ungesättigten System steht. Für den Chromophor spricht auch das NMR-Spektrum: das Multiplett bei  $\delta = 5,7\text{--}6,4$  ppm (2H) ist den Protonen einer Doppelbindung zuzuordnen, die nachbarständig zu einer Carbonyl-Gruppe angeordnet ist, während das Multiplett bei  $\delta = 5,1\text{--}5,6$  ppm (3) durch die Vinylgruppe verursacht ist. Durch  $\text{MnO}_2$ -Oxidation entsteht aus **7** das Oxidationsprodukt **19**, dessen langwelligstes UV-Maximum eine bathochrome Verschiebung von 12,5 nm gegenüber **7** aufweist und das in Gegenwart von Säuren mit Methanol zu dem Additionsprodukt **20** reagiert. **19** muß also eine Vinyl-oxo-Gruppierung enthalten, die in Konjugation zu dem Diin-on-en-Chromophor steht. Danach ist **19** mit Falcarindion<sup>8)</sup> identisch, wofür auch die Übereinstimmung der Spektren spricht. Das Heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-3-ol-8-on wurde bisher in der Natur noch nicht aufgefunden; es unterscheidet sich vom Falcarinolol durch die Lage der Carbonyl- bzw. OH-Gruppe.

Die Verbindung **8** unterscheidet sich in ihrem chromatographischen Verhalten von **9**; sie ließen sich so trennen. Beide Verbindungen besitzen die gleiche Mol.-Masse



Verbindung **10** zeigt ein UV-Spektrum, dessen Maxima und Kurvenverlauf auf den gleichen gekreuzt-konjugierten Chromophor wie bei **2** schließen lassen. Im IR-Spektrum findet sich diese Teilstruktur durch folgende Banden bestätigt: 980, 965, 1655, 2235 und 2145  $\text{cm}^{-1}$ ; darüber enthält das IR-Spektrum von **10** Banden für eine sek. OH-Gruppe (3605, 3420, 1020  $\text{cm}^{-1}$ ). Im NMR-Spektrum spricht das Multiplett bei  $\delta = 5,6$  ppm (2H;  $J = 10$  Hz) für eine zweite Doppelbindung, die cis konfiguriert ist. Die Integration der Signale im höheren Feld ( $\delta = 0,9$  bis 2,1 ppm) läßt auf einen Heptyl-Rest schließen. **10** addiert nucleophil Methanol; die Oxidation mit  $\text{MnO}_2$  führt zu einem En-on-diin-on-en-Chromophor (s. Verb. **7**). Diese Eigenschaften sprechen dafür, daß **10** mit Falcarinolon<sup>8)</sup> identisch ist.

Verbindung **11** ist durch UV- und IR-Spektren charakterisiert, die denen von **1** ähnlich sind. Das NMR-Spektrum von **11** unterscheidet sich von dem von **1** durch das Fehlen eines Signals bei  $\delta = 3,0$  ppm und durch das Auftreten des Singulettts bei  $\delta = 4,1$  ppm (2H). Letzteres Signal ließ sich nach Zugabe von Deuteriumoxid den Protonen von zwei OH-Gruppen zuordnen. Das Diacetat **25** von **11** besitzt eine Mol.-Masse von 344 (ms), aus der sich für **11** eine Mol.-Masse von 260 errechnen läßt. Die  $\text{MnO}_2$ -Oxidation des optisch aktiven **11** führt zu zwei Verbindungen, deren Mengenverhältnis sich durch die Einwirkungszeit des Oxidationsmittels ändert. Nach kürzeren Einwirkungszeiten (ca. 30 min) wird in größerer Menge eine Substanz erhalten, die sich mit dem Falcarinolon<sup>10)</sup> (s. Verb. **10**) als identisch erwies; nach längeren Einwirkungszeiten (ca. 90 min) entsteht eine Substanz, die mit Falcarindion identisch ist. **11** ist demnach das Falcarindiol<sup>12,20)</sup>.

Die sc Trennung der Verbindungen **12** und **13** gelang erst mit feinkörnigerem Kieselgel und bei leicht erhöhtem Druck ( $\text{N}_2$ , 1–2 atü). Die UV-Spektren unterscheiden sich nur geringfügig; ihre Auswertung läßt auf einen Diin-en-Chromophor schließen. Beide Verbindungen sind optisch aktiv; mit abnehmender Wellenlänge steigt der positive Drehwinkel an. Auch die IR-Spektren sind sehr ähnlich; es finden sich in beiden die Banden für eine Vinylgruppe, mittelständige Dreifachbindung und sek. OH-Gruppe. Allein bei **12** tritt bei 955  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ) eine Bande auf, die einer trans konfigurierten Doppelbindung zuzuordnen ist, während bei **13** eine Bande bei 720  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CS}_2$ ) mit einer cis-konfigurierten Doppelbindung in Einklang gebracht werden kann. Im NMR-Spektrum von **13** läßt das Singulett bei  $\delta = 3,5$  ppm (2H) nach Austausch mit Deuteriumoxid auf das Vorliegen von zwei OH-Gruppen schließen. Durch  $\text{MnO}_2$ -Oxidation von **12** wird das Alkindion **22** erhalten. **22** entsteht auch dann, wenn **13** mit  $\text{MnO}_2$  oxidiert wird; damit ist sichergestellt, daß auch **13** ein Alkindiol ist. Beide Oxidationsprodukte lagern leicht Methanol an zu **27**, **12** und **13** lassen sich acetylieren. Für die Diacetate **26** wurde eine Mol.-Masse von 344 ermittelt (ms); damit ergibt sich für **12** und **13** eine Mol.-Masse von 260. **12** und **13** sind cis/trans-Isomere des Heptadeca-1,8-dien-4,6-diin-3,10-diols.

20 R. K. Benley et al., J. Chem. Soc. C, 1969, 685.





NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0,9 (m, 3H; CH<sub>3</sub>), 1,3 (m; (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>), 2,0 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-C=), 5,3 (m, 2H; CH=CH), 3,0 (d, 2H, J = 5Hz; =C-CH<sub>2</sub>-C $\equiv$ ), 4,8 (d, 1H, J = 5 Hz; = C-CH(OH)-CH=); 2,7 (s, 1 H; OH), 5,4–6,1 (m, 3H; CH<sub>2</sub>=CH).

MS (15 eV)/ m/e = 244 (5,8 % M<sup>+</sup>), 159 (58,7 % M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)

Das in 10 ml CCl<sub>4</sub> enthaltene **1** (ca. 80 mg) wurde mit 50 mg aktiv. MnO<sub>2</sub> 15 Min. gerührt. Das filtrierte Reaktionsgemisch wurde mit PAe/Ae (70 + 30) dc getrennt. Die Zone mit Rf 0,87 enthielt **2**.

#### *Heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-3-on (2) (Falcarinon)*

DC: PAe/Ae (70 + 30), Rf 0,87

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 292,5, 276, 261,3 246 nm

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 2235 (C $\equiv$ C), 1650 (CO), 3020, 1620, 980, 965 (CH=CH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.

#### *1-Methoxyheptadec-3-en-4,6-diin-3-on (14)*

Die CCl<sub>4</sub>-Lösung von **2** wurde unter N<sub>2</sub> eingedampft, in 10 ml Methanol gelöst und mit 0,06 ml 5-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Ae-Phase wurde mit 5-proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, unter N<sub>2</sub> eingengt und dc getrennt.

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 282,5, 267, 253, 240, 227 nm.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 2235, 2170 (C $\equiv$ C), 1685 (CO), 1125 (CH<sub>3</sub>-O) cm<sup>-1</sup>.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5,5 (m, 2H, J = 6Hz; cis-CH=CH), 3,3 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-O).

#### *Verbindung 3*

SC: PAe/Ae (93 + 7). Nach dreimaliger präp. DC (PAe/Ae 3 : 2; CHCl<sub>3</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ließ sich **3** chromatographisch nicht weiter auftrennen. Eluat: 15 ml (Rf 0,51; PAe/Ae 2 : 3)

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 308,5, 291, 277, 233, 227 nm.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3610, 1015 (OH), 2225 (C $\equiv$ C), 3090, 3030, 983, 930, 950 (CH<sub>2</sub>=CH, trans-CH=CH) cm<sup>-1</sup>.

Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid: 5 ml CCl<sub>4</sub>-Lösung von **3** wurden unter N<sub>2</sub> eingedampft und in eine 2 ml Ampulle mit 1 ml Benzol überführt. Nach Zugabe von 30 mg frisch sublimiertem Maleinsäureanhydrid wurde die zugeschmolzene Ampulle bei 95° ( $\pm$  2°) 5 Std. erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 1 ml PAe gegeben und abfiltriert. Der Niederschlag wurde in Ae gelöst und wie das PAe-Filtrat dc getrennt (PAe/Ae 3 : 2); die Ausgangsverbindung **3** wurde zurückgewonnen (Rf 0,51). MnO<sub>2</sub>-Oxidation: 10 ml der CCl<sub>4</sub>-Lösung von **3** wurden mit aktiv. MnO<sub>2</sub> 10 min oxidiert. Das sehr instabile Oxidationsprodukt wurde dc gereinigt. UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 353, 333, 315, 296, 280, 259, 240, 228 nm. NaBH<sub>4</sub>-Reduktion: das in 10 ml Ae enthaltene Oxidationsprodukt von **3** wurde unter N<sub>2</sub> eingedampft, in 5 ml Dioxan/Wassergemisch (4 + 1) gelöst, mit 20 mg NaBH<sub>4</sub> versetzt und 30 Min. bei 37° gerührt. Nach Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und mit Ae mehrmals ausgeschüttelt. Die Ae-Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingengt und mit PAe/Ae (3 : 2) dc getrennt. Die Zone mit dem Rf 0,51 enthielt **3**. UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 309, 291,5, 276,5, 232, 227 nm.

#### *Trennung der Verbindungen 4, 5 und 6*

SC: PAe/Ae (92 + 8). Eluat: 1000 ml. Nach dc-Trennung (CHCl<sub>3</sub>, 4 x entwickelt) wurde nach Eindampfen der Ae-Lösung das Substanzgemisch in 15 ml CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 100 mg aktiv. MnO<sub>2</sub> 45 min gerührt. Das abfiltrierte Reaktionsgemisch wurde dc in 3 Zonen aufgetrennt (PAe/Ae 3 : 2): Rf 0,65, 0,72, 0,55.

**Heptadeca-2c,9c-dien-4,6-diin-1-al (15)**

15 war in der Zone mit Rf 0,65 enthalten.

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 314, 295, 280, 261, 229 nm.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3025, 680 (cis-CH=CH); 2230, 2140 (C≡C); 2730, 1685 (CHO) cm<sup>-1</sup>.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.9 (m, 3H; CH<sub>3</sub>); 1.3 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>); 2.1 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-C=); 3.1 (d, 2H, J = 5 Hz; ≡C-CH<sub>2</sub>-C=); 5.3–5.6 (m, 2H; CH=CH); 6.5 (m, 2H, CH=CH-C=O); 10.1 (d, 1H, J = 7.5 Hz; CHO). Acetalisierung von 15: 1 ml des in 100 ml Ae gelösten 15 wurde mit N<sub>2</sub> eingedampft und in 1 ml Methanol gelöst. Nach tropfenweiser Zugabe von 5 proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde die Reaktion UV-spektroskopisch verfolgt:  $\lambda_{\max}$  = 284, 268.8, 253.3, 240.4, 228.2 nm.

**Heptadeca-2c,9c-dien-4,6-diin-1-ol (4)**

Das in 90 ml Ae gelöste 15 wurde unter N<sub>2</sub> eingedampft und in einem Gemisch von Dioxan/Wasser (9 + 1) mit 50 mg NaBH<sub>4</sub> wie bei 14 reduziert und aufgearbeitet. 4 wurde mit PAe/Ae (3 : 2) dc getrennt: Rf 0,32.

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 283.5, 267, 252, 240, 228, 218 nm.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3625, 1020 (OH); 3025, 685 (cis-CH=CH) cm<sup>-1</sup>.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.9 (m, 3H; CH<sub>3</sub>); 1.3 [m, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]; 2.1 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-C=); 3.1 (d, 2H, J = 5 Hz; =C-CH<sub>2</sub>-C≡); 4,3 (dd, 2H, J = 6+ 1 Hz; O-CH<sub>2</sub>-C=); 1.4 (s, OH); 6,2 (m, 2H, J = 10 Hz; cis-CH=CH-C≡).

Acetylierung von 4: Die Ae-Lösung wurde unter N<sub>2</sub> eingedampft, mit 4 ml frisch dest. Acetanhydrid und 5 Tropfen trockenem Pyridin unter Lichtausschluß 4 Std. bei Raumtemp. acetyliert.

Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Ae ausgeschüttelt, die Ae-Ausschüttelung mit 5-proz.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser nacheinander neutral gewaschen. Nach Trocknen über

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Acetat 16 dc gereinigt: PAe/Ae 3 : 2 (Rf 0,62).

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 284, 267.6, 253.5, 240.4, 228 nm.

**Heptadeca-2c,9t-dien-4,6-diin-1-al (17)**

17 war in der Zone mit Rf 0,72 (PAe/Ae 2 : 3) enthalten.

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 312.5, 294, 279.4, (264), 227 nm.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 2730, 1688 (CHO); 2230, 2130 (C≡C); 955 (trans-CH=CH) cm<sup>-1</sup>; bei 960–1000 cm<sup>-1</sup> tritt keine weitere Bande auf.

Acetalisierung von 17: 5 ml des in 20 ml Ae gelösten 17 wurden eingedampft und wie bei 15 mit Methanol/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acetalisiert:  $\lambda_{\max}$  = 284, 267.6, 254, (240) nm. Die Boranat-Reduktion von 17 zu 5 wurde wie unter 15 durchgeführt:

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 283, 266.7, 252.5, 239.8 nm.

**Oxidationsprodukt 18**

18 war in der Zone mit Rf 0,55 (PAe/Ae 3 : 2) enthalten.

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 347.5, 323.5, 305, 279, 255.5, 246.6, 220.6 nm.

Die Acetalisierung von 18 wurde wie bei 15 durchgeführt:  $\lambda_{\max}$  = 334, 313, 292.5, (282.5), 275.5, 255.5, 246 nm. Die Boranat-Reduktion von 18 zu 6 wurde wie bei 15 durchgeführt.

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 313, 293, 276, 264 nm.

**Heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-3-ol-8-on (7)**

SC: PAe/Ae (90 + 10); Eluat: 660 ml. Nach mehrmaligen dc-Trennungen (PAe/Ae; CHCl<sub>3</sub>) wurde 7 rein erhalten; Eluat: 30 ml.

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 289.5, 273.5, 258.5, 245.5, 235 nm.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3600, 3440, 1015 (OH); 2235, 2145 (C≡C); 1650 (CO); 975, 930 (CH<sub>2</sub>=CH); 650 (cis-CH=CH) cm<sup>-1</sup>.

NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0,9 (m, 3H; CH<sub>3</sub>); 1,2 [m; (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]; 2,2 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-C=); 5,0 (m, 1H; O-CH); 5,1–5,6 (m, 3H; CH<sub>2</sub>=CH); 5,7–6,4 (m, 2H; CH=CH-CO).

7 lagerte in Gegenwart von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kein Methanol an. 10 ml der Ae-Lösung von 7 ließen sich mit MnO<sub>2</sub> oxidieren; UV-Spektrum des Oxidationsproduktes 19 (Ae): λ<sub>max</sub> 302, 284, 267, 253, 238 nm; IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 985, 965 (CH<sub>2</sub>=CH); 1650 (CO); 2140 (C≡C) cm<sup>-1</sup>. Methanol-Addition an 19; die CCl<sub>4</sub>-Lösung von 19 wurde unter N<sub>2</sub> eingedampft, in 5 ml Methanol gelöst und mit 0,06 ml 5-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Die Lösung wurde 15 min bei 65° erhitzt und wie bei 14 weiter aufgearbeitet. UV-Spektrum (Ae): λ<sub>max</sub> 298, 281, 265, 251, (244), 224 nm. Acetylierung von 7: 10 ml der Ae-Lösung von 7 wurden nach Abblasen des Ae (N<sub>2</sub>) wie unter 4 acetyliert.

UV-Spektrum (Ae): λ<sub>max</sub> 288, 272, 257,3, 246, (238) nm.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 1755, 1225 (OCOCH<sub>3</sub>); 2240, 2145 (C≡C); 1650 (CO) cm<sup>-1</sup>.

#### *10-Acetoxyheptadeca-1,8t-dien-4,6-diin-3-ol (8)*

SC: PAe/Ae (90 + 10); Eluat: 500 ml. Nach zweimaliger dc Trennung wurde 8 UV-spektroskopisch und dc (PAe/Ae 2 : 3; Rf 0,63) rein erhalten. Eluat: 20 ml.

UV-Spektrum (Ae): λ<sub>max</sub> 285, 269, 254,5, 241,5, 230, 315 nm.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3605, 3450, 1020 (OH); 2235, 2140 (C≡C); 1745, 1235 (OCOCH<sub>3</sub>); 3090, 3020, 1645, 932, 985 (CH<sub>2</sub>=CH); 952 (trans-CH=CH) cm<sup>-1</sup>.

NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0,9 (m, 3H; CH<sub>3</sub>); 1,3 [m; (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]; 1,6 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-C-O); 2,0 (s, 3H; OCOCH<sub>3</sub>).

#### *Verseifung und Oxidation von 8*

5 ml der Ae-Lösung von 8 (ca. 3 mg) wurden nach Eindampfen unter N<sub>2</sub> mit 2 ml 0,5 proz. methanol. KOH 15 min bei Raumtemp. verseift. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Ae ausgeschüttelt. Die vereinigten Ae-Phasen wurden mit Wasser neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und unter N<sub>2</sub> auf 5 ml eingeeengt. Das Verseifungsprodukt 21a wurde mit 20 mg aktiv. MnO<sub>2</sub> 15 min gerührt und dc gereinigt.

UV-Spektrum (Ae): λ<sub>max</sub> = 326,4, 306, 289, 263,5, 254 nm. Oxidation von Verbindung 8:

15 ml der Ae-Lösung wurden unter N<sub>2</sub> eingedampft, der Rückstand in 10 ml CCl<sub>4</sub> aufgenommen und mit 40 mg aktiv. MnO<sub>2</sub> 15 min unter Rühren oxidiert. Das Oxidationsprodukt 22a wurde mit PAe/Ae 3 : 2 getrennt (Rf 0,67); UV-Spektrum (Ae): λ<sub>max</sub> 319,5, 300, 284, 266,5, 251,5, 238 nm; IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 2220, 2130 (C≡C); 1650 (CO); 985, 965 (CH<sub>2</sub>=CH); 1750, 1230 (OCOCH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>.

#### *10-Acetoxyheptadeca-1,8c-dien-4,6-diin-3-ol (9)*

SC: PAe/Ae (88 + 12); Eluat: 1000 ml. Nach dreimaliger DC wurde 9 rein erhalten: Rf 0,70 (PAe/Ae 3 : 7).

UV-Spektrum (Ae): λ<sub>max</sub> 285,5, 269,2, 255, 242, 230, 215,7 nm; IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3605, 3460, 1015 (OH); 1745, 1230 (OCOCH<sub>3</sub>); 2230, 2140 (C≡C); 980, 930 (CH<sub>2</sub>=CH) cm<sup>-1</sup>; bei 955 cm<sup>-1</sup> tritt keine Bande auf.

Oxidation von 9 zu 24b: 20 ml der in 50 ml Ae gelösten 9 wurden mit 50 mg aktiv. MnO<sub>2</sub> 15 min gerührt. DC: PAe/Ae (3 : 2); Rf 0,26; Eluat von 24b: 10 ml;

UV-Spektrum (Ae): λ<sub>max</sub> = 320, 301, 284,5, 268,5, 251,5, 240,2 nm.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3040, 1615, 980, 968 (CH<sub>2</sub>=CH); 1652 (CO); 2218 (C≡C); 1750, 1230 (OCOCH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>.

Methanol-Addition an **23b**: nach Eindampfen des Lösungsmittels unter  $N_2$  wurde **23b** in 8 ml Methanol gelöst und wie bei **14** behandelt. UV-Spektrum von **24b** (Ae):  $\lambda_{\max} = 312.5, 294, 278.5, 266.5, 252, 236, 228.6$  nm.  
IR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 1120 ( $CH_3-O$ ); keine Bande bei 900–1000  $cm^{-1}$ .

#### Verseifung und Oxidation von 9

30 ml der Ae-Lösung von **9** wurden wie unter **8** verseift. Das Verseifungsprodukt **21b** wurde mit PAe/Ae (6 + 4) dc gereinigt; Rf 0,26; UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  praktisch identisch mit denen von **9**; IR-Spektrum ( $CCl_4$ ): keine Acetat-Banden. Durch Einwirkung von  $MnO_2$  entstand **22b**; UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max} = 326, 306, 288, 263.5, 254$  nm.

#### Heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-3-on-8-ol (10) Falcarinolon)

SC: PAe/Ae (86 + 14); Eluat: 1500 ml. **10** konnte nach mehrmaliger dc Trennung rein erhalten werden; Rf 0,30 (PAe/Ae 7 : 3).

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max} = 292, 275.5, 260.5, 245$  nm.

IR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 3605, 3420, 1020 (OH); 2235, 2145 ( $C\equiv C$ ); 1655 (CO); 3100, 3030, 1615, 980, 965 ( $CH_2=CH$ )  $cm^{-1}$ .

NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,9 (m, 3H;  $CH_3$ ); 1,3 [m, 10H; ( $CH_2$ )<sub>5</sub>]; 2,1 (m, 2H;  $CH_2-C=$ ); 6,3–6,6 (m, 3H;  $CH_2=CH-C=O$ ); 5,6 (m, 2H, J = 10 Hz; cis- $CH=CH$ ).

**10** addierte Methanol in Gegenwart von  $H_2SO_4$ ; UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max} = 284, 268, 254, 240.6$  (229) nm; IR-Spektrum: keine Banden bei 900–1000  $cm^{-1}$ .

**10** ließ sich in  $CCl_4$  mit  $MnO_2$  oxidieren:

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max} = 304.5, 286.5, 270.5, (256), 242$  nm.

IR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 2135 ( $C\equiv C$ ); 1655 (CO); 3030, 1610, 980, 965 ( $CH_2=CH$ )  $cm^{-1}$ .

#### Heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-3,8-diol (11) (Falcarindiol)

SC: PAe/Ae (75 + 25); Eluat: 2500 ml. **11** konnte nach wiederholter SC und DC rein erhalten werden.

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max} 258.5, 244.6, 232.3$  nm.

IR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 3615, 3380, 1020 (OH); 3100, 3040, 990, 940 ( $CH_2=CH$ ); 2265, 2160 ( $C\equiv C$ )  $cm^{-1}$ ; keine Bande bei 955  $cm^{-1}$ .

NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,9 (m, 3H;  $CH_3$ ); 1,3 [m; ( $CH_2$ )<sub>n</sub>]; 2,1 (m, 2H;  $CH_2-C=$ ); 4,1 (s, 2 OH). **11** (ca 50 mg) wurde in 50 ml  $CCl_4$  aufgenommen.

#### Oxidation von 11

30 ml der  $CCl_4$ -Lösung von **11** wurden zuerst 30 Min. bei Raumtemp. mit 100 mg aktiv.  $MnO_2$  oxidiert. Als Hauptoxidationsprodukt ließ sich **10** mit PAe/Ae (7 : 3; Rf 0,30) abtrennen. UV-Spektrum ( $CCl_4$ ): identisch mit dem von **10**. Durch erneute  $MnO_2$ -Oxidation von **11** während 90 Min. und anschließende DC wurde **19** mit dem Rf 0,60 in größerer Menge erhalten; UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max} = 304, 286.5, 270, 255.5$  nm.

#### Acetylierung von 11

20 ml der  $CCl_4$ -Lösung von **11** wurden unter  $N_2$  eingedampft, in 10 ml  $(CH_3CO)_2O$  gelöst und mit 10 Tropfen Pyridin versetzt und wie unter **4** acetyliert und aufgearbeitet. UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max} = 260, 246, 233$  nm. IR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 1745, 1220 ( $OCOCH_3$ )  $cm^{-1}$ ; NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ):  $\delta$  (ppm) = 2,0 (2 s, 6H; 2  $OCOCH_3$ ).

*Trennung der Verbindungen 12 und 13*

SC: PAe/Ae (3 + 1); Eluat: 2000 ml. Nach erneuten SC ließen sich **12** und **13** nicht trennen; erst durch wiederholte sc Trennungen mit Mercksorb<sup>®</sup> SI (30  $\mu$ m) unter leicht erhöhtem Druck (1 bis 2 atü, N<sub>2</sub>) erfolgte eine Auftrennung:

*Heptadeca-1,8t-dien-4,6-diin-3,10-diol (12)*

SC: PAe/Ae (80 + 20) 1 atü (N<sub>2</sub>); Eluat: 145 ml.

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 284.6, 268.5, 254, 241, 229, 215.5 nm.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3610, 3400, 1020 (OH); 985, 935 (CH<sub>2</sub>=CH); 955 (trans-CH=CH); 2240, 2150 (C $\equiv$ C) cm<sup>-1</sup>.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3,5 (s, 2 H, 2 OH).

**12** ließ sich mit aktiv. MnO<sub>2</sub> oxidieren; UV-Spektrum (Ae) von **20**:  $\lambda_{\max}$  = 326.2, 305, 286.5, (263.5), 255, (244.6), 220.5 nm. Das Oxidationsprodukt **20** lagerte in Gegenwart von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leicht Methanol an; UV-Spektrum (Ae) von **27**:  $\lambda_{\max}$  = 321, 302, 285.5, 268, (249), 241, 229 nm. Mit (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O/Pyridin wurde **12** zum Diacetat wie unter **4** verestert. UV-Spektrum (Ae) von **27**:  $\lambda_{\max}$  identisch mit denen von **12**; IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 1750, 1225 (OCOCH); keine OH-Banden.

*Heptadeca-1,8c-dien-4,6-diin-3,10-diol (13)*

SC: PAe/Ae (80 + 20), 1 atü (N<sub>2</sub>); Eluat: 335 ml.

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 284.8, 268.6, 254.2, 2414, (230.2), 215.6 nm. IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3610, 3380, 1017 (OH), 2230, 2140 (C $\equiv$ C); 985, 930 (CH<sub>2</sub>=CH) cm<sup>-1</sup>; keine Bande bei 955 cm<sup>-1</sup>; in CS<sub>2</sub>: 720 (cis-CH=CH) cm<sup>-1</sup>. **13** wurde wie unter **12** oxidiert;

UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  = 325.5, 304.5, 286, (266), 1258; 235.5 nm; IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 985, 970 (CH<sub>2</sub>=CH); 1652 (CO); 2210, 2140 (C $\equiv$ C). **13** wurde wie bei **12** mit Acetanhydrid/-Pyridin acetyliert, UV-Spektrum (Ae):  $\lambda_{\max}$  identisch mit **13**.