

13-Acetoxy-heptadecadien-(8,10)-ol-(1), Octadien-(3,5)-ol-(1)-Isomere und verwandte Verbindungen¹

Von

R. Riemschneider, G. Kasang und C. Böhme

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin²

(Eingegangen am 5. Mai 1965)

Es werden die *cis,cis*- und *trans,trans*-Isomeren der primären Alkohole Octadien-(3,5)-ol-(1) (I), 15-Acetoxy-nonadeca-dien-(10,12)-ol-(1) (IV), 17-Acetoxy-heneikosa-dien-(10,12)-ol-(1) (V), 12-Acetoxy-pentadeca-dien-(8,10)-ol-(1) (VII) und 13-Acetoxy-heptadeca-dien-(8,10)-ol-(1) (VI) synthetisiert und zusammen mit einigen Zwischenprodukten und Analogen unter Verwendung des Seidenspinners (*Bombyx mori* L.) und des Schwammspinners (*Lymantria dispar* L.) auf Attraktivität getestet. Die *L. E.*-Werte der synthetisierten „*cis,cis*-VI-Präparate“ liegen in der Größenordnung von 10^{-9} µg/ml.

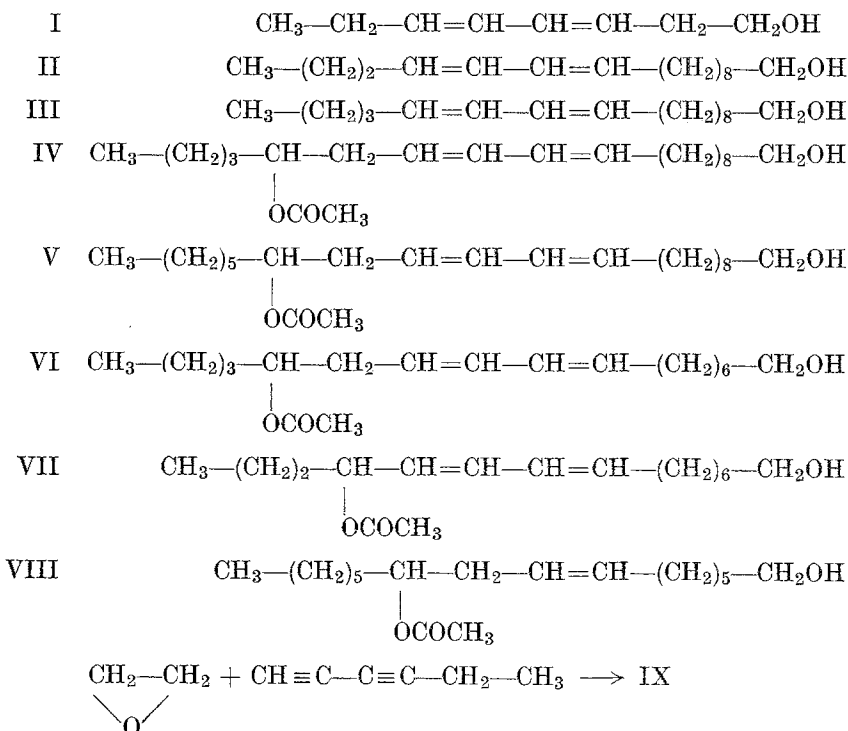
The *cis, cis*- and *trans, trans*-isomere of the primary alcohols octadien-(3,5)-ol-(1) (I), 15-acetoxy-nonadecadien-(10,12)-ol-(1) (IV), 17-acetoxy-heneicosadien-(10,12)-ol-(1) (V), 12-acetoxypentadecadien-(8,10)-ol-(1) (VII) and 13-acetoxy-heptadecadien-(8,10)-ol-(1) (VI) have been synthesized and tested for effectiveness as attractant together with several intermediates and analogues using the Silk Moth (*Bombyx mori* L.) and the Gipsy Moth (*Lymantria dispar* L.) The values of the attractant units of the „*cis, cis*-VI-compounds“ synthesized are of the order 10^{-9} µg/ml.

Die genannten Stereoisomeren von I stellen kurzkettinge Analoge zu den früher untersuchten langkettigen Alkoholen Hexa- und Heptadecadien-

¹ 4. Mitt. der Reihe „Synthese und Wirksamkeit von Sexualduftstoff-Analogen“; 3. Mitt.: R. Riemschneider, A. Kühnl und K. Brockmeyer, unveröffentlichte Versuche; 2. Mitt.: R. Riemschneider und G. Kasang, Z. Naturforsch. **18 b**, 646 (1963); 1. Mitt.: R. Riemschneider, Vortrag vom 1. 9. 1962 in S. Paolo.

² Anschrift für den Schriftwechsel: Prof. Dr. R. Riemschneider, 1 Berlin 19, Bolivarallee 8.

(10, 12)-ol-(1) (II³ und III¹) dar. IV bis VII vereinigen Strukturmerkmale von Gyptol (VIII)⁴ und II bzw. III in sich; sie gestatten auch, den Einfluß der sekundären Alkohol- bzw. Acetoxygruppe in α - oder β -Stellung zum konjugierten System zu studieren (VII mit IV bis VI). Mit der Synthese von V (C₂₁-Kette) wird die Wirksamkeit von IV-Homologen (IV = C₁₉-Kette) erfaßt.



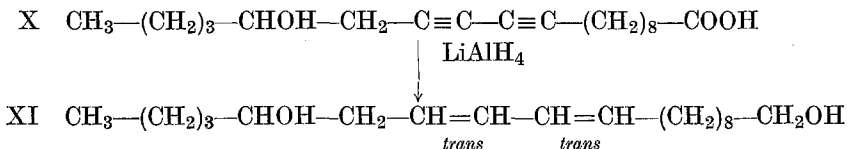
Als Ausgangsverbindung für die Synthese der Isomeren *cis,cis*- und *trans,trans*-I verwendeten wir Octadiin-(3,5)-ol-(1) (IX), das aus Hexadiin-(1,3) und Äthylenoxid synthetisiert wurde. Kochen von IX mit LiAlH₄ in Äther führte zu *trans,trans*-I, Hydrierung von IX unter Verwendung von Lindlar-Katalysator zu *cis,cis*-I. Sowohl aus IX als auch aus den I-Isomeren wurde bei der Hydrierung in Gegenwart von PtO₂ unter Aufnahme der berechneten H₂-Menge n-Octanol erhalten.

³ A. Butenandt und E. Hecker, Angew. Chem. **73**, 349 (1961). Weitere Literatur vgl. 2. Mitt.¹ — E. Truscheit und K. Eiter, Ann. Chem. **658**, 65 (1962).

⁴ M. Jacobson und M. Beroza, Science [New York] **140**, 1367 (1963); U.S. Pat. 3050551 vom 21. 8. 1962.

Die geeignete Ausgangsstufe zur Synthese der IV-Isomeren stellte die 15-Hydroxy-nonadecadiin-(10, 12)-säure-(1) (X) dar, zugänglich aus 1-Brom-octin-(1)-ol-(4) und Undecin-(10)-säure-(1) nach der Kupplung von *Chodkiewicz*⁵.

Bei der Reduktion von X mit LiAlH_4 werden *trans,trans*-Doppelbindungen und Alkoholgruppe zugleich erhalten. Das Diol XI wurde zur

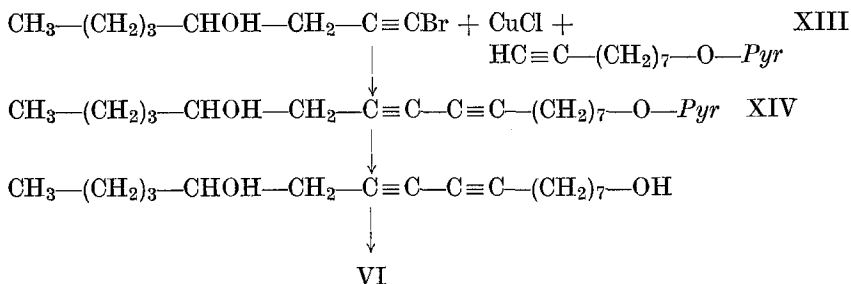


1,15-Diacetoxy-Verbindung XII acetyliert und diese partiell zu *trans,trans*-IV verseift (die sekundäre Acetoxy-Gruppe erwies sich als sehr stabil gegenüber alkohol. KOH)⁶.

Zur Synthese von *cis,cis*-IV wurde X mit *Lindlar*-Katalysator selektiv zur 15-Hydroxy-nonadecadien-(10-*cis*, 12-*cis*)-säure-(1) hydriert und letztere mit LiAlH_4 zu *cis,cis*-XI umgesetzt, Acetylierung und partielle Verseifung dann wie bei der Synthese des *trans,trans*-Isomeren.

Die Synthese der V-Isomeren gestaltete sich analog, indem 1-Brom-decin-(1)-ol-(4) statt 1-Brom-octin-(1)-ol-(4) mit Undecin-(10)-säure-(1) zur Herstellung der X-homologen Ausgangssäure gekuppelt wurden.

Zur Darstellung von *trans,trans*- und *cis,cis*-VI wurden 3 Wege beschrieben: Im Falle der Synthese aus $\text{C}_9 + \text{C}_8$ diente als C_8 -Komponente das bereits erwähnte 1-Brom-octin-(1)-ol-(4), als C_9 -Komponente das 1,2'-Tetrahydropyranpyranyloxynonin-(8) (XIII).



Durch Kupplung nach *Chodkiewicz* synthetisiertes XIV wurde mit H_2SO_4 zu Heptadecadiin-(8,10)-diol-(1,13) (XV) hydrolysiert und nach Hydrierung zum *cis,cis*- bzw. *trans,trans*-Diol zweifach acetyliert und partiell zu den VI-Isomeren verseift.

⁵ W. *Chodkiewicz*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **241**, 1056 (1955); Ann. Chimie [5] **2**, 819 (1957).

⁶ Vgl. M. *Jacobson* und W. A. *Jones*, J. org. Chem. **27**, 2523 (1962).

Tabelle 1. Ergebnisse einiger Testversuche*

	L. E. (in µg/ml)	
	<i>B. mori</i> **	<i>L. dispar</i>
Octadecen-(9- <i>cis</i>)-ol-(1)	---	---
Heptadecadien-(10- <i>trans</i> ,12- <i>trans</i>)-ol-(1)***	10	---
Heptadecadien-(10- <i>cis</i> ,12- <i>cis</i>)-ol-(1)***	1	---
Octadecadien-(9- <i>cis</i> ,12- <i>cis</i>)-ol-(1)	---	---
Octadecatrien-(9- <i>cis</i> ,12- <i>cis</i> ,15- <i>cis</i>)-ol-(1)	---	---
Octadecatrien-(9- <i>cis</i> ,11- <i>trans</i> ,13- <i>cis</i>)-ol-(1)	---	---
Octadecen-(9- <i>cis</i>)-diol-(1,12)	---	---
Pentadecadien-(8- <i>cis</i> ,10- <i>cis</i>)-diol-(1,12)	1	---
Pentadecadien-(8- <i>trans</i> ,10- <i>trans</i>)-diol-(1,12)	---	---
Heptadecadien-(8- <i>cis</i> ,10- <i>cis</i>)-diol-(1,13)	---	---
Heptadecadien-(8- <i>trans</i> ,10- <i>trans</i>)-diol-(1,13)	---	---
Nonadecadien-(10- <i>cis</i> ,12- <i>cis</i>)-diol-(1,15)	---	---
Nonadecadien-(10- <i>trans</i> ,12- <i>trans</i>)-diol-(1,15)	---	---
1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8- <i>cis</i> ,10- <i>cis</i>)****	100	---
1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8- <i>trans</i> ,10- <i>trans</i>)	---	---
1,13-Diacetoxy-heptadecadien-(8- <i>cis</i> ,10- <i>cis</i>)	---	---
1,13-Diacetoxy-heptadecadien-(8- <i>trans</i> ,10- <i>trans</i>)	---	---
1,15-Diacetoxy-nonadecadien-(10- <i>cis</i> ,12- <i>cis</i>)	---	---
1,15-Diacetoxy-nonadecadien-(10- <i>trans</i> ,12- <i>trans</i>)	---	---
12-Acetoxy-pentadecen-(8/10- <i>cis</i>)-ol-(1)****	10	10—10 ⁻³
13-Acetoxy-heptadecen-(8/10- <i>cis</i>)-ol-(1)	---	10 ⁻³
12-Acetoxy-pentadecadien-(8- <i>cis</i> ,10- <i>cis</i>)-ol-(1)****	1	10—10 ⁻³
12-Acetoxy-pentadecadien-(8- <i>trans</i> ,10- <i>trans</i>)-ol-(1)	---	---
„13-Acetoxy-heptadecadien-(8- <i>cis</i> ,10- <i>cis</i>)-ol-(1)“*****	---	10 ⁻⁹
13-Acetoxy-heptadecadien-(8- <i>trans</i> ,10- <i>trans</i>)-ol-(1)	---	---
15-Acetoxy-nonadecadien-(10- <i>trans</i> ,12- <i>trans</i>)-ol-(1)	---	---
1,12-Diformoxy-octadecen-(9- <i>cis</i>)	---	---
1,12-Diacetoxy-octadecen-(9- <i>cis</i>)	---	---
1,12-Dipropoxy-octadecen-(9- <i>cis</i>)	---	---
1,12-Dibutoxy-octadecen-(9- <i>cis</i>)	---	---
1,12-Diisobutoxy-octadecen-(9- <i>cis</i>)	---	---
12-Formoxy-octadecen-(9- <i>cis</i>)-ol-(1)	---	---
12-Acetoxy-octadecen-(9- <i>cis</i>)-ol-(1)	---	10 ⁻³
12-Propoxy-octadecen-(9- <i>cis</i>)-ol-(1)	---	---
12-Butoxy-octadecen-(9- <i>cis</i>)-ol-(1)	---	---
12-Isobutoxy-octadecen-(9- <i>cis</i>)-ol-(1)	---	---

* Die Tests an *Euproctis chrysorrhoea* L., *Orgyia antiqua* L., *Notodonta dromedarius* L., *Phoesia tremula* Cl., *Lasiocampa trifolii* Esp., *Drapanu binaria* Hufn. und *Anthereae pernyi* waren negativ.

** — bedeutet: 10²µg/ml unwirksam.

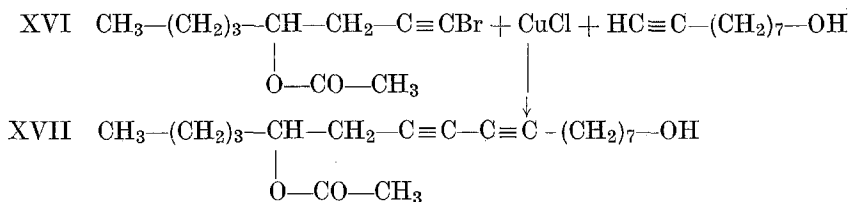
*** Diese Verbindungen sind bereits 1960 synthetisiert und getestet worden.¹

**** Die Wirksamkeit dieser Verbindungen ist vermutlich auf Pentadecadien-(8-*cis*,10-*cis*)-ol-(1) zurückzuführen.

***** Vgl. auch Exper. Teil, S. 1777

Mit Hilfe des anderen hier ebenfalls beschriebenen Syntheseweges (C₉ + C₈) kann man unter Umgehung des Diols und Diacetats direkt zu *cis,cis*-VI gelangen. Als C₉-Komponente wurde zunächst aus XIII durch saure Hydrolyse das Nonin-(8)-ol-(1) gewonnen. Die C₈-Komponente, das

1-Brom-4-acetoxy-octin-(1) (XVI), konnte in guter Ausbeute aus 1-Brom-octin-(1)-ol-(4) mit Acetylchlorid erhalten werden (bester Weg). Nonin-(8)-ol-(1) und XVI wurden nach *Chodkiewicz* miteinander zu 13-Acetoxy-heptadecadiin-(8,10)-ol-(1) (XVII) gekuppelt und letzteres



mit *Lindlar*-Katalysator zu *cis,cis*-VI hydriert.

Die Darstellung der *cis,cis*- und *trans,trans*-Isomeren von VII gestaltete sich ähnlich wie die von IV, V und VI. Die Konstitution aller genannten Verbindungen wurde IR- und UV-spektroskopisch gestützt.

Die synthetisierten Dien-diole und ihre Acetylderivate haben wir — in Fortsetzung unserer früheren Versuche¹ — nach der Methode von *Schneider* und *Boeckh*⁷ an Männchen von *Lymantria dispar* L. und nach der Methode von *Butenandt*⁸ an Männchen von *Bombyx mori* L. auf ihre Attraktivität geprüft.

Einige der Testresultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Als sehr wirksam gegenüber *Lymantria dispar* erwiesen sich die von uns synthetisierten „*cis,cis*-VI-Präparate“, deren mittlere L. E. bei 10^{-9} µg/ml liegen.

Gegenüber den Männchen von *Bombyx mori* erwiesen sich außer den bereits 1960 getesteten Verbindungen¹ noch als wirksam: Pentadecadien-(8-*cis*, 10-*cis*)-diol-(1,12) (XXIX): 1 µg/ml, das 12-Acetoxy-derivat: 1 µg/ml, das 1,12-Diacetoxy-derivat: 100 µg/ml und einige andere (Tab. 1). — Auf das *cis,cis*-Isomere vom Octadien-(3,5)-ol-(1) (*cis,cis*-I) reagierten die Weibchen von *Bombyx mori* positiv. — Die gegenüber *Bombyx mori* beobachteten Wirksamkeiten sind gering, verglichen mit den Attraktivitäten, die einige der oben genannten Verbindungen auf *Lymantria dispar* zeigen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung dieser Untersuchungen bestens gedankt.

Experimenteller Teil⁸

Octadien-(3,5)-ol-(1)-Isomere (*cis,cis*-I und *trans,trans*-I)

Hexadiin-(1,3). In einen gut isolierten Rührkolben, in dem sich 1 l fl. NH₃ und etwas Fe(NO₃)₃ befinden, werden unter Feuchtigkeitsausschluß

⁷ D. Schneider und J. Boeckh, Z. vergl. Physiolog. **45**, 405 (1962).

⁸ Vgl. auch C. Böhme, Diplomarbeit Berlin 1961; G. Kasang, Dissertat. Berlin 1965; A. Kühnl, Test-Protokolle 1963.

nach und nach 34,5 g Na in kleinen Stücken eingetragen. Die NaNH_2 -Lösung wird mit Trockeneis—Aceton auf -70° gekühlt und tropfenweise mit 61,5 g 1,4-Dichlor-butin-(2) vom Sdp.₁₆ $65-66^\circ$ [n_D^{20} : 1,5053] versetzt. Zu dem gebildeten Diacetylen-Na werden im Laufe einer halben Stde. 75 g Äthyljodid in 75 ml absol. Äther getropft und das Reaktionsgemisch noch 4 Stdn. gerührt. Nachdem über Nacht NH_3 verdunstet ist, wird der Rückstand mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die Ätherlösung mit verd. HCl, Wasser, NaHCO_3 -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

Octadiin-(3,5)-ol-(1) (IX) a) Aus 13,5 g Mg und 80 g Äthylbromid in absol. Äther wird die Grignardlösung bereitet, zu der unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren die oben beschriebene Hexadiin-Ätherlösung langsam getropft wird (heftige Äthan-Entwicklung). Nach Stehen über Nacht wird das braune Gemisch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit Eis—NaCl gekühlt und unter intensivem Rühren langsam mit einer Lösung von 71 g Äthylenoxid in 70 ml absol. Äther versetzt. Am nächsten Tag wird die Mischung 5 Stdn. am Rückfluß gekocht, wobei sie so viskos wird, daß weiteres Rühren unmöglich ist. Mit gesätt. NH_4Cl -Lösung wird zersetzt, die Äther-Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Aufarbeitung wie unter b); Ausb. 10 g IX.

b) Eine nach der oben angegebenen Vorschrift hergestellte Lösung von Hexadiin in fl. NH_3 wird portionsweise mit einer Lösung von NaNH_2 in fl. NH_3 [aus 11,5 g Na und 300 ml NH_3 in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] versetzt. Nach 1stdg. Rühren werden 41 g Äthylenoxid in 50 ml absol. Äther auf einmal zugegeben; die Lösung wird noch 24 Stdn. bei ungefähr -35° gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch durch portionsweise Zugabe von 35 g NH_4Cl zersetzt. Über Nacht verdunstet NH_3 , der Rückstand wird mit Wasser und Äther aufgenommen. Die abgetrennte Äther-Schicht wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach der Entfernung des Äthers wird der Rückstand über eine kleine Kolonne destilliert. Nach einem sehr großen Vorlauf vom Sdp.₁₆ $42-80^\circ$ erhält man 11,4 IX v. Sdp.₂ $86-89^\circ$ [n_D^{20} : 1,5204] als farbloses Öl von charakteristischem Geruch, das nicht sehr beständig ist und sich schon nach kurzem Stehen unter N_2 im Eisschrank gelb und dann braun färbt.

α -Naphthylurethan: 1,22 g IX und 3,38 g α -Naphthyl-isocyanat werden ohne Lösungsmittel 24 Stdn. bei $30-35^\circ$ stehengelassen. Mit Petroläther wird überschüssiges Isocyanat entfernt und der Rückstand mit warmem Benzol aufgenommen. Durch Spuren von Feuchtigkeit entstandener Harnstoff geht dabei nicht in Lösung und wird abfiltriert. Aus dem eingengten Filtrat wird das Urethan mit Petroläther ausgefällt. Mehrmaliges Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol ergibt kleine weiße Nadeln vom Schmp. $109,5-111^\circ$, die ihre Farbe auch nach mehreren Monaten nicht ändern.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Ber. N 4,81. Gef. N 5,10.

3,5-Dinitro-benzooat: Zu einer Suspension von 4,6 g 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in absol. Benzol werden 1,22 g IX und 5 ml Pyridin zugegeben. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen, mit Äther verdünnt und die organische Phase mit verd. HCl, Wasser, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mehrmals aus warmem Ligroin umkristallisiert. Man erhält glänzende, gelbliche Blättchen, Schmp. $74-75,5^\circ$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 56,96, H 3,82. Gef. C 56,80, H 4,01.

trans,trans-Octadien-(3,5)-ol-(1) (trans,trans-I) 4,88 g IX werden in 150 ml absol. Äther mit 2,5 g pulveris. LiAlH_4 10 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß gekocht. Das überschüssige Hydrid wird vorsichtig mit eiskalter, verd. H_2SO_4 zersetzt und die Äther-Schicht mit Wasser, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet.

Über eine kleine Kolonne gehen 3,9 g *trans,trans-I* als farbloses Öl von intensivem, aber nicht unangenehmem Geruch über, der sich deutlich von dem des Diinols unterscheidet: Sdp.₄ 68—72°; n_D^{23} : 1,4733.

Das Dienol ist beständiger als die entsprechende Acetylen-Verbindung, es färbt sich aber nach einiger Zeit ebenfalls braun und nimmt einen unangenehm ranzigen Geruch an.

α -Naphthylurethan: 2,52 g *trans,trans-I* werden mit 3,38 g α -Naphthylisocyanat 24 Stdn. bei Raumtemp. umgesetzt. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol: weiße Nadeln, Schmp. 100°. Der Mischschmelzpunkt mit dem α -Naphthylurethan von IX liegt bei 90°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Ber. N 4,74. Gef. N 5,02.

3,5-Dinitro-benzoat: Eine Suspension von 4,6 g 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in absol. Benzol wird mit 1,26 g *trans,trans-I* und 5 ml Pyridin versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird mehrmals aus Petroläther umkristallisiert. Der fast farblose Ester schmilzt bei 54—55°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. N 8,75. Gef. N 8,90.

cis,cis-Octadien-(3,5)-ol-(1) (cis,cis-I) 4,88 g IX werden in 75 ml Methanol und 1 ml Chinolin gelöst; die Lösung wird einige Zeit mit wenig Lindlar-Katalysator geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird mit 1 g frischem Katalysator versetzt und bei Raumtemp. unter normalem Druck mit H_2 geschüttelt. Nach anfänglichem Zögern erfolgt die H_2 -Aufnahme sehr rasch, bleibt aber nach Aufnahme von 1885 ml (ber. 1785 ml) stehen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird eingedampft und in Äther aufgenommen. Zur Entfernung des Chinolins wird die Äther-Lösung mit wenig verd. HCl geschüttelt, mit Wasser und NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen und getrocknet. Der Ätherrückstand wird über eine kleine Kolonne destilliert: 4,3 g *cis,cis-I* vom Sdp.₃ 60—64°, n_D^{21} : 1,4600.

1-Octanol: 500 mg *cis,cis-I* in 20 ml Eisessig nehmen in Gegenwart von PtO_2 bei Raumtemp. unter normalem Druck 176 ml H_2 (ber. 178 ml) auf. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die Äther-Lösung mit NaHCO_3 -Lösung entsäuert und mit CaCl_2 getrocknet. Der Ätherrückstand wird mit 1 g Phenylisocyanat versetzt. Nach 24stdg. Stehen bei Raumtemp. wird das Urethan isoliert: Schmp. 73—74°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Phenylurethan des 1-Octanols, das aus IX hergestellt wurde, liegt bei 73°. (2,44 g IX nehmen bei der Hydrierung 1740 ml H_2 auf [ber. 1790 ml]).

15-Acetoxy-nonadecadien-(10,12)-ol-(1)-Isomere (cis,cis-IV, trans,trans-IV)

1-Brom-octin-(1)-ol-(4). Eine Lösung von 6,3 g Octin-(1)-ol-(4) [Sdp.₁₆ 80—85°; n_D^{20} : 1,4488] in 10 ml Äther wird mit einer Hypobromitlösung aus 12,5 ml 10n-NaOH, 25 g Eis und 2,75 ml Brom 70 Min. geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion ist die Suspension fast entfärbt; sie wird mit Äther extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man bei 0,5 mm zwischen 79 und 80° 6,2 g vom n_D^{22} : 1,4892.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrO}$. Ber. C 46,84, H 6,39, Br 38,96. Gef. C 47,21, H 6,45, Br 38,75

IR-Spektrum: 3370 (—OH), 1125 (—CHOH—),
2210 (—C≡C—), — (—C≡CH) cm^{-1}

15-Hydroxy-nonadecadien-(10,12)-säure-(1) (X). Zu einer Lösung von 3,6 g Undecin-(10)-säure-(1) vom Schmp. 42° und 0,8 g NaOH in wäbr. Methanol werden 4 ml 50proz. wäbr. Äthylamin, 50 mg CuCl, 300 mg $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und 5 ml Methanol hinzugefügt und zu dieser Suspension unter Rühren im Verlauf von 10 Min. unter N_2 eine Lösung von 4,1 g 1-Bromoctin-(1)-ol-(4) (Sdp._{0,5} $79-80^\circ$) und 3 ml Dimethylformamid (DMF) getropft. Nach kurzen Aufschäumen (Farbumschlag von grün nach blau) steigt die Temp. der Lösung an. Bei 30° wird noch 30 Min. gerührt, mit verd. HCl versetzt, mit Äther extrahiert, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen und darauf mit Alkali ausgezogen. Das beim Ansäuern der Lösung ausgefallene Produkt wird in Äther aufgenommen. Das nach dem Waschen, Trocknen und Abdampfen des Äthers im Vak. resultierende Öl wird durch fraktionierte Destillation bei $120-140^\circ/0,07$ mm weitgehend vom Ausgangsprodukt befreit (Vorlauf 0,9 g): X destilliert bei $200-210^\circ/0,1$ mm; n_D^{21} : 1,4985. Ausb. 3,6 g.

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Ber. C 74,46, H 9,87. Gef. C 74,83, H 10,04.

IR-Spektrum: 3250 (—OH), 1120 (—CHOH—), 2220 (—C≡C—),
725 (— CH_2) _{$n \geq 4$}), 1700 (—C=O),
1020 (—C—O—), — (—C≡CH) cm^{-1}

Nonadecadien-(10-trans,12-trans)-diol-(1,15) (trans,trans-XI)

Eine Suspension von 0,2 g LiAlH_4 in 30 ml absol. Äther wird unter Rückfluß tropfenweise mit einer Lösung von 3,5 g X in 5 ml Äther versetzt. Es entsteht ein fester Brei, der durch kräftiges Rühren allmählich dünnflüssiger wird. Man erwärmt zum Sieden und kocht unter Rühren 8 Stdn. Danach wird mit wenig Wasser zersetzt und mit verd. H_2SO_4 gewaschen. Die äther. Lösung wäscht man mit viel verd. KOH und wieder mit Wasser. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 dampft man im Vak. den Äther ab und erhält aus dem viskosen Rückstand bei $178-179^\circ/0,05$ mm 2,1 g *trans,trans-XI* [n_D^{19} : 1,4986] als farbloses Öl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Ber. C 76,97, H 12,24. Gef. C 77,22, H 11,79.

IR-Spektrum: 3300 (—OH), 1125 (—CHOH—), 1050 (— CH_2OH)
955 (—CH=CH-*trans,trans*), 720 (—(CH_2) _{$n \geq 4$}) cm^{-1}

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 227,9 \text{ m}\mu$

1,15-Diacetoxy-nonadecadien-(10-trans,12-trans) (XII). Eine Lösung von 1,9 g *trans,trans-XI* in 3 ml Pyridin und 15 ml absol. Benzol wird unter Eiskühlung tropfenweise mit 1,3 ml Acetylchlorid versetzt und unter Rühren und Rückfluß unter N_2 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Kristallbrei mit verd. HCl gewaschen, mehrmals mit Äther extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Bei $185-190^\circ/0,04$ mm gehen 1,7 g XII [n_D^{21} : 1,4750] als farbloses Öl über.

$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_4$. Ber. C 72,59, H 10,59. Gef. C 73,01, H 10,45.

IR-Spektrum: — (—OH), 1710 (—C=O), 1230 (—C=O),
1020 (—C—O—), 955 (—CH=CH-*trans,trans*),
725 (—(CH_2) _{$n \geq 4$}) cm^{-1}

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 227,2 \text{ m}\mu$.

15-Acetoxy-nonadecadien-(10-trans,12-trans)-ol-(1) (trans,trans-IV). 1,7 g XII, gelöst in 5 ml Äthanol, und 0,3 g KOH in 1,25 ml H₂O werden unter Rückfluß und N₂ 2 Stdn. gekocht. Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Äther aus und wäscht die äther. Lösung mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ wird der Äther im Vak. abgedampft. Die verbleibende viskose Flüssigkeit wird fraktioniert. Die mittlere Fraktion (1,2 g), Siedebereich 190—195°/0,08 mm, hat n_D^{23} : 1,4915.

C₂₁H₃₈O₃. Ber. C 74,51, H 11,31. Gef. C 74,48, H 11,39.

IR-Spektrum: 3300 (—OH), — (—CHOH—), 1050 (—CH₂OH),
1725 (—C=O), 1240 (—C=O), 955
(—CH=CH-trans,trans)
1020 (—C—O—), 720 (—(CH₂)_n>4)

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 227,4 m μ .

15-Hydroxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-säure-(1). 1,43 g X, gelöst in 20 ml Methanol, werden mit 100 mg Lindlar-Katalysator ohne Wasserstoff geschüttelt. Den verbrauchten Katalysator filtriert man ab und ersetzt ihn durch frischen. Die Suspension wird an eine Hydrierapparatur geschlossen und annähernd bis zum theoret. H₂-Verbrauch mit H₂ geschüttelt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Methanol im Vak. abgedampft. Den Rückstand nimmt man mit Äther auf, trocknet und destilliert im Vak. das Lösungsmittel wieder ab. Bei 200—205°/0,07 mm geht dann ein hellgelbes Öl über. n_D^{24} : 1,4771. Ausb. 1,15 g.

C₁₉H₃₄O₃. Ber. C 73,50, H 11,04. Gef. C 73,30, H 10,91.

IR-Spektrum: 3300 (—OH), 1700 (—C=O), 1120 (—CHOH),
1030 (—C—O—), 720 (—(CH₂)_n>4) cm⁻¹

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 234,3 m μ .

Nonadecadien-(10-cis,12-cis)-diol-(1,15) (cis,cis-XI). Zu einer Suspension von 300 mg LiAlH₄ in 20 ml Äther tropft man eine Lösung von 830 mg der *cis,cis*-Säure in 5 ml absol. Äther, kocht unter Rückfluß 3 Stdn., zersetzt mit Wasser und äthert aus. Mit verd. H₂SO₄ läßt sich der Rückstand vollständig in Lösung bringen. Die frakt. Dest. bei 165—170°/0,04 mm ergibt ein farbloses Öl vom n_D^{20} : 1,4783. Ausb. 650 mg.

C₁₉H₃₆O₂. Ber. C 76,97, H 12,24. Gef. C 77,08, H 12,93.

IR-Spektrum: 3300 (—OH), 1120 (—CHOH—), 1050 (—CH₂OH),
720 (—(CH₂)_n>4) cm⁻¹

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 234,0 m μ .

15-Acetoxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1) (cis,cis-IV). Man löst 510 mg *cis,cis*-XI in 5 ml absol. Benzol, setzt 1 ml absol. Pyridin zu und läßt unter Eiskühlung 0,4 ml Acetylchlorid zutropfen. Nun wird 4 Stdn. am Rückflußkühler unter N₂ gekocht, dann mit Äther aufgenommen, mit verd. HCl und Wasser gewaschen, neutralisiert, getrocknet und im Vak. eingedampft. Man erhält 370 mg der *Diacetoxy*-Verbindung, Sdp._{0,03} 175—178°; n_D^{22} = 1,4602.

Diese 370 mg werden mit 64,4 mg KOH, 0,3 ml Wasser und 2 ml Äthanol bei Siedetemp. im Laufe von 2 Stdn. partiell verseift. Nach üblicher Aufarbeitung 250 mg *cis,cis*-IV vom Sdp._{0,04} 165—170°; n_D^{25} : 1,4694.

C₂₁H₃₈O₃. Ber. C 74,51, H 11,31. Gef. C 74,03, H 11,90.

IR-Spektrum: 3300 ($-\text{OH}$), — ($-\text{CHOH}$), 1050 ($-\text{CH}_2\text{OH}$),
1710 ($-\text{C}=\text{O}$), 1240 ($-\text{C}=\text{O}$), 1020 ($-(\text{CH}_2)_{\text{n} \geq 4}$) cm^{-1}

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 233,4 \text{ m}\mu$.

Die ziemlich entsprechend verlaufenden Synthesen der V-Isomeren werden an anderer Stelle beschrieben.

13-Acetoxy-heptadecadien-(8,10)-ol-(1)-Isomere (cis,cis-VI, trans,trans-VI)

7-Brom-heptan-ol-(1) (XX). Man gibt 32 g Heptan-diol-(1,7), n_D^{22} : 1,4525, mit 28 ml 63proz. wäBr. HBr in einen 250 ml-Flüssigkeitsextraktor und perfortiert 18 Std. mit Lignoïn bei 80°. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vak. zurückbleibende gelbliche Öl destilliert bei 110°/1 mm. n_D^{23} : 1,4808. Ausb. 3,7 g.

7-Brom-1,2'-tetrahydropyranloxy-heptan (XXI). 37 g XX werden im Überschuß mit 20 g 2,3-Dihydropyran versetzt. Dazu gibt man unter Kühlung einige Tropfen HCl, rührt gut um und läßt nach der Wärmeentwicklung einige Std. bei Zimmertemp. stehen. Nach üblicher Aufarbeitung destilliert die Hauptfraktion bei 134—137°/1 mm; n_D^{22} : 1,4772. Ausb.: 45 g.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BrO}_2$. Ber. C 51,62, H 8,30, Br 28,62.

Gef. C 52,02, H 8,41, Br 29,02.

1,2'-Tetrahydropyranloxy-nonin-(8) (XIII). In 600 ml fl. NH_3 leitet man bis zur Sättigung trockenes Acetylen ein und fügt dann in Anteilen 10 g Na hinzu. Das Einleiten des Acetylenstroms wird unter Rühren so lange fortgesetzt, bis sich das gesamte Metall zu farblosem Acetylen-Na umgesetzt hat. Nun wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 60 g XXI in 300 ml absol. DMF eingetropft. Man läßt das Reaktionsgemisch 30 Min. stehen und verdampft dann das restliche NH_3 bei Zimmertemp., erwärmt 30 Min. im Wasserbad auf 50°, läßt unter Rühren eine Stde. reagieren und dann abkühlen. Nun setzt man 20 g NH_4Cl in 200 ml H_2O hinzu, äthert mehrmals aus, wäscht die Ätherfraktionen und trocknet sie. Die Lösung wird filtriert und im Vak. eingedampft. Die Hauptfraktion destilliert bei 98—101°/0,05 mm; n_D^{23} : 1,4581. Ausb. 42,3 g. Beilsteinprobe negativ; alle Operationen werden unter N_2 durchgeführt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ber. C 74,96, H 10,78. Gef. C 74,53, H 10,88.

IR-Spektrum: 3300 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2110 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1000—1350
(Banden des Tetrahydropyranyl-Ringes)
722 ($-(\text{CH}_2)_{\text{n} \geq 4}$) cm^{-1}

1,2'-Tetrahydropyranloxy-heptadecadien-(8,10)-ol-(13) (XIV). In 20 ml Methanol werden 2,9 g XIII, 40 mg CuCl, 200 mg Hydroxylamin-HCl und 4 ml 50proz. wäBr. Äthylamin gelöst und tropfenweise 3,6 g 1-Brom-octin-(1)-ol-(4) unter N_2 und Rühren bei 20° hinzugegeben. Es wird kurz auf 40° erwärmt und nach Abkühlung ausgeäthert. Die vereinigten Ätherfraktionen werden neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vak. verdampft. Im Hochvak. geht $\frac{1}{3}$ der Menge als nicht umgesetzte Ausgangssubstanz über; die Hauptfraktion (176—178°/0,1 mm; n_D^{20} : 1,5108, Ausb. 2,9 g) ist XIV.

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$. Ber. C 75,82, H 10,42. Gef. C 75,23, H 10,46.

IR-Spektrum: 3350 ($-\text{OH}$), 1120 ($-\text{CHOH}-$), 2250 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$),
725 ($-(\text{CH}_2)_{\text{n} \geq 4}$) cm^{-1}

Heptadecadiin-(8,10)-diol-(1,13) (XV). 2,9 g XIV in 50 ml Methanol werden mit 15 ml verd. H_2SO_4 versetzt. Nach Stehen über Nacht bei Zimmertemp. wird mit wäßr. NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, und diese Lösung mit wenig Aktivkohle aufgekocht und filtriert. Das schwach gelbliche Filtrat gibt bei 178—182°/0,05 mm 2,1 g XV; n_D^{21} : 1,5081.

Nonin-(8)-ol-(1) (XXII). 2,2 g XIII werden in 50 ml Methanol gelöst und durch Zugabe von 10 ml verd. H_2SO_4 hydrolysiert. Nach Stehen über Nacht wird mit Bicarbonat neutralisiert, der überschüssige Alkohol im Vak. verdampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und im Vak. verdampft. Bei 66°/0,05 mm destilliert XXII; n_D^{20} : 1,4552. Ausb. 1,2 g.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 77,10, H 11,52. Gef. C 76,9, H 11,6.

IR-Spektrum: 3400 ($-\text{OH}$), 3300 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2120 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$),
1060 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 720 ($-(\text{CH}_2)_{n>4}$)

1-Brom-4-acetoxy-octin-(1) (XVI). Zu 2,05 g 1-Brom-octin-(1)-ol-(4) in 20 ml absol. Benzol fügt man 1 g absol. Pyridin. Unter Eiskühlung und Rühren wird tropfenweise mit 0,86 g Acetylchlorid versetzt, unter Rückfluß 3 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man in Äther auf und wäscht mit verd. HCl und Wasser, trocknet und dampft im Vak. ab. Der Rückstand ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 65—67°/0,07 mm destilliert; n_D^{22} : 1,4685. Ausb. 2,3 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$. Ber. C 48,60, H 6,13, Br 32,33.

Gef. C 49,35, H 6,66, Br 31,94.

IR-Spektrum: 2200 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1710 ($-\text{C}=\text{O}$), 1230 ($-\text{C}=\text{O}$),
1020 ($-\text{C}-\text{O}-$) cm^{-1}

13-Acetoxy-heptadecadiin-(8,10)-ol-(1) (XVII). 625 mg XVI in Methanol werden unter kräftigem Rühren in N_2 -Atmosphäre zu einer Lösung von 500 mg XXII, 0,5 ml 50proz. Äthylamin, 5 mg CuCl und 30 mg $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in 5 ml Methanol hinzugetropft. Die Temp. hält man unter 20°. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Die mittlere Fraktion destilliert bei 196—198°/1 mm; n_D^{19} : 1,4925. Ausb. 240 mg.

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Ber. C 74,48, H 9,86. Gef. C 74,32, H 9,74.

IR-Spektrum: 3450 ($-\text{OH}$), 2260 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1750 ($-\text{C}=\text{O}$),
1240 ($-\text{C}=\text{O}$), 1030 ($-\text{C}-\text{O}-$), 730 ($-(\text{CH}_2)_{n>4}$) cm^{-1}

Heptadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1,13) (XXIII). In 30 ml Methanol werden 2,1 g XV gelöst und mit 0,2 g Lindlar-Katalysator geschüttelt. Nach Stehenlassen über Nacht wird der Katalysator durch 150 mg frischen ersetzt. Die Suspension wird in eine Schüttelente gegeben und annähernd bis zum theoret. H_2 -Verbrauch hydriert. Man filtriert ab und arbeitet auf. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, wird der Rückstand im Hochvak. fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion geht bei 153—156°/0,05 mm über; n_D^{22} : 1,4811. Ausb. 1,7 g.

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Ber. C 76,06, H 12,01. Gef. C 75,32, H 12,31.

IR-Spektrum: 3350 ($-\text{OH}$), 1125 ($-\text{CHOH}-$), 1060 ($-\text{CH}_2\text{OH}$)
725 ($-(\text{CH}_2)_{n>4}$) cm^{-1}

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 234,8 \text{ m}\mu$.

1,13-Diacetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis) (XXIV). Eine Lösung von 10 ml absol. Benzol, 2 ml absol. Pyridin und 1,3 g XXIII wird unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 1 ml Acetylchlorid versetzt. Man erwärmt zum Sieden und rührt unter Rückfluß in N₂ etwa 3 Stdn. Dann wird mit Äther extrahiert, neutral gewaschen und getrocknet. Das Lösungsmittel zieht man im Vak. ab und isoliert XXIV bei 148—152°/0,04 mm; n_D^{24} : 1,4578. Ausb. 1,45 g.

C₂₁H₃₆O₄. Ber. C 71,55, H 10,30. Gef. C 70,70, H 10,50.

IR-Spektrum: — (—OH), 1740 (—C=O), 1240 (—C=O),
1025 (—C—O—), 725 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 233,7 m μ .

13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) (cis,cis-VI)

a) 1,45 g XXIV werden in 4 ml Äthanol gelöst und mit 240 mg KOH (in 1,2 ml Wasser) versetzt. Es wird zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stdn. partiell verseift. Man arbeitet wie üblich auf. Hauptfraktion: Sdp._{0,04} 154—156°; n_D^{24} : 1,4668. Ausb. 1,21 g.

C₁₉H₃₄O₃. Ber. C 73,50, H 11,03. Gef. C 73,38, H 11,33.

IR-Spektrum: 3450 (—OH), 1740 (—C=O), 1240 (—C=O),
1020 (—C—O—), 725 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 233,6 m μ .

b) Man löst 220 mg XVII in 4 ml Methanol und gibt etwa 50 mg *Lindlar*-Katalysator hinzu. Man schüttelt wie üblich ohne Wasserstoffzufuhr gut durch und filtriert den Katalysator ab, ersetzt durch 50 mg frischen und hydriert bis zum theoret. H₂-Verbrauch. Das wie üblich aufgearbeitete Produkt geht bei 160—162°/0,1 mm über; n_D^{20} : 1,4676. Ausb. 182 mg.

C₁₉H₃₄O₃. Ber. C 73,50, H 11,03. Gef. C 73,39, H 11,30.

IR-Spektrum: 3450 (—OH), 1730 (—C=O), 1240 (—C=O),
1020 (—C—O—), 730 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹

Gemeinsam mit Herrn A. Kühn wird zur Zeit untersucht, ob die synthetisierten „*cis,cis*-VI-Präparate“ vielleicht geringe Beimengungen von *cis,trans*- bzw. *trans,cis*-Isomeren oder andere sehr wirksame Nebenprodukte enthalten. Die oben angegebenen Wirksamkeitsdaten beziehen sich auf die hier beschriebenen „*cis,cis*-VI-Präparate“.

Heptadecadien-(8-trans,10-trans)-diol-(1,13) (XVIII). Es werden 2 g XV zu einer Lösung von 0,5 g LiAlH₄ in 20 ml absol. Äther gegeben. Nach anfänglichem Rühren und Kühlen wird auf Siedetemp. erhitzt und unter Rückfluß gekocht. Nach 6 Stdn. zersetzt man mit wenig Wasser, dann mit verd. H₂SO₄ und nimmt in Äther auf. Die äther. Lösung wird mehrmals gewaschen, getrocknet und im Vak. vom Lösungsmittel befreit. XVIII geht bei 175—177°/0,2 mm über; n_D^{22} : 1,4988. Ausb. 1,8 g.

C₁₇H₃₂O₂. Ber. C 76,06, H 12,01. Gef. C 76,17, H 11,42.

IR-Spektrum: 3400 (—OH), 1130 (—CHOH—) 1060 (—CH₂OH),
955 (—CH=CH—*trans,trans*) 725 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 227,8 m μ .

1,13-Diacetoxy-heptadecadien-(8-trans,10-trans) (XXV). Man löst 1,2 g XVIII in 15 ml absol. Benzol, fügt 2 ml absol. Pyridin hinzu, kühlt auf 0° ab und versetzt unter Rühren tropfenweise mit 1 ml Acetylchlorid. Unter Rückfluß erwärmt man in N₂-Atmosphäre 2 Stdn. zum Sieden und arbeitet dann wie üblich auf. Die Dest. des Rückstandes erfolgt bei 170—173°/0,05 mm; n_D^{21} : 1,4721; Ausb. 1,33 g.

IR-Spektrum: — (—OH), 1720 (—C=O), 1230 (—C=O),
1020 (—C—O—), 955 (—CH=CH-*trans,trans*),
730 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 227,7 m μ .

13-Acetoxy-heptadecadien-(8-trans,10-trans)-ol-(1) (trans,trans-VI). Eine Lösung von 1,08 g XXV in 4 ml Äthanol wird mit 140 mg KOH + 1,2 ml Wasser versetzt. Nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird aufgearbeitet. Die Hauptfraktion: 177—179°/0,15 mm; n_D^{20} : 1,4843. Ausb. 770 mg.

C₁₉H₃₄O₃. Ber. C 73,50, H 11,03. Gef. C 74,09, H 10,91.

IR-Spektrum: 3450 (—OH), 1050 (—CH₂OH), 1730 (—C=O),
1240 (—C=O) 1020 (—C—O—),
955 (—CH=CH-*trans,trans*),
725 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 227,5 m μ .

12-Acetoxy-pentadecadien-(8,10)-ol-(1)-Isomere (cis, cis-VII, trans, trans-VII)

1,2'-Tetrahydropyranloxy-pentadecadiin-(8,10)-ol-(12) (XXVI). In 20 ml Methanol werden gelöst: 11,2 g XIII, 9,5 ml 50proz. Äthylamin, 5 ml DMF, 100 mg CuCl und 250 mg NH₂OH · HCl. Unter kräftigem Rühren läßt man 9 g 1-Brom-hexin-(1)-ol-(3) (Sdp._{0,2} 55°, n_D^{25} : 1,4889) zutropfen (N₂-Atmosphäre). Die Temp. des Reaktionsgemisches steigt durch die Reaktionswärme schnell über 40°. Nach der üblichen Aufarbeitung können die Ausgangsprodukte als Vorläufe zurückgewonnen werden. XXVI destilliert bei 168—170°/0,2 mm; n_D^{20} : 1,5125. Ausb. 4,2 g.

C₂₀H₃₂O₃. Ber. C 74,94, H 10,07. Gef. C 74,01, H 10,00.

IR-Spektrum: 3400 (—OH), 2250 (—C≡C—), 1120 (—CHOH—)
730 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹.

Pentadecadiin-(8,10)-diol-(1,12) (XXVII). In 8 g XXII, gelöst in 5 ml Methanol, und 21 ml 50proz. Äthylamin gibt man 5 ml einer wäßr. Lösung von 180 mg CuCl und 450 mg NH₂OH · HCl. Unter kräftigem Rühren, Eiskühlung und N₂ versetzt man tropfenweise mit 11 g 1-Brom-hexin-(1)-ol-(3). Das Reaktionsgemisch erwärmt sich trotz Kühlung und färbt sich allmählich blau. Nach 30 Min. wird wie üblich aufgearbeitet. Nach 1 g Vorlauf (nicht umgesetztes Ausgangsprodukt) geht XXVII bei 170—173°/0,05 mm über; n_D^{17} = 1,5162. Ausb. 9,2 g.

C₁₅H₂₄O₂. Ber. C 76,26, H 10,23. Gef. C 76,1, H 10,2.

IR-Spektrum: 3350 (—OH), 2250 (—C≡C—), 1110 (—CHOH—)
1030 (—CH₂OH), 730 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹.

1,2'-Tetrahydropyranloxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(12) (XXVIII). Man löst 1,4 g XXVI in 15 ml Methanol, fügt etwas Aktivkohle hinzu, erwärmt, schüttelt und filtriert nach 5 Min. ab. Das Filtrat wird mit 200 mg

Lindlar-Katalysator wie üblich geschüttelt. Die Hydrierung erfolgt mit frischem Katalysator. Nun wird aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt bei 160—165°/0,2 mm destilliert; n_D^{19} : 1,4950. Ausb. 1,1 g.

$C_{20}H_{36}O_3$. Ber. C 74,03, H 11,18. Gef. C 74,24, H 11,38.

IR-Spektrum: 3400 (—OH), 1125 (—CHOH),
720 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 233,2 m μ
 $\lambda_{\max}$ = 257,5; 267,3; 278,2 m μ .

Pentadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1,12) (XXIX).

a) 2,5 g XXVIII in 25 ml Methanol werden mit 12 ml verd. H₂SO₄ versetzt und schwach erwärmt. Das Reaktionsgemisch läßt man über Nacht stehen und arbeitet dann auf. Das hydrolysierte Produkt destilliert bei 144—147°/0,05 mm; n_D^{20} : 1,4892. Ausb. 1,7 g.

$C_{15}H_{28}O_2$. Ber. C 74,94, H 11,76. Gef. C 75,22, H 11,95.

IR-Spektrum: 3450 (—OH), 1125 (—CHOH—), 1060 (—CH₂OH)
730 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 232,0 m μ
 $\lambda_{\max}$ = 267 und 277 m μ .

b) Eine Lösung von 2,5 g XXVII in 30 ml Methanol wird mit 200 mg *Lindlar*-Katalysator geschüttelt. Der Katalysator wird abfiltriert, dann mit frischem hydriert, das Hydrierungsprodukt aufgearbeitet und im Vak. bei 150—152°/0,1 mm destilliert; n_D^{24} : 1,4882. Ausb. 1,95 g.

IR-Spektrum: 3400 (—OH), 1120 (—CHOH—), 1060 (CH₂OH)
730 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 232,6 m μ .

1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis) (XXX). 1,9 g XXIX in 20 ml absol. Benzol werden mit 3 ml absol. Pyridin und in der Kälte tropfenweise mit 1,4 ml Acetylchlorid versetzt. Anfangs wird gekühlt, dann unter Rückfluß und N₂-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung geht das Reaktionsprodukt bei 136—138°/0,05 mm über (Sdp._{0,4} 162—165°, n_D^{23} : 1,4654). Ausb. 1,6 g.

$C_{19}H_{32}O_4$. Ber. C 70,33, H 9,94. Gef. C 70,24, H 9,90.

IR-Spektrum: —(—OH), 1720 (—C=O), 1230 (—C=O),
1020 (—C—O—), 730 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 232,7 m μ
 $\lambda_{\max}$ = 257,9; 267,7; 278,3 m μ .

12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) (cis,cis-VII). Eine Lösung von 1,4 g XXX in 5 ml Äthanol wird mit 275 mg KOH in 1,7 ml Wasser versetzt und unter Rückfluß in N₂-Atmosphäre 2 Stdn. gekocht. Bei 138—140°/0,05 mm gehen 0,8 g *cis,cis-VII* über: n_D^{22} : 1,4798.

$C_{17}H_{30}O_3$. Ber. C 72,30, H 10,71. Gef. C 72,40, H 11,81.

IR-Spektrum: 3500 (—OH), 1740 (—C=O), 1250 (—C=O),
1060 (—CH₂OH), 1025 (—C—O—),
720 (—(CH₂)_{n>4}) cm⁻¹.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 233,0 m μ
 $\lambda_{\max}$ = 257,6; 267,4; 278,2 m μ .

Pentadecadien-(8-trans,10-trans)-diol-(1,12) (XXXI).

a) Eine Lösung von 0,7 g XXVI in 10 ml absol. Äther tropft man zu einer Suspension von 0,3 g LiAlH_4 in 10 ml absol. Äther. Es wird 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird in 6 ml Methanol gelöst und mit 3 ml verd. H_2SO_4 versetzt. Man erwärmt auf 50° und läßt eine Stde. reagieren. Dann wird neutralisiert, das Methanol im Vak. abdestilliert und aufgearbeitet.

Hauptfraktion: $169-172^\circ/0,1$ mm; n_D^{19} : 1,5029. Ausb. 450 mg.

IR-Spektrum: 3300 ($-\text{OH}$), 1120 ($-\text{CHOH}-$), 1060 ($-\text{CH}_2\text{OH}$),
955 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{trans,trans}$), 725 ($-(\text{CH}_2)_{n \geq 4}$) cm^{-1} .

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 227,5$ m μ .
 $\lambda_{\text{max}} = 167; 277$ m μ .

b) 3 g XXVII in 15 ml absol. Äther werden tropfenweise zu einer Suspension von 0,5 g LiAlH_4 in 25 ml absol. Äther gegeben. Dabei wird gerührt und anschließend unter Rückfluß 6 Stdn. gekocht. Man arbeitet wie üblich auf und destilliert das Produkt fast ohne Vorlauf bei $160-162^\circ/0,05$ mm; n_D^{21} : 4989. Ausb. 2,2 g.

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Ber. C 74,94, H 11,76. Gef. C 75,01, H 11,80.

IR-Spektrum: 3300 ($-\text{CH}$), 1125 ($-\text{CHOH}-$), 1060 ($-\text{CH}_2\text{OH}$)
955 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{trans,trans}$),
720 ($-(\text{CH}_2)_{n \geq 4}$) cm^{-1} .

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 227,3$ m μ .

1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans) (XXXII). 1,81 g XXXI, gelöst in 20 ml absol. Benzol, werden mit 3 ml absol. Pyridin und unter Rühren in der Kälte tropfenweise mit 1,4 ml Acetylchlorid versetzt. Nach der Zugabe wird zum Sieden erhitzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung ergibt 1,95 g XXXII bei $157-159^\circ/0,05$ mm; n_D^{22} : 1,4718.

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Ber. C 70,33, H 9,94. Gef. C 70,31, H 9,69.

IR-Spektrum: 1720 ($-\text{C}=\text{O}$), 1230 ($-\text{C}=\text{O}$), 1020 ($-\text{C}-\text{O}-$),
950 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{trans,trans}$),
730 ($-(\text{CH}_2)_{n \geq 4}$) cm^{-1} .

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 227,7$ m μ .
 $\lambda_{\text{max}} = 267; 277$ m μ .

12-Acetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans)-ol-(1) (trans,trans-VII). 1,71 g XXXII in 7 ml Äthanol werden mit einer Lösung aus 325 g KOH und 2 ml H_2O versetzt. Unter N_2 und Rückfluß wird 2 Stdn. gekocht und das Verseifungsprodukt wie üblich aufgearbeitet: 1,03 g *trans,trans-VII*, Sdp._{0,1}: $157-160^\circ$; n_D^{22} : 1,4908.

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Ber. C 72,30, H 10,71. Gef. C 72,50, H 10,68.

IR-Spektrum: 3300 ($-\text{OH}$), 1710 ($-\text{C}=\text{O}$), 1230 ($-\text{C}=\text{O}$),
1050 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 1015 ($-\text{C}-\text{O}-$),
955 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{trans,trans}$),
730 ($-(\text{CH}_2)_{n \geq 4}$) cm^{-1} .

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 227,7$ m μ .
 $\lambda_{\text{max}} = 267; 277$ m μ .