

Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 945–963 (1977)

Karl Ernst Schulte und Barbara Pötter⁺

Polyacetylene aus *Pituranthus tortuosus* (Desf.) Bnth. u. Hook⁺⁺

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Westf. Wilhelms-Universität Münster (Eingegangen am 29. Dezember 1976)

Aus den unterirdischen Teilen der Apiaceae (Umbelliferae) *Pituranthus tortuosus* (Desf.) Bnth. u. Hook. wurden 12 Polyacetylene 1–12 isoliert. Von den Substanzen 1–11 konnte die Struktur ermittelt werden, von Verbindung 12 ließ sich eine Teilstruktur ableiten. Von den isolierten Verbindungen sind 1–9 schon in anderen Pflanzen aufgefunden worden, während 10 und 11 bisher noch nicht beschrieben wurden.

Polyacetylenic Compounds from *Pituranthus Tortuosus* (Desf.) Bnth. and Hook.

Twelve Polyacetylenic compounds 1–12 were isolated from the underground parts of *Pituranthus tortuosus* (Desf.) Bnth. and Hook. (Apiaceae = Umbelliferae). The structures of the substances 1–11 were elucidated, for compound 12 a partial-structure was obtained. Of the isolated compounds, 1–9 were previously found in other plants, whereas 10 and 11 were not described till now.

Pituranthus tortuosus (Desf.) Bnth. u. Hook., die in den Wüstengebieten Nordafrikas beheimatet ist^{1,2)}, soll von den dort lebenden Beduinenstämmen zur Bereitung von

+ Auszug aus der Dissertation *B. Pötter*, Münster 1976.

++ XXX Mitt. Über Inhaltsstoffe von Arzneipflanzen; XXIX Mitt.: K. E. Schulte und G. Wulphorst, Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 285 (1977).

1 A. Engler und K. Prantl: Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten, insbesondere den Nutzpflanzen, Teil III, Abt. 8, S. 188, W. Engelmann-Verlag, Leipzig 1898.

2 V. Täckholm: Students' Flora of Egypt, S. 199, Anglo-Egyptian Bookshop, Cairo 1956.

Arzneien bzw. eines Getränks verwendet werden⁺⁺⁺. Es wird ihr diuretische und sedative Wirkung zugesprochen³⁾. Über ihre Inhaltsstoffe ist noch wenig bekannt⁴⁾⁺.

Von den sieben weiteren zur Gattung *Pituranthus* Viv. gehörenden Arten¹⁾ ist bisher nur eine, die durch toxische Eigenschaften ausgezeichnet sein soll, untersucht worden; das toxische Prinzip konnte aber nicht geklärt werden⁵⁾. Für das Programm einer deutsch-ägyptischen Arbeitsgruppe⁺⁺ wurde unter anderem die Untersuchung der Inhaltsstoffe von *Pituranthus tortuosus* ausgewählt. Da die Gattung *Pituranthus* zur Familie der Apiaceen (Umbelliferen), in der mehrfach Polyacetylene aufgefunden worden sind⁶⁾, gehört, war es naheliegend, die unter den extremen klimatischen Bedingungen der Wüste wachsende Pflanze unter anderem auf das Vorkommen dieser ungesättigten Verbindungen zu untersuchen.

Schon im Hochdruckflüssigchromatogramm des Petroläther/Äther-Extraktes der unterirdischen Pflanzenteile traten die für Polyacetylene typischen UV-Absorptionskurven⁷⁾ auf. Es konnten 12 Polyacetylene 1–12 (Tab. 1) in geringen Mengen aus dem Extrakt isoliert werden. Die zeitaufwendige Abtrennung dieser instabilen Substanzen gelang durch SC bzw. präp. DC bei 1–5 und 7–11; erst nach der Hydrierung mit Natriumborhydrid ließ sich ein Stoffpaar 6/10 durch präp. DC auftrennen und eine Substanz 12 von den Begleitstoffen abtrennen.

Die Verbindung 1 ist das Heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-3-ol. 1 ist schon früher unter anderem aus *Falcaria vulgaris Bernh.*⁸⁾, *Panax ginseng C. A. Meyer*⁹⁾ und *Daucus carota L.*¹⁰⁾ isoliert und als Falcarinol, Panaxynol oder Carotatoxin bezeichnet worden.

+++Privatmitteilung Professor Dr. G. M. Wassel, National Research Centre, Dokki-Cairo.

+ Erst nach Abschluß der eigenen Untersuchungen wurde die Publikation M. A. Zahran, B. A. H. El-Tawil, F. K. El-Beih, *Ecological and phytochemical studies on Pituranthus tortuosus* (Desf.) Benth. and Hook F., *Bull. Fac. Sci., Mansoura Univ.* 1974, 45 zugänglich. Die Autoren beschreiben das Vorkommen von Bergapten, Xanthotoxin und Isopimpinellin.

++ Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Münster und Pharmaceutical Sciences Laboratories, National Research Centre, Dokki-Cairo.

3 G. M. Wassel, *J. Pharm. Sci. U.A.R.* 12, 381 (1971).

4 Z. F. Ahmed, G. M. Wassel und F. M. Abdel-Moneim, *J. Pharm. Sci. U.A.R.* 10, 31 (1969).

5 J. Poëy und F. Pieri, VIII^e Congrès de Pharmacie de la Méditerranée latine, S. 419, Grenade 1968.

6 F. Bohlmann, T. Burkhardt und C. Zdero, *Naturally Occuring Acetylenes*, S. 464, Academic Press, London and New York 1973.

7 K. E. Schulte, *Int. Symp. VI, Chromatogr. Electrophor.*, S. 39, Presses Académiques Européennes, Brüssel 1971.

8 F. Bohlmann, U. Niedballa und K.-M. Rode, *Chem. Ber.* 99, 3552 (1966).

9 M. Takahashi und M. Yoshikura, *Yakugaku Zasshi* 86, 1053 (1966).

10 D.G. Crosby und N. Aharonson, *Tetrahedron* 23, 465 (1967); R. K. Bentley und V. Thaller, *Chem. Commun.* 1967, 439.

1 ist optisch aktiv und besitzt eine Mol.-Masse von 244 (ms). Für den Diin-Chromophor spricht das UV-Spektrum¹¹⁾ (λ_{max} 256 nm) sowie die IR-Bande bei 2260 cm^{-1} . Die sek. OH-Gruppe in Nachbarschaft zu Doppel- bzw. Dreifachbindung ist aus den Banden bei 3620, 3400 und 1020 cm^{-1} sowie im NMR-Spektrum⁺ aus dem Singulett bei $\delta = 3,24$ ppm und dem Dublett bei $\delta = 4,85$ ppm ($J = 5$ Hz) zu erkennen. Auf die Vinyl-Gruppe läßt einmal das Multipllett bei $\delta = 5,95$ ppm (1H; $J =$

Tabelle 1: Zusammenstellung der aufgefundenen Polyacetylene

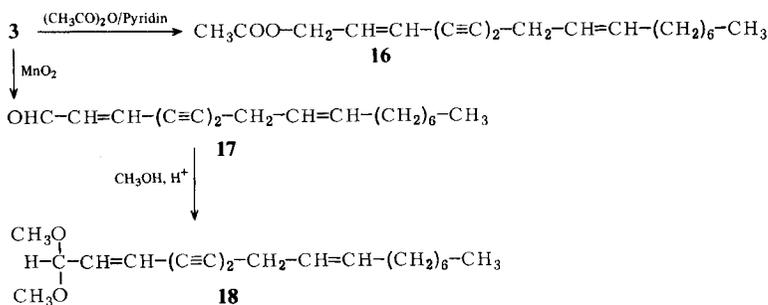
Verbindung	Konstitution
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{CH}_2-\text{CH}\overset{\text{C}}{\equiv}\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{CH}_2-\text{CH}\overset{\text{C}}{\equiv}\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
3	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}\overset{\text{C}}{\equiv}\text{CH}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{CH}_2-\text{CH}\overset{\text{C}}{\equiv}\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
4	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}\overset{\text{C}}{\equiv}\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}\overset{\text{C}}{\equiv}\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}\overset{\text{C}}{\equiv}\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
7	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\overset{\text{t}}{\text{CH}}=\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{CH}\overset{\text{C}}{\equiv}\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
9	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\overset{\text{t}}{\text{CH}}=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
10	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\overset{\text{t}}{\text{CH}}=\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
11	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{CH}\overset{\text{C}}{\equiv}\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
Teilstruktur	
12	$\text{R}^1-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{CH}_2-\text{CH}\overset{\text{C}}{\equiv}\text{CH}-\text{R}^2$

+ In dieser Arbeit handelt es sich immer um das Protonenresonanz-Spektrum.

11 J. B. Armitage, C. L. Cook, N. Entwistle, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952, 1998 und 2005.

Für die Verbindung **3** ließ sich die Struktur des Heptadeca-2c,-9c-dien-4,6-diin-1-ol ableiten; dieser prim. Alkohol wurde bereits in Bupleurum-Arten aufgefunden¹⁵⁾. Über das Acetat **16** konnte die Mol.-Masse zu 244 ermittelt werden. Der Diin-en-Chromophor steht in Einklang mit dem UV-Spektrum¹⁶⁾ sowie den Multipletts bei $\delta = 6,04-6,38$ ppm (1H) und $\delta = 5,23-5,72$ ppm (3H). Durch das letztgenannte Multiplett und die Signale bei $\delta = 3,08, 2,03, 1,28$ und $0,88$ ppm ist wie bei **1** der Decenyl-Rest festgelegt. Die cis-Konfiguration der beiden Doppelbindungen von **3** ergibt sich aus der Kopplungskonstante von $J = 7$ Hz. Zum Diin-en-Chromophor ist eine prim. OH-Gruppe in α -Stellung angeordnet, wie die IR-Banden bei $3635, 3380$ und 1025 cm^{-1} , das Dublett bei $\delta = 4,42$ ppm und das Singulett bei $\delta = 1,56$ ppm erkennen lassen.

Bei der MnO_2 -Oxidation von **3** entsteht der Aldehyd **17**, der im UV-Spektrum eine bathochrome Verschiebung von $30,4\text{ nm}$ zeigt. **17**, dessen Aldehyd-Gruppe im IR- und NMR-Spektrum ($2730, 1689\text{ cm}^{-1}$; $\delta = 10,11$ ppm) zu erkennen ist, läßt sich bei Raumtemp. in das zugehörige Acetal **18** überführen. Im UV-Spektrum von **18** ist eine Blauverschiebung von $29,6\text{ nm}$ gegenüber dem von **17** festzustellen.



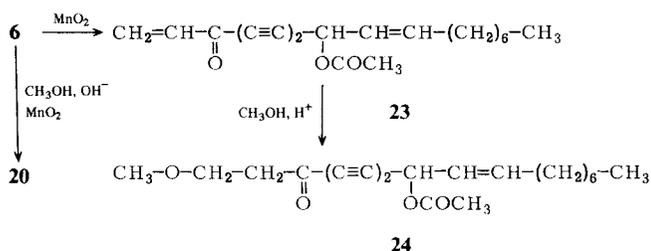
Die Verbindung **4** fiel mit geringen Mengen von **7** an, die sich nach mehreren sc und präp. dc Trennungen abtrennen ließ. Beide Verbindungen sind Diole, die sich nur durch die Lage und Konfiguration der Doppelbindung und die Stellung der zweiten sek. OH-Gruppe unterscheiden. **4** ist das Heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-3,8-diol oder Falcarindiol^{8,17)}.

Der Diin-Chromophor, der sich aus dem UV- und IR-Spektrum ableiten läßt, ist einerseits mit einem 1-Hydroxy-allyl-Rest und andererseits mit einem 1-Hydroxy-decenyl-Rest substituiert. Für den ersteren Rest treten die auch bei **1** gemessenen spektralen Daten auf. **4** ist optisch aktiv. Durch das Vorliegen der zweiten alkoholischen Gruppe sind im IR-Spektrum die für die OH-Gruppe charakteristischen Schwin-

15 F. Bohlmann, C. Zdero und W. Thefeld, Chem. Ber. 104, 2030 (1971).

16 P. K. Christensen und N. A. Sörensen, Acta Chem. Scand. 6, 893 (1952).

17 R. K. Bentley, D. Bhattacharjee, E. R. H. Jones und V. Thaller, J. Chem. Soc. C. 1969, 685.



Die Verbindungen **7** und **8**, die bei der SC zusammen anfielen, konnten nach mehrfacher präp. DC voneinander getrennt werden; **8** wurde in wesentlich geringerer Menge erhalten. **7** und **8** unterscheiden sich lediglich durch die Konfiguration an einer Doppelbindung. Es sind *trans/cis*-Isomere des Heptadeca-1,8-dien-4,6-diin-3,10-diols. Dieses Isomerenpaar ist auch in *Aegopodium podagraria* L. aufgefunden worden²⁰⁾.

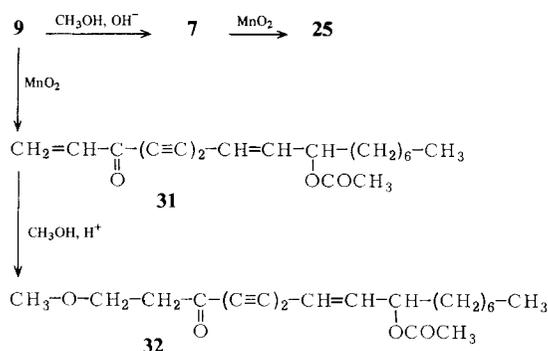
Die UV-Spektren von **7** und **8**, die sich nur geringfügig unterscheiden, lassen auf den Diin-en-Chromophor schließen¹⁶⁾. Die IR-Banden bei 2230 und 2145 cm^{-1} sind der Diin-Gruppierung zuzuordnen. Die unterschiedliche Konfiguration der Doppelbindung des Chromophors von **7** und **8** zeigt sich in der „*trans*-Bande“ bei 955 cm^{-1} im IR-Spektrum von **7**; sie ist in den von **8** nicht vorhanden. Die Protonen der Doppelbindung sind im NMR-Spektrum von **7** in den beiden Dubletts bei $\delta = 6,07$ und $6,33$ ppm (1 H; $J = 5 + 16$ Hz) und zusammen mit denen der Vinyl-Gruppe in den Signalen im Bereich von $\delta = 4,97$ – $5,97$ ppm zu erkennen. Die Kopplungskonstante von $J = 16$ Hz bestätigt die *trans*-Konfiguration. Die Kopplungskonstante von $J = 5$ Hz ist ebenfalls in dem Dublett bei $\delta = 4,07$ ppm ablesbar, das dem Proton des C-Atoms, an dem die OH-Gruppe in α -Stellung zur Doppelbindung des Chromophors steht, zuzuordnen ist. Ein Dublett bei $\delta = 4,82$ ppm ist mit dem C-ständigen Proton der sek. OH-Gruppe zwischen der Diin- und der Vinyl-Gruppe in Einklang zu bringen. Die Protonen der Hydroxyl-Gruppen, die sich gegen Deuterium austauschen lassen, sind in dem Singulett bei $\delta = 3,62$ ppm zu erkennen. Die IR-Banden bei 3610, 3360 und 1015 cm^{-1} sprechen für die sek. OH-Gruppen und die bei 985 und 930 cm^{-1} für die Vinyl-Gruppe. Die Signale bei $\delta = 0,87$ und $1,27$ ppm bestätigen die CH_3 -(CH_2)₆-Kette. Als sek. Alkohol ist **7** optisch aktiv. Die Mol.-Massen von **7** und **8** lassen sich über die zugehörigen Diacetate ms bestimmen: sie betragen 260.

Durch MnO_2 -Oxidation von **7** und **8** werden die Alkinendione **25** und **26** erhalten, die einen En-on-diin-en-on-Chromophor²¹⁾ aufweisen, der gegenüber dem von **7** bzw. **8** eine bathochrome Verschiebung von 41,8 bzw. 40,6 nm zeigt. Die beiden

20 K. E. Schulte und G. Wulfhorst, Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 285 (1977).

21 K. E. Schulte, G. Rücker und E. Abdel-Bary; Arch. Pharm. (Weinheim) 306, 197 (1973).

zu **32** an. Damit ist die Lage der OH-Gruppe in 3-Stellung und der CH₃COO-Gruppe in 10-Stellung festgelegt.



Bei den Verbindungen **10** und **11** handelt es sich wie bei **7** und **8** um ein trans/cis-Isomerenpaar. Sie ließen sich durch präp. DC voneinander trennen. Wie bereits erwähnt, fiel **10** auch mit **6** vergesellschaftet an; die Abtrennung der letzteren Verbindung gelang nach der Umsetzung des Gemisches mit Natriumborhydrid. **10** ist das trans- und **11** das cis-Isomer des Heptadeca-1,8-dien-4,6-diin-3-ol-10-ons. Diese Verbindungen sind bisher noch nicht in der Natur aufgefunden worden.

Die UV-Spektren von **10** und **11** sind mit dem Diin-en-on-Chromophor in Einklang zu bringen²⁴⁾. Die IR-Banden von **10** bei 1685 und 1590 cm⁻¹ fallen durch ihre gleich große Intensität auf. Erstere ist der Carbonyl-Gruppe in Nachbarstellung zur Doppelbindung zuzuordnen, während die letztere der C=C-Valenzschwingung entspricht, die durch die in Konjugation stehende C=O-Gruppe in ihrer Intensität verstärkt ist. Auch das IR-Spektrum von **11** zeigt die für die α, β-ungesättigte Carbonyl-Verbindung typische Bande bei 1675 cm⁻¹. Im NMR-Spektrum von **10** entspricht ein Singulett bei δ = 6,67 ppm den Protonen des Chromophors. Ein Triplett bei δ = 2,56 ppm ist den Protonen der zur Carbonyl-Gruppe α-ständigen CH₂-Gruppe des aliphatischen C₇H₁₅-Restes zuzuordnen. Die für die trans-Konfiguration der Doppelbindung typische Bande bei 960 cm⁻¹ im IR-Spektrum von **10** fehlt in dem von **11**. Die weiteren spektroskopischen Daten für den 1-Hydroxy-allyl- bzw. Heptyl-Rest, die am Diin-en-on-Chromophor stehen, wurden bei **7** beschrieben. Die Hydrierung von **10** und **11** mit Natriumborhydrid liefert **7** und **8**, die bei der MnO₂-Oxidation in **25** und **26** übergehen. **7** war auch bei der Hydrierung des Gemisches von **6** und **10** entstanden. Die Mol.-Masse von **10** läßt sich über das Diacetat von **7** ms zu 258 ermitteln. Von **11** reichte die vorhandene Substanzmenge zu dieser Bestimmung nicht aus. Da das Reduktionsprodukt von **11** sowohl im UV-Spektrum

24 T. Bruun, C. M. Haug und N. A. Sörensens, Acta Chem. Scand. 4, 850 (1950).

als auch bei der dc Analyse mit **8** übereinstimmt, dürfte die Struktur von **11** als abgesichert gelten.

Die Verbindung **12** fiel bei der SC zusammen mit vielen Begleitstoffen an. Aus diesem Gemisch ließ sich **12** erst nach der Umsetzung mit Natriumborhydrid und anschließende MnO_2 -Oxidation durch präp. DC in sehr geringer Menge und nicht völlig rein abtrennen. Aus den spektroskopischen Daten kann die Teilstruktur mit einem Diin-on-Chromophor und einer isolierten Doppelbindung abgeleitet werden.

Die isolierten ungesättigten Verbindungen sind C_{17} -Alkinenole bzw. Alkinenone, die sich aus dem gleichen C_7H_{15} Rest und einer ungesättigten C_{10} -Teilstruktur aufbauen und in enger biogenetischer Beziehung stehen dürften.

Experimenteller Teil

Geräte: UV-Spektralphotometer DMR 21 Zeiss; IR-Spektrophotometer 457 Perkin-Elmer; NMR-Spektrometer T 60 Varian bzw. WH 90 Bruker in Verbindung mit dem Computer B-NC 12 Nicolet (TMS als inn. Stand.); Massenspektrometer RMU-6D Hitachi Perkin-Elmer (Direkteinlaß); Hochdruckflüssigchromatograph 4100 in Verbindung mit dem UV-Spektralphotometer 635 Varian.

Versuchsbedingungen: *Druckflüssig SC:* Säule MicropakTM, ϕ 2 mm, Länge 25 cm; Adsorbens Kieselgel, Korngröße 10 nm ϕ , Porengröße 60 Å ϕ ; Elutionsmittel n-Hexan mit steigenden Mengen Äther; Gradientenanstieg 0,5 % Äther/min; Durchflußgeschwindigkeit 15 ml/h; Druck 10 atm (N_2); UV-Detektor 254 und 285 nm. *SC:* Adsorbens: Kieselgel, Aktivitätsstufe 2–3, Korngröße 0.063–0.200 mm Merck; Elutionsmittel: Petroläther (Sdp. 35–40°) (PAe), der mit steigenden Mengen Äther (Ae) versetzt wurde⁺. *Präp. DC:* Adsorbens: Kieselgel GF 254 Merck oder Woelm; Schichtdicke 0.5 mm; Fließmittel: PAe/Ae-Gemische, CH_2Cl_2 p.a., $CHCl_3$ p.a. und Gemische der beiden letzteren mit PAe⁺; Detektion UV-Licht.

Die chromatographischen Trennungen wurden unter Ausschluß des Tageslichtes durchgeführt und die Eluate unter N_2 eingengt. Bei der DC erfolgte das Abheben des Adsorbens mit der Substanz und deren Elution unmittelbar nach der Entwicklung der Platten.

Isolierung der Polyacetylene

6850 g der schonend getrockneten unterirdischen Teile von *Pituranthus tortuosus* (Desf.) Benth. u. Hook⁺⁺ wurden maschinell zerkleinert und mit PAe/Ae (1 : 1) bei Raumtemp. unter Lichtausschluß 14 d extrahiert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Die Auftrennung der unter N_2 auf ca. 150 ml eingengten Auszüge (Wasserbad bis 30°) erfolgte durch mehrfache SC bzw. DC. Fraktionen bzw. Eluate der Zonen mit gleichem oder ähnlichem UV-Spektrum wurden vereinigt, eingengt und erneut chromatographiert, bis sich das UV-Spektrum nicht mehr änderte.

+ Äther = mehrfach rektifizierter Äther; die angegebenen Mischungsverhältnisse bei Elutions- und Fließmitteln sind Volumenverhältnisse.

++ Frau Prof. Dr. G. M. Wassel, National Research Centre, Dokki-Cairo, danken wir für die Beschaffung und botanische Zuordnung des Pflanzenmaterials.

Heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-3-ol (Falcarinol) (1)

SC: PAe/Ae (90 : 10), Eluat: 1450 ml; DC: PAe/Ae (70 : 30), Rf 0.53, Ae-Eluat: 100 ml.

UV (Ae): λ_{\max} = 256.0, 242.3, 230.0, (218.5) nm.

IR (CCl₄): 3620, 3400, 1020 (OH); 3100, 3040, 1860, 1645, 990, 935, 700 (CH=CH₂, cis-CH=CH); 2260 (C≡C) cm⁻¹.

NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H; CH₃): 1.29 (m; (CH₂)_n); 2.03 (d, 2H; CH₂-C=); 5.0–5.6 (m, 4H; olef. H); 3.02 (d, J = 5.5 Hz, 2H; =C-CH₂-C≡); 4.85 (d, J = 5 Hz, 1H), 3.24 (s, 1H), 5.95 (m, J = 5 + 9.5 + 17 Hz, 1H) (≡C-CH(OH)-CH=).

MS (80°): m/e = 244 (5.8 % M⁺).

Oxidation von 1

25 ml der Ae-Lösung von 1 wurden unter N₂ eingedampft, in 8 ml CCl₄ aufgenommen, mit 45 mg aktiv. MnO₂ versetzt und unter N₂ bei Raumtemp. 15 min gerührt. Das über eine Säule (ϕ 8 mm) mit wasserfreiem Na₂SO₄ filtrierte Reaktionsgemisch wurde mit PAe/Ae (80 : 20) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.68 enthielt 2.

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

SC: PAe/Ae (93 : 7) und (90 : 10), Eluat: 2050 ml; zweimalige DC: PAe/Ae (80 : 20), Rf 0.68; PAe/CH₂Cl₂ (70 : 30), dreimal entwickelt, Rf 0.75, Ae-Eluat 50 ml.

UV (Ae): λ_{\max} = 292.4, 276.0, 261.2, (247) nm.

IR (CCl₄): 3040, 1620, 980, 965 (CH=CH₂); 2240, 2160, (2130) (C≡C); 1655, 1275 (CO) cm⁻¹.

NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H; CH₃): 1.31 (m; (CH₂)_n); 2.05 (d, 2H; CH₂-C=); 5.10–5.88 (m, J = 7 Hz, 2H; cis-CH=CH); 3.12 (d, J = 5.5 Hz, 2H; =C-CH₂-C≡); 5.93–6.70 (m, 3H; CO-CH=CH₂).

MS (60°): m/e = 242 (9.8 % M⁺).

1-Methoxy-heptadec-9c-4,6-diin-3-on (13)

25 ml der Ae-Lösung von 2 wurden unter N₂ eingedampft, in 10 ml Methanol aufgenommen und mit 0.04 ml 5 proz. H₂SO₄ 15 min auf 55–60° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die vereinigten Ae-Auszüge wurden mit 5 proz. NaHCO₃-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und mit PAe/Ae (80 : 20) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.48 enthielt 13.

UV (Ae): λ_{\max} = 281.8, 266.4, 252.5, 238.8, (227.5) nm.

IR (CCl₄): 3025, 1625 (CH=CH); 2815, 1120 (O-CH₃); 2235, 2145 (C≡C); 1675 (CO) cm⁻¹.

Gemisch aus Heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-3-ol (1) und Heptadec-9c-en-4,6-diin-3-ol (14)

25 ml der Ae-Lösung von 2 wurden unter N₂ eingedampft und in 10 ml eines Dioxan/Wasser-Gemisches (9 + 1) aufgenommen. Nach Zugabe von 40 ml NaBH₄ wurde das Gemisch 45 min bei 35–40° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und der Ansatz mit Ae ausgeschüttelt. Die vereinigten Ae-Auszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter N₂ auf 8 ml eingeeengt. UV (Ae): λ_{\max} = 255.9, 242.1, 229.9, (218) nm.

Heptadec-9c-en-4,6-diin-3-on (15)

Die Ae-Lösung von 1 und 14 wurde mit 45 mg aktiv. MnO₂ versetzt, 20 min wie bei 1 gehalten und mit PAe/Ae (85 : 15) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.59 enthielt 2, Ae-Eluat der Zone Rf 0.67 enthielt 15.

UV (Ae): λ_{\max} = 282.7, 266.9, 252.8, 240.4, (227.5) nm).

IR (CCl₄): 2235, 2145 (C≡C); 1675 (CO) cm⁻¹.

Heptadeca-2c,9c-dien-4,6-diin-1-ol (3)

SC: PAe/Ae (84 : 16), Eluat: 1350 ml; dreimalige DC: CHCl₃, zweimal entwickelt, Rf 0.45; PAe/Ae (60 : 40), Rf 0.35; CH₂Cl₂, dreimal entwickelt, Rf 0.59, Ae-Eluat: 30 ml.

UV (Ae): λ_{\max} = 283.2, 266.9, 252.7, 239.9, (228) nm.

IR (CCl₄): 3635, 3380, 1025 (OH); 3025 (CH=CH); 2235 (C≡C) cm⁻¹.

NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H; CH₃); 1.28 (m; (CH₂)_n); 2.03 (d, 2H; CH₂-C≡); 5.23–5.72 (m, J = 7 Hz, 3H; olef. H); 3.08 (d, J = 5.5 Hz, 2H; =C-CH₂-C≡); 6.04–6.38 (m, J = 7 Hz, 1H), 4.42 (d, J = 6 Hz, 2H), 1.56 (s, 1H) (=CH-CH₂-OH).

1-Acetoxy-heptadeca-2c,9c-dien-4,6-diin (16)

10 ml der Ae-Lösung von 3 wurden unter N₂ eingedampft, in 2 ml Essigsäureanhydrid p.a. und 3 Tropfen trockenem Pyridin aufgenommen und bei Raumtemp. 5 h unter N₂ stehengelassen. Nach Verdünnen mit Wasser wurde das Reaktionsgemisch mit Ae ausgeschüttelt. Die vereinigten Ae-Auszüge wurden nacheinander mit 5 proz. H₂SO₄, 5 proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und mit PAe/Ae (60 : 40) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.60 enthielt 16.

UV (Ae): λ_{\max} = 284.0, 267.7, 253.3, 240.4, 228.2 nm.

MS (100°): m/e = 286 (19.2 % M⁺).

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

20 ml der Ae-Lösung von 3 wurden unter N₂ eingedampft, in 5 ml CCl₄ aufgenommen, mit 15 mg aktiv. MnO₂ versetzt, wie bei 1 gehalten und mit PAe/Ae (60 : 40) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.66, 20 ml, enthielt 17.

UV (Ae): λ_{\max} = 313.6, 294.7, (279), (262), 228.8, 219.6 nm.

IR (CCl₄): 3025 (CH=CH); 2730, 1689 (CHO); 2230, 2135 (C≡) cm⁻¹.

NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H; CH₃); 1.29 (m; (CH₂)_n); 2.06 (d, 2H; CH₂-C=); 5.49 (m, 2H), 3.14 (d, J = 5.5 Hz, 2H) (CH=CH-CH₂-C≡); 6.26–6.75 (m, J = 7.5 Hz, 2H; ≡C-CH=CH-CO); 10.11 (d, J = 7.5 Hz, 1H; = C-CHO).

1,1-Dimethoxy-heptadeca-2c,9c-dien-4,6-diin (18)

3 ml der Ae-Lösung von 17 wurden unter N₂ eingedampft und in 3 ml Methanol aufgenommen. Die Lösung wurde in eine Quarzküvette von 1 cm Schichtdicke gegeben und mit 1 Tropfen 5 proz. H₂SO₄ versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde UV-spektralphotometrisch verfolgt.

UV (Methanol): λ_{\max} = 284.0, 267.6, 253.2, 240.3, (228.5) nm.

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

SC: PAe/Ae (72 : 28), Eluat: 2150 ml; das eingeeengte Eluat wurde zunächst dc mit CHCl₃, dreimal entwickelt, Rf 0.30 und anschließend sc aufgetrennt: PAe/Ae (87 : 13): Fraktion 182–200: 190 ml, DC: PAe/Ae (30 : 70), Rf 0.58, Ae-Eluat: 40 ml; Fraktion 201–225: 250 ml, zweimalige DC: PAe/Ae (30 : 70), Rf 0.55; PAe/Ae (30 : 70), Rf 0.58, Ae-Eluat: 40 ml; Fraktion 226–245: 200 ml, dreimalige DC: PAe/Ae (60 : 40), zweimal entwickelt, Rf 0.46; PAe/Ae (30 : 70), Rf 0.55; PAe/Ae (30 : 70), Rf 0.58, Ae-Eluat: 20 ml; Ae-Eluate der Zonen Rf 0.58 wurden vereinigt: 100 ml.

UV (Ae): λ_{\max} = 258.7, 244.9, 232.5 nm.

IR (CCl₄): 3610, 3350, 1015 (OH); 3095, 3025, 1860, 1650, 985, 935 (CH=CH₂); 2250, 2145 (C≡C) cm⁻¹.

NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H; CH₃); 1.32 (m; (CH₂)_n); 2.12 (d, 2H; CH₂-C=); 5.03–5.68 (m, 5H; 4 olef. H und cis=C-CH-C≡); 4.93 (d, J = 5 Hz, 1H), 5.98 (m, J = 5 + 9.5 + 17 Hz, 1H) (≡C-CH-CH=C); 3.82 (s, 2H; OH).

Oxidation von 4

75 ml der Ae-Lösung von 4 wurden unter N₂ eingedampft, wie bei 1 oxidiert und mit PAe/Ae (30 : 70) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.68, 60 ml, enthielt 19.

UV (Ae): λ_{\max} = 292.8, 276.4, 261.6, (246.5) nm.

IR (CCl₄): 3610, 3420, 1020 (OH); 3095, 3025, 1615, 980, 965 (CH=CH₂); 2230, 2140 (C≡C); 1655 (CO) cm⁻¹.

NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.9 (t, 3H; CH₃); 1.3 (m; (CH₂)_n); 2.15 (d, 2H; CH₂-C=); 5.12–5.90 (m, J = 7 Hz, 3H), 2.8 (s, 1H) (CH=CH-CH(OH)-C≡); 6.0–6.68 (m, 3H; CO-CH=CH₂).

MS (50°): m/e = 258 (8.5 % M⁺).

Ae-Eluat der Zone Rf 0.79 enthielt 20.

UV (Ae): λ_{\max} = 304.3, 286.5, 270.2, (255.5) nm.

IR (CCl₄): 3095, 3030, 1615, 980, 965 (CH=CH₂); 2190, 2135 (C≡C); 1655 (CO) cm⁻¹.

20 entstand aus 4 nach 60 min Reaktionszeit in größerer Menge als 19. 20 wurde auch aus 19 nach 45 min Reaktionszeit erhalten.

1-Methoxy-heptadec-9c-en-4,6-diin-8-ol-3-on (21)

60 ml der Ae-Lösung von 19 wurden unter N₂ eingedampft, in 10 ml Methanol aufgenommen, mit 0.05 ml 5 proz. H₂SO₄ versetzt, 30 min wie bei 2 behandelt und mit PAe/Ae (30 : 70) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.56 enthielt 21.

UV (Ae): λ_{\max} = 284.2, 268.4, 254.1, 240.8 nm.

IR (CCl₄): 3605, 3390, 1030 (OH); 3025, 1625 (CH=CH); 2815, 1120 (O-CH₃); 2230, 2140 (C=C); 1675 (CO) cm⁻¹.

Trennung der Verbindungen 5 und 9

SC: PAe/Ae (80 : 20) und (77 : 23); Eluat: 2750 ml; das eingeeingte Eluat wurde zunächst dc mit CHCl₃, dreimal entwickelt, Rf 0.68 und anschließend sc aufgetrennt: PAe/Ae (93 : 7) und (92 : 8): Fraktion 123–145: 230 ml, DC: CHCl₃, dreimal entwickelt, Rf 0.68, 0.73; Ae-Eluat der Zone Rf 0.68, 30 ml, enthielt 9, Ae-Eluat der Zone Rf 0.73 dc aufgetrennt: PAe/Ae (40 : 60), Rf 0.70; Ae-Eluat der Zone Rf 0.70, 10 ml, enthielt 5; Fraktion 146–185: 400 ml, DC: CHCl₃, dreimal entwickelt, Rf 0.68; DC: PAe/Ae (40 : 60), Rf 0.64; Ae-Eluat der Zone Rf 0.64, 10 ml, enthielt 9; die Ae-Lösungen von 9 wurden vereinigt: 40 ml.

3-Acetoxy-heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-8-ol (5)

UV (Ae): λ_{\max} = 259.3, 245.4, 232.4 nm.

MS (70°): m/e (%) = 302 (M⁺, 41.7), 259 (15.7), 242 (30), 228 (23.3), 217 (40.6), 191 (18.3), 177 (29.2), 159 (59.2), 145 (56.7), 131 (85), 117 (60), 105 (100), 91 (84.2), 83 (54.2), 77 (48.3), 69 (71.7).

3-Acetoxy-heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-8-on (22)

5 ml der Ae-Lösung von **5** wurden unter N₂ eingedampft, in 5 ml CCl₄ aufgenommen, mit 10 mg aktiv. MnO₂ versetzt, 10 min wie bei **1** gehalten und mit PAe/Ae (50 : 50) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.73 enthielt **22**.

UV (Ae): λ_{\max} = 291.2, 275.4, 261.7, (250) nm.

Verseifung und anschließende Oxidation von 5

5 ml der Ae-Lösung von **5** wurden unter N₂ auf 1 ml eingengt, mit 0.2 ml 0.5 proz. methanol. KOH versetzt und bei 0° 5 min unter N₂ stehengelassen. Nach Verdünnen mit Wasser wurde das Reaktionsgemisch mit Ae ausgeschüttelt. Die vereinigten Ae-Auszüge wurden mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Filtrat wurde unter N₂ eingedampft, wie bei **5** oxidiert und mit PAe/Ae (40 : 60) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.69 enthielt **20**.

Trennung der Verbindungen 6 und 10

SC: PAe/Ae (80 : 20), Eluat: 1250 ml; zweimalige DC: CHCl₃, dreimal entwickelt, Rf 0.56; PAe/Ae (70 : 30), dreimal entwickelt, Rf 0.72, Ae-Eluat der Zone Rf 0.72, 30 ml, enthielt **6** und **10**.

UV (Ae): λ_{\max} = 309, 291, (274.5), (258), 229, (221) nm.

IR (CCl₄): 3610, 3460, 1015 (OH); 3095, 3025, 1590, 985, 960, 935 (CH=CH₂, trans-CH=CH); 2230, 2140 (C≡C); 1745, 1230 (OCOCH₃); 1685 (CO) cm⁻¹.

NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0.89 (t; CH₃); 1.29 (m; (CH₂)_n); 1.59 (s; OH); 2.1 (s; OCOCH₃); 2.56 (t; CH₂-CO); 5.04 (m; ≡C-CH-C=); 5.18–6.26 (m; olef. H); 6.67 (s; CO-CH=CH-C≡).

Das Ae-Eluat wurde unter N₂ eingedampft, mit 60 mg NaBH₄ wie bei **2** behandelt (30 min) und mit PAe/Ae (40 : 60) dc getrennt.

Ae-Eluat der Zone Rf 0.38 enthielt **7**, Ae-Eluat der Zone Rf 0.68, 25 ml, enthielt **6**.

8-Acetoxy-heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-3-ol (8-Acetoxyfaltarinol) (6)

UV (Ae): λ_{\max} = 259.8, 245.6, 232.8 nm.

IR (CCl₄): 3610, 1015 (OH); 3025, 985, 935 (CH=CH₂); 2230 (C≡C); 1745, 1230 (OCOCH₃) cm⁻¹.

8-Acetoxy-heptadeca-1,9c-dien-4,6-diin-3-on (23)

15 ml der Ae-Lösung von **6** wurden unter N₂ auf 6 ml eingengt, mit 15 mg aktiv. MnO₂ versetzt, wie bei **1** gehalten und mit PAe/Ae (80 : 20) dc getrennt; zweimal entwickelt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.61 enthielt **23**.

UV (Ae): λ_{\max} = 290.2, 273.8, 258.9, (244.5) nm.

IR (CCl₄): 3025, 1615, 985, 965 (CH=CH₂); 2235, 2140 (C≡C); 1745, 1230 (OCOCH₃); 1655 (CO) cm⁻¹.

MS (70°): m/e = 300 (10.5 % M⁺).

1-Methoxy-8-acetoxy-heptadec-9c-en-4,6-diin-3-on (24)

Die Ae-Lösung von **23** wurde unter N₂ eingedampft, in 10 ml Methanol aufgenommen, 30 min wie bei **2** behandelt und mit PAe/Ae (60 : 40) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.51 enthielt **24**.

UV (Ae): λ_{\max} = 281.3, 265.9, 251.8, 238.6, (227.5) nm.

Verseifung und anschließende Oxidation von 6

10 ml der Ae-Lösung von 6 wurden unter N₂ auf 1 ml eingeeengt, mit 0.4 ml 0.5 proz. methanol. KOH versetzt, wie bei 5, verseift, oxidiert und dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.69 enthielt 20.

Trennung der Verbindungen 7 und 8

SC: PAe/Ae (72 : 28), Eluat: 5050 ml; dreimalige DC: PAe/Ae (30 : 70), Rf 0.49; CHCl₃, dreimal entwickelt, Rf 0.27; PAe/Ae (60 : 40), dreimal entwickelt, Rf 0.45, 0.51; Ae-Eluat der Zone Rf 0.45, 30 ml, enthielt 8, Ae-Eluat der Zone Rf 0.51, 100 ml, enthielt 7.

Heptadeca-1,8t-dien-4,6-diin-3,10-diol (7)

UV (Ae): λ_{\max} = 284.6, 268.5, 254.1, 241.3, (230), 215.6 nm.

IR (CCl₄): 3610, 3360, 1015 (OH); 3095, 3025, 1860, 1645, 985, 955, 930 (CH=CH₂, trans-CH=CH); 2230, 2145 (C≡C) cm⁻¹.

NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.87 (t, 3H; CH₃); 1.27 (m; (CH₂)_n); 4.07 (d, J = 5 Hz, 1H), 6.07 und 6.33 (dd, J = 5 + 16 Hz, 1H) (-CH-CH=C-); 4.97–5.97 (m, 4H; 4 olef. H); 4.82 (d, J = 5 Hz, 1H; ≡C-CH-C=C); 3.62 (s, 2H; OH).

Acetylierung von 7

20 ml der Ae-Lösung von 7 wurden unter N₂ eingedampft, in 4 ml Essigsäureanhydrid p.a. und 6 Tropfen trockenem Pyridin aufgenommen, 4 h wie bei 3 behandelt und mit PAe/Ae (60 : 40) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.51 enthielt das Diacetat von 7.

UV (Ae): λ_{\max} = 285.7, 269.4, 254.9, 242.0, (230.5), 215.5 nm.

MS (60°): m/e = 344 (17.6 % M⁺).

Heptadeca-1,8t-dien-4,6-diin-3,10-dion (25)

80 ml der Ae-Lösung von 7 wurden unter N₂ eingedampft, in 10 ml CCl₄ aufgenommen, mit 60 mg aktiv. MnO₂ versetzt, 75 min wie bei 1 gehalten und mit PAe/Ae (70 : 30) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.57, 50 ml, enthielt 25.

UV (Ae): λ_{\max} = 326.4, 306.2, 288.7, (263), 255.2 nm.

IR (CCl₄): 3030, 1615, 1590, 985, 965, 955 (CH=CH₂, trans-CH=CH); 2210, 2125, (C≡C); 1695, 1655 (CO) cm⁻¹.

1-Methoxy-heptadec-8t-en-4,6-diin-3,10-dion (27)

10 ml der Ae-Lösung von 25 wurden unter N₂ eingedampft, in 10 ml Methanol aufgenommen, 30 min wie bei 2 behandelt und mit PAe/Ae (40 : 60) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.69 enthielt 27.

UV (Ae): λ_{\max} = 320.4, 302.5, 285.2, 267.8, (249.5), 239.0, 228.3 nm.

IR (CCl₄): 3030, 1590, 955 (trans-CH=CH); 2815, 1120 (O-CH₃); 2210, 2130 (C≡C); 1675 (CO) cm⁻¹.

Heptadec-8t-en-4,6-diin-3,10-diol (29)

40 ml der Ae-Lösung von 25 wurden unter N₂ eingedampft, in 15 ml Dioxan/Wasser (9 + 1) aufgenommen, mit 50 mg NaBH₄ versetzt, 30 min wie bei 2 gehalten und mit PAe/Ae (60 : 40) dc getrennt; zweimal entwickelt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.39 enthielt 7, Ae-Eluat der Zone Rf 0.47, 20 ml, enthielt 29.

UV (Ae): λ_{\max} = 284.3, 268.1, 253.7, 241.0, (229.5), 215.2 nm.

Heptadec-8t-en-4,6-diin-3,10-dion (30)

10 ml der Ae-Lösung von **29** wurden unter N₂ eingedampft, in 7 ml CCl₄ aufgenommen, mit 20 mg aktiv. MnO₂ versetzt, 75 min wie bei **1** gehalten und mit PAe/Ae (75 : 25) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.57 enthielt **30**.

UV (Ae): λ max = 320.7, 301.4, 284.6, (267.5), (248), (230.5) nm.

Acetylierung von 29

10 ml der Ae-Lösung von **29** wurden unter N₂ eingedampft, wie bei **3** behandelt und mit PAe/Ae (60 : 40) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.58 enthielt das Diacetat von **29**.

UV (Ae): λ max = 285.1, 268.7, 254.4, 241.5, (230), 215.1 nm.

MS (50°): m/e = 346 (17.6 % M⁺).

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

UV (Ae): λ max = 284.9, 268.8, 254.3, 241.5, (230) nm.

IR (CCl₄): 3610, 3380, 1015 (OH); 3090, 3020, 1645, 985, 930 (CH=CH₂); 2230, 2140 (C≡C) cm⁻¹.

Acetylierung von 8

10 ml der Ae-Lösung von **8** wurden unter N₂ eingedampft, 4 h wie bei **3** behandelt und mit PAe/Ae (60 : 40) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.46 enthielt das Diacetat von **8**.

UV (Ae): λ max = 285.9, 269.6, 255.1, 242.1, (230.5), 215.5 nm.

MS (60°): m/e = 344 (12.3 % M⁺).

Heptadeca-1,8c-dien-4,6-diin-3,10-dion (26)

20 ml der Ae-Lösung von **8** wurden unter N₂ eingedampft, in 7 ml CCl₄ aufgenommen, mit 25 mg aktiv. MnO₂ versetzt, 50 min wie bei **1** gehalten und mit PAe/Ae (70 : 30) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.51 enthielt **26**.

UV (Ae): λ max = 325.5, 305.3, 287.7, (263), 252.8 nm.

1-Methoxy-heptadec-8c-en-4,6-diin-3,10-dion (28)

Die Ae-Lösung von **26** wurde unter N₂ eingedampft, in 10 ml Methanol aufgenommen, wie bei **2** behandelt und mit PAe/Ae (40 : 60) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.63 enthielt **28**.

UV (Ae): λ max = 320.1, 302.2, 284.9, 267.5, (249), (338.5), 228.0 nm.

10-Acetoxy-heptadeca-1,8t-dien-4,6-diin-3-ol (9)

UV (Ae): λ max = 285.2, 268.9, 254.4, 241.5, 229.5, 215.1 nm.

IR (CCl₄): 3605, 3460, 1020 (OH); 3095, 3025, 1640, 985, 955, 930 (CH=CH₂, trans-CH=CH); 2250, 2140 (C≡C); 1740, 1235 (OCOCH₃) cm⁻¹.

NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H; CH₃); 1.27 (m; (CH₂)_n); 5.05–6.23 (m, 6H; -CH-C=C- und 5 olef. H); 2.02 (s, 3H; OCOCH₃); 4.85 (m, 1H; ≡C-CH-C=C); 1.78 (s, 1H; OH).

MS (50°): m/e = 302 (18.5 % M⁺).

Verseifung und anschließende Oxidation von 9

20 ml der Ae-Lösung von **9** wurden unter N₂ eingedampft, in 8 ml 0.5proz. methanol. KOH aufgenommen, bei Raumtemp. 15 min unter N₂ stehengelassen, wie bei **5** aufgearbeitet und mit PAe/Ae (40 : 60) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.38, das **7** enthielt, wurde unter N₂ einge-

dampft, 20 min wie bei **3** oxidiert und mit PAe/Ae (75 : 25) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.50 enthielt **25**.

10-Acetoxy-heptadeca-1,8t-dien-4,6-diin-3-on (31)

20 ml der Ae-Lösung von **9** wurden unter N₂ eingedampft, 15 min wie bei **29** oxidiert und mit PAe/Ae (50 : 50) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.68 enthielt **31**.
UV (Ae): λ max = 319.2, 300.0, 284.8, 269.2, (251.5), 239.2 nm.

1-Methoxy-10-acetoxy-heptadec-8t-en-4,6-diin-3-on (32)

Die Ae-Lösung von **31** wurde unter N₂ eingedampft, in 10 ml Methanol aufgenommen, wie bei **19** behandelt und mit PAe/Ae (50 : 50) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.59 enthielt **32**.
UV (Ae): λ max = 312.8, 294.2, 279.8, 266.7, (253), (236), 226.2 nm.

Trennung der Verbindungen 10 und 11

SC: PAe/Ae (80 : 20), Eluat: 2450 ml; DC: PAe/Ae (40 : 60), Rf 0.68; DC: CHCl₃, dreimal entwickelt, Rf 0.50, 0.54; Ae-Eluat der Zone Rf 0.54 dc aufgetrennt PAe/Ae (70 : 30), dreimal entwickelt, Rf 0.60, 0.69; Ae-Eluat der Zone Rf 0.69, 50 ml, enthielt **10**, Ae-Eluat der Zone Rf 0.60 wurde mit Ae-Eluat der Zone Rf 0.50 (vorhergehende dc-Trennung) vereinigt, eingengt und dc aufgetrennt: PAe/Ae (70 : 30), dreimal entwickelt, Rf 0.60; Ae-Eluat der Zone Rf 0.60, 10 ml, enthielt **11**.

Heptadeca-1,8t-dien-4,6-diin-3-ol-10-on (10)

UV (Ae): λ max = 309, 291, (274.5), (258), 229, (221) nm.
IR (CCl₄): 3610, 3460, 1015 (OH); 3095, 3025, 1590, 985, 960, 935 (CH=CH₂, trans-CH=CH); 2230, 2140 (C≡C); 1685 (CO) cm⁻¹.
NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H; CH₃); 1.29 (m; (CH₂)_n); 2.56 (t, 2H; CH₂-CO); 6.67 (s, 2H; CO-CH=CH-C≡); 5.04 (d, 1H; ≡C-CH=C=); 1.84 (s, 1H; OH); 5.18–6.26 (m, 3H; CH=CH₂).

Hydrierung und anschließende Oxidation von 10

Die Ae-Lösung von **10** wurde unter N₂ eingedampft, mit 60 mg NaBH₄ wie bei **25** behandelt und mit PAe/Ae (40 : 60) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.38, das **7** enthielt, wurde unter N₂ eingedampft, in 8 ml CCl₄ aufgenommen, mit 30 mg aktiv. MnO₂ versetzt, 75 min wie bei **1** gehalten und mit PAe/Ae (75 : 25) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.50 enthielt **25**.

Heptadeca-1,8c-dien-4,6-diin-3-ol-10-on (11)

UV (Ae): λ max = 305.5, 287.7, 272.5, (257.5), 230.0, 222.2 nm.
IR (CCl₄): 3605, 3420, 1015 (OH); 3025, 980, 930 (CH=CH₂), 2220, 2135 (C≡C); 1675 (CO) cm⁻¹.

Hydrierung und anschließende Oxidation von 11

Die Ae-Lösung von **11** wurde unter N₂ eingedampft, in 6 ml Dioxan/Wasser (9 + 1) aufgenommen, mit 30 mg NaBH₄ wie bei **2** behandelt (30 min) und mit PAe/Ae (50 : 50) dc getrennt; zweimal entwickelt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.43, das **8** enthielt, wurde unter N₂ eingedampft und wie bei **3** oxidiert. Die filtrierte Lösung enthielt **26**.

Verbindung 12

SC: PAe/Ae (95 : 5), Eluat: 2850 ml; DC: PAe/CHCl₃ (80 : 20), dreimal entwickelt, Rf 0.61, 0.66; Ae-Eluate der Zonen Rf 0.61 und 0.66 wurden vereinigt und dc aufgetrennt: PAe/CH₂Cl₂ (40 : 60), Rf 0.74; DC: PAe/Ae (85 : 15), Rf 0.64; Ae-Eluat der Zone Rf 0.64, 30 ml, enthielt **12** und Begleitstoffe.

UV (Ae): λ max = 285.3, 269.2, 254.8, 241.4, (230.5) nm.

IR (CCl₄) 2235, 2130 (C \equiv C); 1735 s (COOR); 1670 m (CO) cm⁻¹.

Hydrierung von 12

Die Ae-Lösung von **12** mit Begleitstoffen wurde unter N₂ eingedampft, mit 20 mg NaBH₄ wie bei **2** behandelt (30 min) und mit PAe/Ae (85 : 15) dc getrennt; Abtrennung von Begleitstoffen (Rf 0.64). Ae-Eluat der Zonen Rf 0.17–0.59 enthielt das Reduktionsprodukt von **12** mit restlichen Begleitstoffen.

UV (Ae): λ max = 255.5, 242, 230.5 nm.

IR (CCl₄): 3620 (OH); 2250 (C \equiv C); 1735 (COOR) cm⁻¹.

Oxidation des Reduktionsproduktes von 12

Die Ae-Lösung des Reduktionsproduktes von **12** mit Begleitstoffen wurde unter N₂ eingedampft, 10 min wie bei **3** oxidiert und mit PAe/Ae (85 : 15) dc getrennt. Ae-Eluat der Zone Rf 0.64 enthielt die nicht völlig reine Verbindung **12**.

UV (Ae): λ max = 285.3, 269.2, 255.0, 242.1, (231) nm.

IR (CCl₄): 2235, 2130 (C \equiv C); 1735 m (COOR); 1670 m (CO) cm⁻¹.

NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t; CH₃); 1.28 (m; (CH₂)_n); 2.50 (t; CH₂-CO); 3.09 (d, J = 5.5 Hz; \equiv C-CH₂-C=); 5.18–5.56 (m, J = 7 Hz; cis-CH=CH).