

FERDINAND BOHLMANN, PETER HERBST, CHRISTIAN ARNDT,
HUBERT SCHÖNOWSKY und HARALD GLEINIG

Polyacetylenverbindungen, XXXIV¹⁾

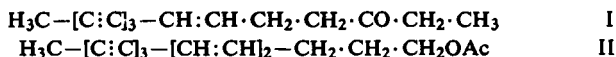
Über einen neuen Typ von Polyacetylenverbindungen
aus verschiedenen Vertretern des Tribus *Anthemideae* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 15. Mai 1961)

Die Isolierung von insgesamt elf neuen Polyacetylenverbindungen aus *Matricaria*- und *Chrysanthemum*-Arten wird beschrieben. Die meisten Verbindungen leiten sich von einem bisher nicht bekannten heterocyclischen System ab. Während aus *Matricaria matricarioides* L. und *Chrysanthemum leucanthemum* L. nur C₁₃-Verbindungen isoliert wurden, handelt es sich bei dem Polyin aus *Tanacetum vulgare* L. um eine C₁₄-Verbindung.

Vor einiger Zeit haben wir über die Polyacetylenverbindungen aus den Wurzeln von *Tanacetum vulgare* L. berichtet²⁾. Neben den beiden C₁₄-Verbindungen I und II haben wir eine weitere kristalline Substanz der analytischen Zusammensetzung C₁₄H₁₄O₂



isoliert. Die Struktur dieser Verbindung war jedoch noch unklar. Das UV-Spektrum ist wenig charakteristisch und deutet zunächst nicht auf das Vorliegen eines Polyins hin; im IR-Spektrum ist jedoch deutlich die Acetylschwingung zu sehen (s. Abbild. 4).

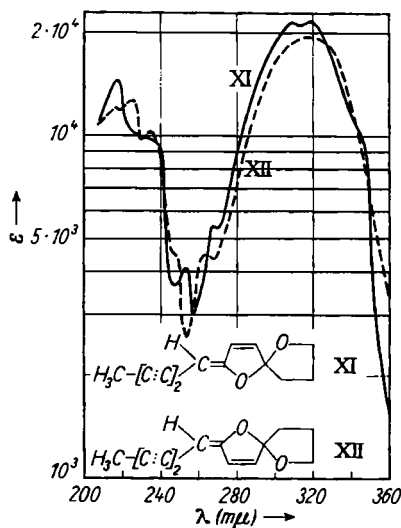
Bei der Untersuchung anderer Vertreter des Tribus *Anthemideae* L. sind wir sehr häufig auf Verbindungen mit ähnlich uncharakteristischen UV-Spektren und sehr bandenreichen IR-Spektren gestoßen. Eingehend wurden zunächst die Inhaltsstoffe der strahlenlosen Kamille — *Matricaria matricarioides* L. — untersucht.

Aus den oberirdischen Teilen von *Matricaria matricarioides* L. lassen sich zwei Verbindungen isolieren, die nach ihrem UV-Spektrum sehr ähnlich gebaut sein dürften wie die Verbindung aus *Tanacetum vulgare* L. Die beiden Polyine haben sehr ähnliche UV-Spektren (s. Abbild. 1), unterscheiden sich jedoch in ihren IR-Spektren (s. Abbild. 2) ziemlich stark voneinander. Die Trennung der beiden optisch aktiven Verbindungen voneinander sowie die Abtrennung anderer Begleitstoffe macht beträchtliche Schwierigkeiten. Die bei der Chromatographie an Aluminiumoxyd zuerst eluierbare Verbindung kristallisiert aus Petroläther, während die andere Substanz bei Raumtemperatur ölig ist. Diese beiden Polyine lassen sich auch aus dem Extrakt der gewöhnlichen Kamille — *Matricaria chamomilla* L. — isolieren.

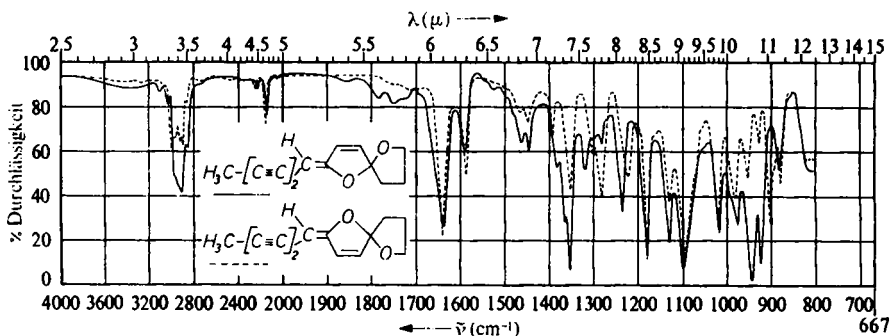
¹⁾ XXXIII. Mitteil.: F. BOHLMANN und H. BORNOWSKI, Chem. Ber. 94, 3189 [1961], vorstehend.

²⁾ F. BOHLMANN, CH. ARNDT und H. BORNOWSKI, Chem. Ber. 93, 1937 [1960].

Beiden Verbindungen kommt auf Grund der Elementaranalyse die gleiche Summenformel $C_{13}H_{12}O_2$ zu. Bestrahlt man die kristalline Substanz in Äther mit UV-Licht, so wandelt sie sich weitgehend in die zweite ölige Verbindung um. Andererseits erhält man durch Bestrahlen der öligen Verbindung teilweise die kristalline



Abbild. 1. UV-Spektrum von XI (—) und XII (-----) in Äther



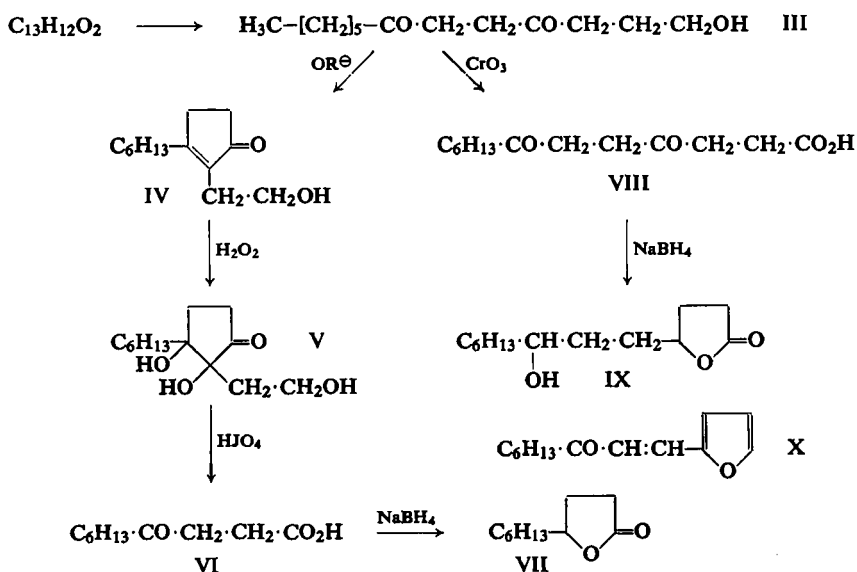
Abbild. 2. IR-Spektrum von XI (—) und XII (-----) in Tetrachlorkohlenstoff

Substanz. Man kann die Isomerisierung sehr gut durch Messen der optischen Aktivität verfolgen. Die beiden reinen Polyine isoliert man aus dem Gemisch durch Chromatographie. Dieser Befund deutet zusammen mit den UV-Spektren auf ein *cis-trans*-Isomerenpaar hin.

Um einen Einblick in die Struktur dieses neuen Typs zu bekommen, haben wir zunächst die kristalline Verbindung genauer untersucht. Die Polyinnatur läßt sich durch den Ozonabbau sicherstellen. Je nach Aufarbeitung des Ozonids isoliert man entweder Hexadiin-(2.4)-säure-(1) oder Hexadiin-(2.4)-al-(1), die in Form ihrer Hydrierungsprodukte als Methyl ester bzw. Dinitrophenylhydrazon eindeutig identifiziert werden.

Die Klärung des Grundgerüsts des Polyins sollte die katalytische Perhydrierung bringen. Hierbei erhält man jedoch zunächst überraschende Ergebnisse. Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium als Katalysator isoliert man in einer Ausbeute von etwa 50% Kristalle der Summenformel $C_{13}H_{24}O_3$. Somit ist gegenüber der Ausgangsverbindung ein Sauerstoffatom hinzugekommen, was nur durch Wasseraufnahme erklärbar ist. Man erhält daher die Kristalle nur, wenn man wie üblich den Wasserstoff einer Gasbürette mit Wasser als Sperrflüssigkeit entnimmt. Das IR-Spektrum dieser Substanz zeigt eine Carbonyl- und eine Hydroxylschwingung, so daß auf Grund der Elementaranalyse ein Diketoalkohol vorliegen muß. Die Chromsäureoxydation der Verbindung liefert eine Carbonsäure, die Hydroxylfunktion ist also primär. Die Natriumborhydridreduktion dieser Säure führt zu einem Fünfring-Lacton, woraus folgt, daß die eine der beiden Ketogruppen im Hydrierungsprodukt zur Hydroxylgruppe γ -ständig angeordnet ist.

Erwärmt man andererseits das Hydrierungsprodukt mit methanolischer Kalilauge, so tritt sehr leicht innere Aldolkondensation zu einem ungesättigten Fünfring-Keton ein, wie durch das IR-Spektrum der erhaltenen Verbindung belegt wird. Die Struktur dieses Ketons wird durch dessen Abbau weiter geklärt. Nach Hydroxylierung der Doppelbindung mit alkalischer Wasserstoffperoxydlösung spaltet man das Diol mit Perjodsäure. Dabei wird in guter Ausbeute eine Ketocarbonsäure der Summenformel $C_{10}H_{18}O_3$ erhalten. Diese Säure bildet nach Reduktion der Ketogruppe wiederum ein Fünfring-Lacton, wodurch eine γ -ständige Ketogruppe angezeigt wird. Wie erwartet zeigt der Misch-Schmelzpunkt mit synthetisch dargestellter 4-Keto-decansäure-(1) keine Depression.



Die beschriebenen Reaktionen lassen für die Struktur des Hydrierungsproduktes nur eine einzige Möglichkeit (III) zu, wie aus dem vorstehenden Reaktionsschema zu ersehen ist.

Die endgültige Bestätigung der Struktur des Diketoalkohols (III) erbringt schließlich die Synthese der Carbonsäure VIII. Durch Kondensation von Methylhexylketon mit Furfurol in alkalischem Medium erhält man das Keton X, welches nach bekanntem Verfahren³⁾ in Verbindung VIII übergeführt wird.

Die Verknüpfung der Struktur des Hydrierungsproduktes III mit der des Polyins bereitet naturgemäß Schwierigkeiten. Es muß bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von Wasser eine hydrolytische Spaltung eintreten. In seinem IR-Spektrum weist das Polyin zwar Banden auf, die zweifellos einer Enoläthergruppe zuzuordnen sind. Eine Enolätherspaltung gelingt jedoch nicht. Behandelt man das kristalline Polyin bei Raumtemperatur in Methanol mit *p*-Toluolsulfonsäure, so erfolgt Isomerisierung zum Racemat des öligen Polyins. Demnach wird bei der Hydrierung eine Verbindung durchlaufen, die besonders leicht hydrolytisch spaltbar ist. Dabei ist zu bemerken, daß III nur bei der Hydrierung in Äther oder Hexan als Lösungsmittel in guten Ausbeuten erhalten wird; schon in Methanol isoliert man praktisch nur ölige Verbindungen, die auf Grund ihrer IR-Spektren Ätherringe enthalten müssen. Auch Wasserzusatz führt keineswegs zur Erhöhung der Ausbeute an kristallinem Hydrierungsprodukt. Alle die geschilderten Umsetzungen lassen sich mit den gleichen Ergebnissen auch mit dem öligen Isomeren durchführen. Bei der Umsetzung des kristallinen Polyins mit Osmiumsäure erhält man in etwa 30-proz. Ausbeute ein Diol der Summenformel $C_{13}H_{14}O_4$ mit einem für Diin-enoläther typischen UV-Spektrum.

Die Strukturformel für diesen neuen Polyintyp muß mit folgenden Tatsachen in Einklang zu bringen sein:

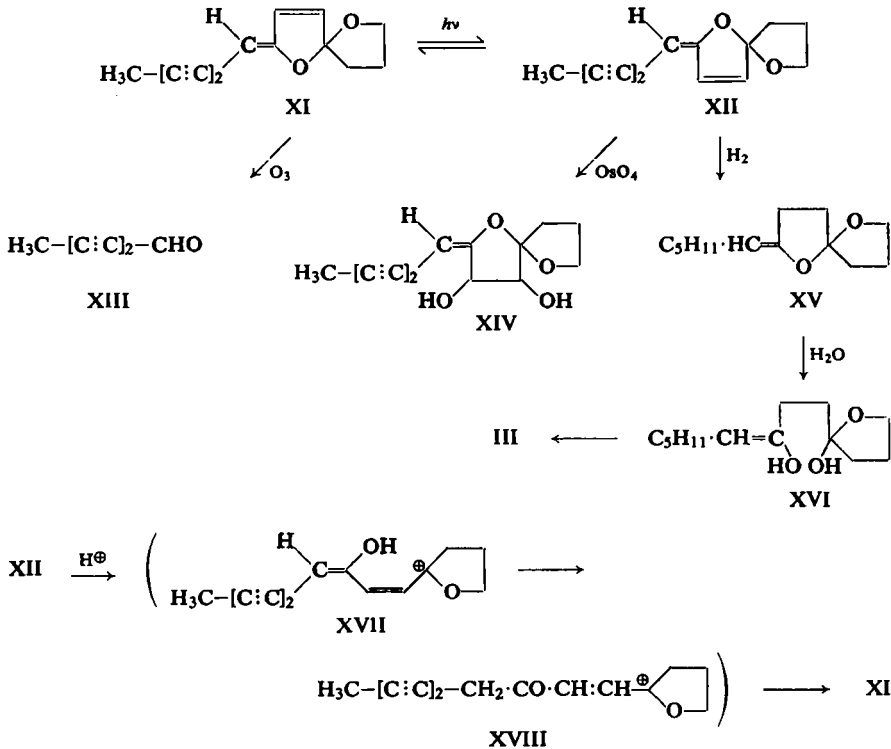
1. Die Summenformel lautet $C_{13}H_{12}O_2$.
2. Die Substanz enthält wenigstens ein asymmetrisches C-Atom, durch Säurebehandlung erfolgt Racemisierung.
3. Die Verbindung ist isomerisierbar.
4. Die Seitenkette der Verbindung ist $H_3C-[C:Cl]_2-C \begin{array}{l} | \\ H \\ | \\ C-O- \end{array}$
5. Nach dem UV-Spektrum steht zusätzlich noch eine Doppelbindung in Konjugation zum Diin-enoläther.
6. Beide Sauerstoffatome liegen nach dem IR-Spektrum als Äther vor.
7. Die Verbindung muß eine unverzweigte Kohlenstoffkette mit Sauerstoffsubstitution haben, mit der die Struktur des Hydrierungsproduktes vereinbar ist.

Alle diese Voraussetzungen lassen sich nur mit den Formeln XI bzw. XII in Einklang bringen. Die aufgeführten Reaktionen lassen sich in das Schema auf S. 3197 einordnen.

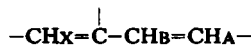
Der angenommene Mechanismus für die Bildung des Hydrierungsproduktes III schließt also nach Hydrierung der Dreifachbindungen und der disubstituierten Doppelbindung zu XV eine hydrolytische Spaltung der Enoläther bzw. Ketalgruppierung ein und führt somit zum Diketoalkohol III. Dieser Mechanismus läuft offenbar nur ab, wenn die Hydrierung nicht zu schnell verläuft. In polaren Lösungsmitteln wird XV sofort weiterhydriert, und man erhält gesättigte Äther. Die Tatsache,

³⁾ H. HUNSDIECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 453 [1942].

daß XII in Methanol durch Protonenkatalyse racemisiert und isomerisiert wird, ist infolge der Enoläther-Ketalstruktur leicht verständlich. Die Öffnung des ungesättigten Ringes verläuft zweifellos über das Kation XVII, das dann über die Ketonform XVIII isomerisiert, um erneut zu cyclisieren.

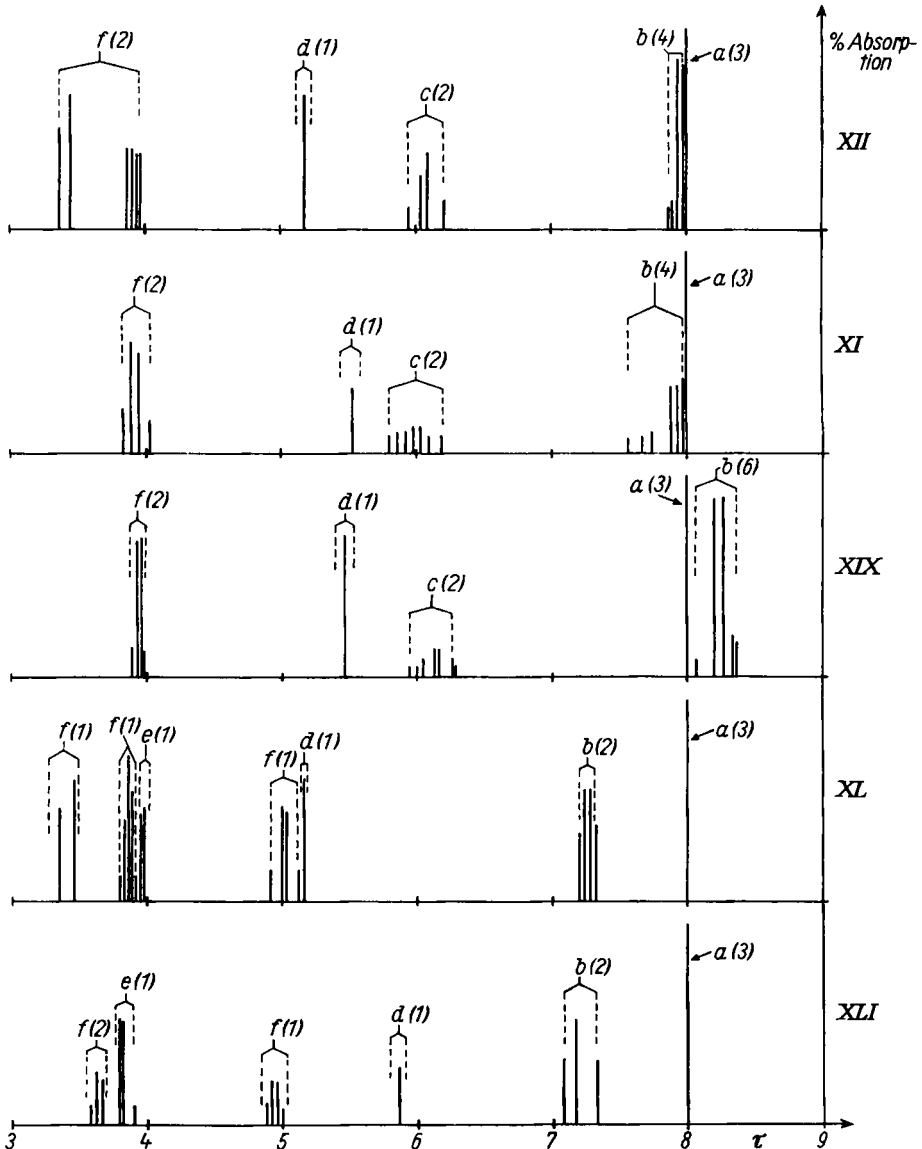


Als weitere Bestätigung der Formeln XI und XII können auch die Kernresonanzspektren (im folgenden kurz NMR-Spektren)⁴⁾ gewertet werden. In den Spektren von XI und XII ist zunächst ein scharfes Signal für die drei Protonen der Methylgruppe zu sehen (s. Abbild. 3), das bei hoher Auflösung als Doublett erscheint. Dann folgt ein etwas verwaschenes Signal für die vier Protonen im gesättigten Fünfring, die nicht an einem sauerstoffsubstituierten Kohlenstoffatom stehen. Auch das Signal für die beiden Protonen neben dem Äthersauerstoff im Fünfring ist komplex. Die darauffolgenden Signale sind für die beiden Verbindungen recht verschieden. Es treten jedoch intensitätsmäßig jeweils Multipletts für drei olefinische Protonen auf, die recht gut einem ABX-System entsprechen. Da das X-Proton sehr schwach mit A und B gekoppelt ist, muß folgender Typ vorliegen:



⁴⁾ Die NMR-Spektren sind von Herrn Dr. A. MELERA, Varian A. G., Zürich, gemessen, dem wir auch an dieser Stelle herzlich danken. Herrn Dr. JACKMAN, Imperial College, London, danken wir für die Diskussion der Spektren.

Bemerkenswert ist die Kopplung von X mit den Protonen der Methylgruppe über die beiden Dreifachbindungen, die sich in einer Aufspaltung des peaks bei $\tau = 7.9$ zeigt. Eine klare Zuordnung, welchem der beiden Isomeren die *trans*- bzw. *cis*-Struktur

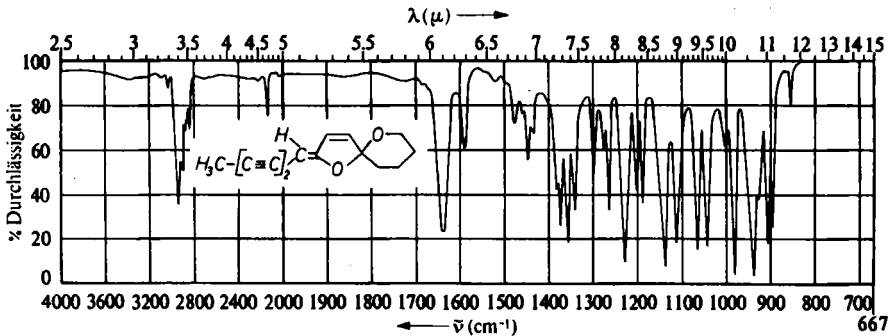


Abbild. 3. NMR-Spektren von XI, XII, XIX, XL, XLI in Tetrachlorkohlenstoff

zuzuordnen ist, macht infolge nicht vorhandener Vergleichsmöglichkeiten gewisse Schwierigkeiten. Das NMR-Spektrum der kristallinen Verbindung XII dürfte jedoch ebenso wie das UV-Spektrum und die Gleichgewichtslage der Isomerisierung mit

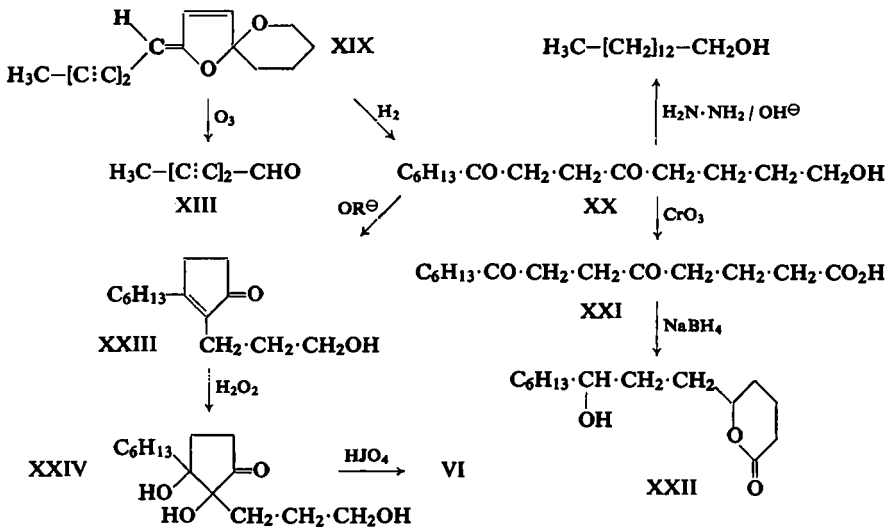
UV-Licht oder Säure für die *cis*-Struktur (XII) sprechen. Berücksichtigt man die Verteilung der verschiedenen Typen von Protonen, so sind die NMR-Spektren gut mit den Strukturen XI und XII vereinbar.

Nachdem die Untersuchungen über die Matricaria-Polyine soweit gediehen waren, haben wir uns erneut dem Polyin unbekannter Struktur aus *Tanacetum vulgare* L.²⁾ der Summenformel $C_{14}H_{14}O_2$ zugewandt.



Abbild. 4. IR-Spektrum von XIX in Tetrachlorkohlenstoff

Bei der Ozonisierung dieser Verbindung erhält man ebenfalls je nach der Aufarbeitung entweder Hexadiinal bzw. Hexadiänsäure. Da das UV-Spektrum dieser Substanz praktisch identisch ist mit dem von XI und das IR-Spektrum (s. Abbild. 4) ebenfalls Enolätherbanden aufweist, dürfte hier das gleiche chromophore System wie bei XI vorliegen. So sind auch bei der katalytischen Hydrierung die analogen



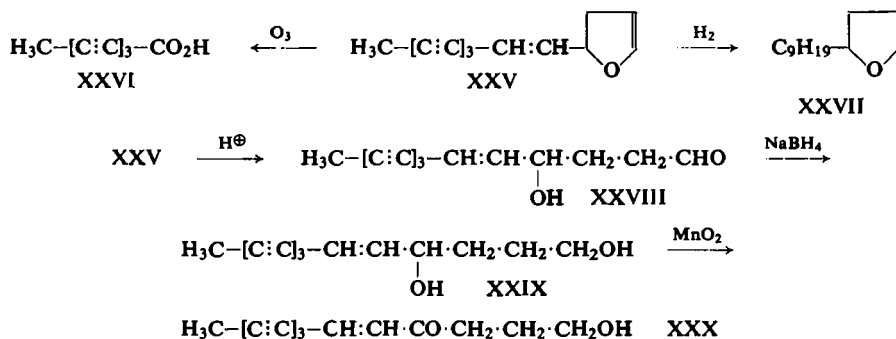
Ergebnisse zu beobachten. Man erhält wiederum einen kristallinen Diketoalkohol, diesmal jedoch mit der analytischen Zusammensetzung $C_{14}H_{26}O_3$. Bei der Wolff-Kishner-Reduktion erhält man glatt n-Tetradecanol, das sich als Acetat gaschromato-

graphisch identifizieren läßt. Die Oxydation des Alkohols liefert eine Diketosäure, die nach der Reduktion der Ketogruppen jetzt jedoch ein Sechsring-Lacton ergibt. Bei der innermolekularen Aldolkondensation des Hydrierungsproduktes erhält man wieder ein ungesättigtes Fünfring-Keton, dessen Abbau 4-Keto-decansäure ergibt. Diese Ergebnisse lassen sich zwanglos in das Schema auf S. 3199 einordnen.

Das NMR-Spektrum von XIX (s. Abbild. 3) ist weitgehend analog dem von XI. Dieses spricht für eine *trans*-Struktur. Der Unterschied der Spektren von XI und XIX ist vor allem durch das Vorliegen des Sechsrings zu erklären. Man beobachtet daher ein Signal, das sechs Protonen an gesättigten Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist. Dieses weist jedoch gegenüber Verbindung XI eine geringere chemische Verschiebung auf. Wie man am Modell sieht, ist in diesen Systemen der Sechsring weniger gespannt als der Fünfring, wodurch die Unterschiede im NMR-Spektrum hinreichend gedeutet sein dürften.

Ähnliche Strukturen liegen auch den Inhaltsstoffen einer Gartenhybride von *Chrysanthemum leucanthemum* L. zugrunde. Insgesamt werden nach mehrfacher sorgfältiger Chromatographie zehn verschiedene Polyine isoliert.

Bei der chromatographischen Auftrennung des Wurzelextraktes erhält man zuerst eine Verbindung mit einem feinstrukturierten UV-Spektrum, welches einem Triin-en zuzuordnen ist. Neben Acetylen- und Doppelbindungsschwingungen weist das IR-Spektrum zusätzlich noch eine Enolätherbande auf. Die Analyse der optisch aktiven Verbindung ergibt die Summenformel $C_{13}H_{10}O$. Bei der oxydativen Spaltung des Ozonids erhält man Octatriensäure, die gaschromatographisch in Form des perhydrierten Methylesters identifiziert wird. Hydrolytische Spaltung des Enoläthers mit verd. Säure und Reduktion der entstandenen Carbonylfunktion liefert ein Diol, welches mit Mangandioxyd zum Triin-en-on XXX dehydriert wird. Die Perhydrierung des Polyins ergibt *n*-Nonyl-tetrahydrofuran (XXVII), wie gaschromatographisch durch Vergleich mit dem synthetisch dargestellten Äther XXVII sichergestellt wird. Somit kann man für das Polyin die Formel XXV annehmen:

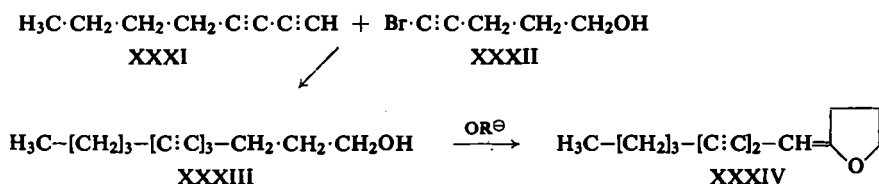


Zur Synthese von XXVII wird Octadiin-(1.3) (XXXI)⁵⁾ mit 5-Brom-pentin-(4)-ol-(1) (XXXII)⁶⁾ nach dem Verfahren von V. CHODKIEWICZ⁶⁾ verknüpft. Das Reaktions-

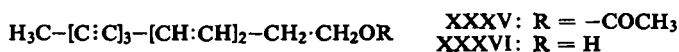
⁵⁾ J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1952, 1993.

⁶⁾ P. CADIOT und V. CHODKIEWICZ, Ann. Chimie 1957, 819.

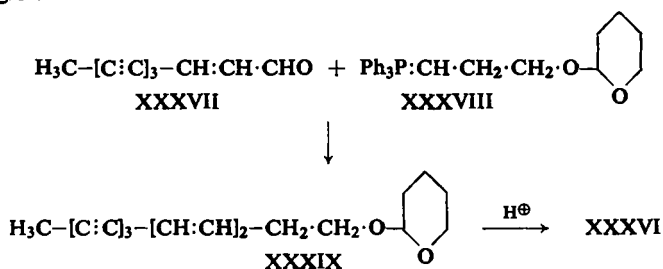
produkt XXXIII isomerisiert man in üblicher Weise alkalisch zu 2-[Nonadiin-(2.4)-yliden-(1)]-tetrahydrofuran (XXXIV). Katalytische Hydrierung von XXXIV ergibt XXVII.



Als nächstes Polyin isoliert man einen noch unreinen Ester, wiederum in sehr kleiner Menge, mit dem UV-Spektrum eines Triin-diens. Durch Verseifung erhält man daraus einen kristallinen Alkohol, dessen Hydroxylgruppe mit Mangandioxyd nicht oxydierbar ist, also nicht allylständig zum chromophoren System steht. Die Perhydrierung des Alkohols liefert n-Tridecanol-(1), wie gaschromatographisch durch Vergleich der Acetate sichergestellt wird. Die direkte Hydrierung des rohen Polyinesters führt zu n-Tridecanol-(1)-acetat. Somit besitzt das Polyin wahrscheinlich die Struktur XXXV:



Durch Synthese läßt sich diese Vermutung endgültig sicherstellen. Durch Umsetzung von Decatriin-(4.6.8)-en-(2)-al-(1) (XXXVII)⁷⁾ mit dem Ylen XXXVIII⁸⁾ erhält man in mäßiger Ausbeute den Tetrahydropyranyläther XXXIX, der nach saurer Hydrolyse XXXVI ergibt.



Die nächsten beiden Substanzen, die man bei der Chromatographie des Extraktes eluiert, sind die Polyine XI und XII, die wir auch aus *Matricaria matricarioides* L. isoliert haben. Im Gegensatz zu den Verbindungen aus *Matricaria* handelt es sich hier aber bei XI um den optischen Antipoden.

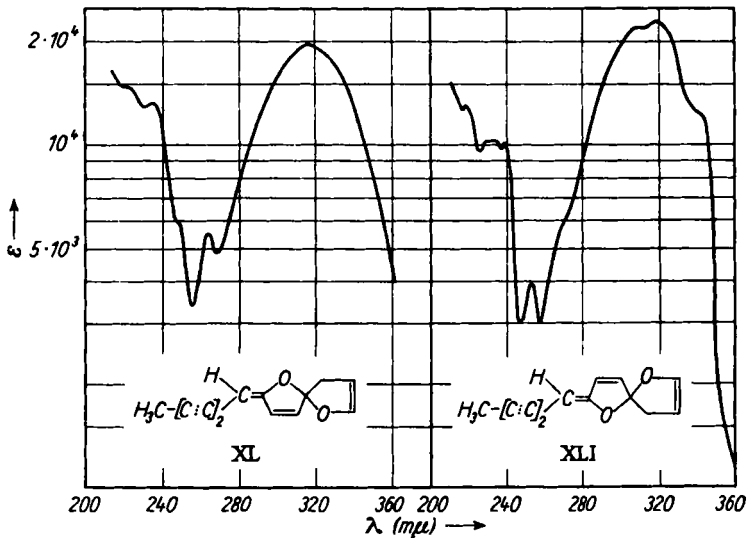
Die nächsten Fraktionen der Hauptchromatographie enthalten ein Gemisch verschiedener Polyine, die erst nach mehrfacher, sorgfältiger Chromatographie rein erhalten werden. Die Hauptmenge dieses Gemisches bildet eine kristalline, optisch aktive Verbindung, deren UV-Spektrum sehr dem der Verbindung XII ähnelt (s. Abbild. 5). Das IR-Spektrum zeigt neben Acetylen- wiederum Enolätherbanden

7) F. BOHLMANN, E. INHOFFEN und P. HERBST, Chem. Ber. 90, 1661 [1957].

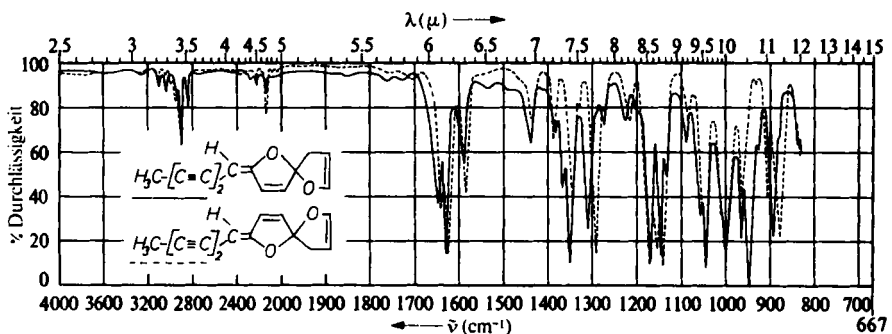
8) F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und P. HERBST, Chem. Ber. 93, 1931 [1960].

(s. Abbild. 6). Im ganzen ist das Spektrum jedoch stärker strukturiert als das von XII. Die Elementaranalyse ergibt Werte, die auf die Summenformel $C_{13}H_{10}O_2$ stimmen. Somit liegt eventuell eine XII analoge Substanz mit einer weiteren Doppelbindung vor.

Nur geringfügig polarer verhält sich bei der Chromatographie die nächste Substanz. Ihr UV-Spektrum (s. Abbild. 5) unterscheidet sich von der soeben beschriebenen Verbindung nur unwesentlich und steht zu diesem in einem ähnlichen Verhältnis wie die UV-Spektren von XI und XII zueinander. Das IR-Spektrum (s. Abbild. 6) dieser Substanz ist jedoch sehr verschieden von dem der obigen Verbindung. Nach der Analyse hat auch dieses Polyin die Summenformel $C_{13}H_{10}O_2$. Somit ist auch hier das Vorliegen eines *cis-trans*-Isomerenpaares sehr wahrscheinlich. Diese Annahme läßt sich wiederum durch wechselseitige UV-Isomerisierung der beiden Substanzen sicherstellen. So führen auch alle mit beiden Verbindungen unternommenen Reaktionen jeweils zum gleichen Ergebnis.



Abbild. 5. UV-Spektren von XL und XLI in Äther



Abbild. 6. IR-Spektren von XL (—) und XLI (-----) in Tetrachlorkohlenstoff

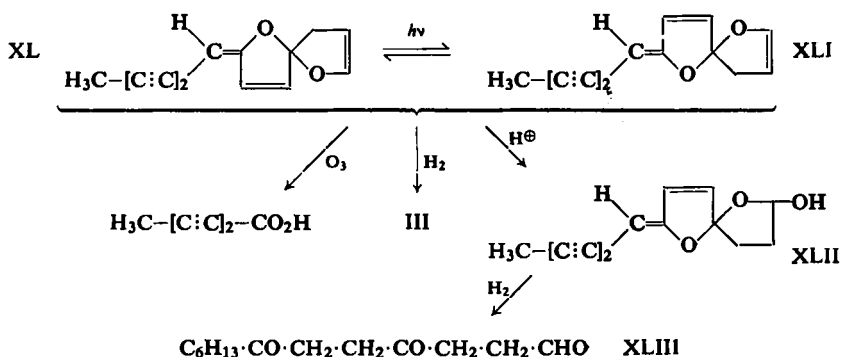
Die Ozonspaltung der Verbindungen liefert je nach Aufarbeitungsmethoden wie bei XI und XII entweder Hexadiin-(2.4)-al-(1) oder Hexadiin-(2.4)-säure-(1). Auch bei der katalytischen Hydrierung erhält man wie bei XI und XII die Verbindung III. Es müssen also die beiden Substanzen ähnlich wie XI und XII gebaut sein. Im Gegensatz zu den Polyinen XI und XII ist jedoch bei diesen beiden Substanzen mit wäßriger Oxalsäure eine Enolätherspaltung möglich, die zu einem Halbacetal führt.

Hierbei tritt wiederum Racemisierung ein, was eine weitere Bestätigung für die Natur des asymmetrischen C-Atoms in diesem neuen Polyintyp bedeutet.

Somit muß die zusätzliche Doppelbindung im Fünfring in Form einer weiteren Enoläthergruppierung vorliegen. Hydriert man das Spaltungsprodukt, so erhält man erwartungsgemäß den Diketoaldehyd XLIII.

Im NMR-Spektrum (s. Abbild. 3) dieser Polyine erkennt man deutlich die beiden zusätzlichen olefinischen Protonen. Im übrigen sind die Spektren sehr ähnlich denen von XI und XII, nur daß naturgemäß die vier gesättigten Protonen im Fünfring fehlen. In Analogie zu den NMR-Spektren von XI und XII dürfte dem in größerer Menge anfallenden Polyin vom Schmp. 75.5° die *cis*-Konfiguration zukommen.

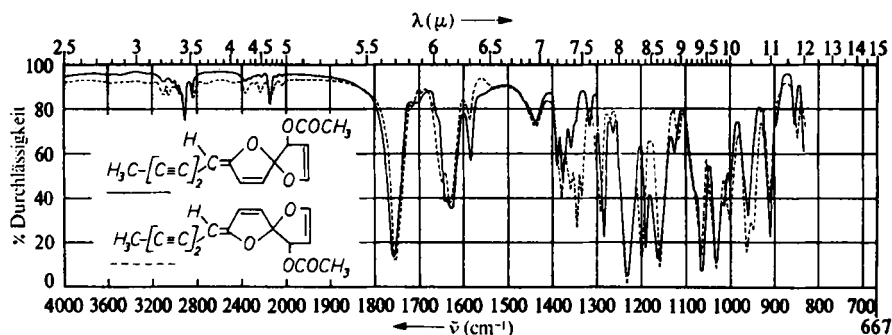
Die aufgezeigten Ergebnisse lassen sich somit in folgendem Schema wiedergeben:



Erheblich polarer bei der chromatographischen Auftrennung des Wurzelextraktes verhalten sich die beiden nächsten Verbindungen. Beide kristallisieren wiederum sehr gut und sind optisch aktiv. Die UV-Spektren der beiden Substanzen ähneln sehr stark denen von XL und XLI, sind aber geringfügig kurzwelliger. Auch diese beiden Polyine lassen sich durch Bestrahlung mit UV-Licht wechselseitig ineinander überführen. Somit dürfte es sich auch hier um ein *cis-trans*-Isomerenpaar handeln. Im Gegensatz zu den bisherigen Polyinen weisen diese beiden in ihren IR-Spektren (s. Abbild. 7) zusätzlich zu den Enolätherfunktionen noch eine Carbonylfunktion auf. Die Elementaranalyse beider Verbindungen ergibt auf $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ stimmende Werte. Alle durchgeführten Reaktionen werden von beiden Substanzen eingegangen, so daß wir uns darauf beschränken, nur die einer Verbindung anzugeben.

Bei der oxydativen Aufarbeitung des Ozonisierungsproduktes erhält man wiederum Hexadiinsäure. Die alkalische Verseifung des Polyins liefert einen kristallinen, optisch aktiven Alkohol der Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Es deutet also alles darauf

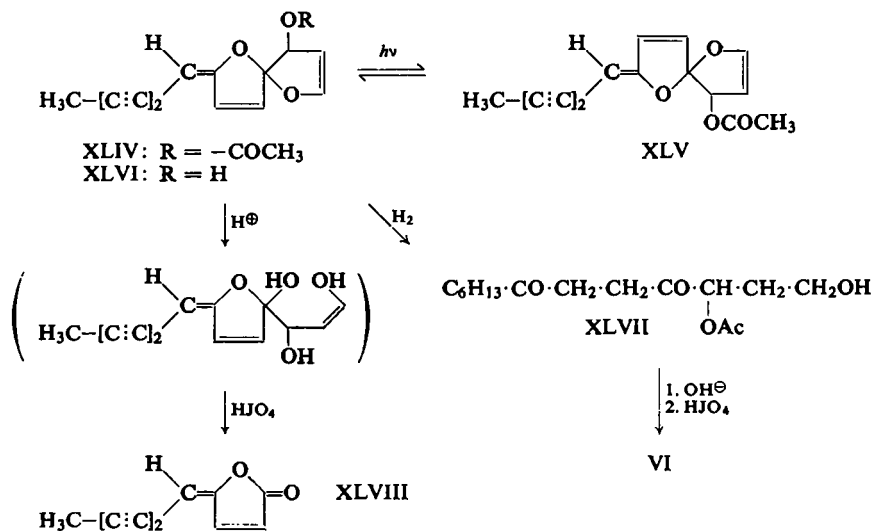
hin, daß sich dieses Polyin von XL und XLI nur durch eine zusätzliche Sauerstofffunktion unterscheidet. Dabei ist nur eine sekundäre *O*-Acetatgruppe möglich. Mit Acetanhydrid läßt sich der Alkohol in der Wärme relativ leicht wieder in den Natur-



Abbild. 7. IR-Spektren von XLIV (—) und XLV (-----) in Tetrachlorkohlenstoff

stoff überführen, ohne Änderung der optischen Aktivität. Die allylständige Alkoholgruppe sollte dehydrierbar sein; der Alkohol wird zwar von Braunstein angegriffen, jedoch läßt sich kein definiertes, einheitliches Reaktionsprodukt fassen.

Hydriert man schließlich den Naturstoff katalytisch, so erhält man auch hier ein anomales, kristallines Hydrierungsprodukt, das nach seinem IR-Spektrum ein Diketo-ol-acetat sein muß. Nach alkalischer Verseifung dieses Acetats liefert die Spaltung mit Perjodsäure in guter Ausbeute 4-Keto-decansäure-(1). Dadurch ist die Stellung der Acetoxygruppe im Naturstoff hinreichend gesichert. Auch hier muß man der weniger polaren Verbindung wieder die *cis*-Struktur zuordnen:

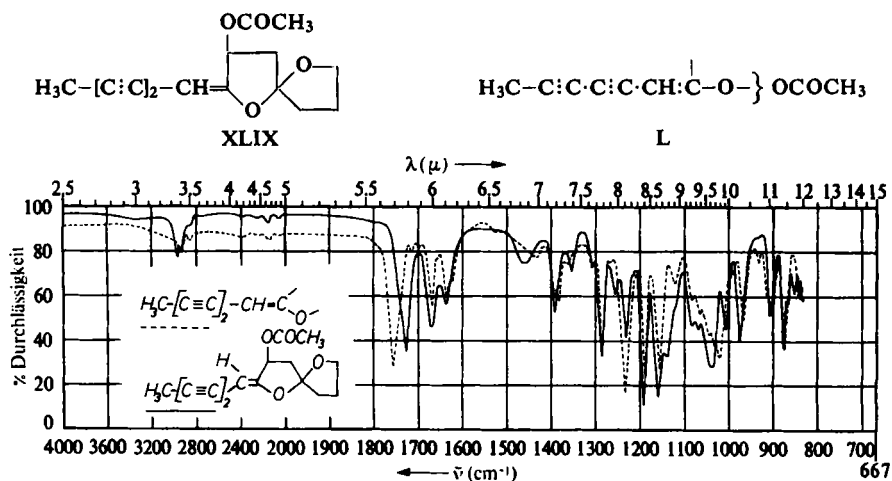


XLVI läßt sich unter Bedingungen einer Ketalöffnung mit Perjodsäure spalten. Man isoliert so das ungesättigte Lacton XLVIII. Dieses Lacton ist das *cis*-Isomere zu

dem bereits bekannten Lacton aus *cis*-Dehydromatricariasäure, das man aus letzterer mit Hydrogencarbonat erhält⁹⁾. Da hier mit ziemlicher Sicherheit die Bildung des energetisch günstigeren *trans*-Isomeren anzunehmen ist, bedeutet dieser Befund eine Bestätigung für die Annahme, daß die Verbindungen mit den komplexeren Signalen in den NMR-Spektren der *cis*-Reihe zuzuordnen sind.

Schließlich haben wir bei der Chromatographie noch zwei weitere Polyine isoliert, die um ein geringes polarer sind als die beiden Acetate. Beide Verbindungen kristallisieren sehr gut, sind optisch aktiv und zeigen ein für Diin-enoläther typisches UV-Spektrum. In ihren IR-Spektren erkennt man außer einer Enoläther- und einer Acetylenbande noch eine Carbonylschwingung (s. Abbild. 8). Eine gegenseitige Überführung durch Bestrahlung mit UV-Licht gelingt hier nicht. Bei der Ozonspaltung ergeben beide Verbindungen nach oxydativer Aufarbeitung wiederum Hexadiin-(2.4)-säure-(1). Die Elementaranalyse des Polyins XLIX liefert auf $C_{15}H_{16}O_4$ stimmende Werte. Alkalische Verseifung und anschließende Oxydation mit Mangandioxyd ergibt eine Substanz mit wenig charakteristischem UV-Spektrum, welches jedoch sehr dem UV-Spektrum der Verbindung XII ähnelt. Im IR-Spektrum weist das Oxydationsprodukt eine Carbonylschwingung auf, so daß wir in Analogie zu den aufgefundenen übrigen Polyinen die Struktur XLIX vermuten. Für weitere Untersuchungen reichte das isolierte Material nicht aus.

Vom Polyin L isolierten wir noch geringere Mengen, so daß hier nur die Partialstruktur sicher ist.

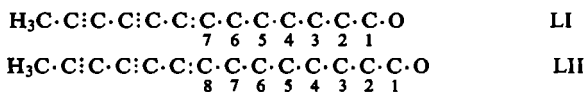


Abbild. 8. IR-Spektren von XLIX (—) und L (-----) in Tetrachlorkohlenstoff

Betrachtet man nun zusammenfassend die Strukturen der Polyine aus *Chrysanthemum leucanthemum* L., so erkennt man, daß alle Verbindungen 13 Kohlenstoffatome besitzen. Der Unterschied zwischen den einzelnen Verbindungen besteht in der verschiedenen Substitution bzw. in der Sättigung der Kohlenstoffatome 2 bis 7 (Typ LI).

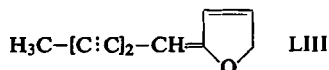
⁹⁾ P. K. CHRISTENSEN, Norges Tek. Vitenskapakad., Ser. 2 No. 7, 102 pp. [1959]; C. A. 54, 6531 [1960].

Hingegen leitet sich die Verbindung aus *Tanacetum vulgare* L. von einer homologen C₁₄-Kette (LII) ab.



Dieser neue Typ von Enoläther-Polyinen scheint im Tribus *Anthemideae* L. sehr verbreitet zu sein. Informatorische Untersuchungen zahlreicher Chrysanthemum- und Artemisia-Arten lieferten immer wieder Verbindungen mit uncharakteristischen UV-Spektren wie die hier aufgezeigten. So enthält z. B. *Chrysanthemum macrophyllum* Waldst. et Kit. neben anderen Polyinen 0.2% XII und 0.25% XI. Allerdings handelt es sich hierbei im Gegensatz zu den Polyinen aus *Matricaria matricarioides* L. um die optischen Antipoden.

P. K. CHRISTENSEN⁹⁾ beschreibt ebenfalls eine Verbindung, die er aus *Matricaria matricarioides* L. isoliert hat. Er ordnet dieser Verbindung die Struktur LIII zu:



Wir möchten aber annehmen, daß der Autor ein Substanzgemisch in Händen hatte, in dem wahrscheinlich XI und XII vorhanden waren.

Für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch Mittel der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, des ERP-SONDERVERMÖGENS und des FONDS DER CHEMIE möchten wir vielmals danken.

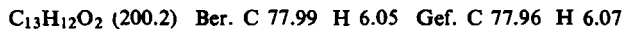
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman Recording Spectrophotometer DK1 und die IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman Recording Spectrophotometer Modell IR 4 gemessen. Die NMR-Spektren⁴⁾ wurden auf einem Varian High Resolution NMR-Spectrophotometer V-4300, 60 Mc (mit elektronischem Integrator) mit Tetramethylsilan als inerte Referenz gemessen. Für die Chromatographien wurde entweder saures Al₂O₃ (Akt.-St. II) oder Kieselgel der gleichen Aktivität benutzt. Die Gaschromatogramme wurden im Beckman GC-2 mit Wasserstoff als Trägergas aufgenommen. Die Schmelzpunkte bestimmte man auf dem Leitz-Heiztischmikroskop. Die optische Rotation wurde in Äther im Zeiss LEP A 1 gemessen. Die Analysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

Isolierung von XI und XII aus Matricaria matricarioides L.: 15 kg oberirdischer Teile von *M. matricarioides* L. wurden zerkleinert und mit Äther/Petroläther dreimal extrahiert. Man verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographierte den Rückstand an Al₂O₃. Es wurde mit Petroläther/Äther (5:1) eluiert. Alle Fraktionen mit breitem UV-Maximum bei 317 m μ wurden vereint, i. Vak. eingedampft und der Rückstand zwischen Petroläther und 85-proz. Methanol verteilt. Nach Verdünnen mit Wasser ätherte man die Methanolphase aus, verdampfte den Äther i. Vak. und chromatographierte den Rückstand erneut an Al₂O₃. Mit Petroläther/7% Äther eluierte man eine Verbindung mit einem uncharakteristischen UV-Maximum bei 317 m μ . Nach erneuter Chromatographie an Al₂O₃ kristallisierte diese Substanz aus Petroläther bei -20°. Man erhielt 6.3 g gelbliche Kristalle, die nach mehrfachem

Umlösen aus Petroläther bei 48.5–49.5° schmolzen (XII). UV-Spektrum: λ_{\max} 317, 263, 248, 235, 225, 217 m μ ($\epsilon = 19500, 4500, 4500, 6170, 12700, 12140$) (s. Abbild. 1). IR-Spektrum s. Abbild. 2.

$$\text{Rotationsdispersion: } \frac{\lambda}{[\alpha]} \begin{array}{c} \text{D} \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \\ -45.3^\circ \quad -44.6^\circ \quad -44.0^\circ \quad +15.3^\circ \quad +116^\circ \end{array} \quad (c = 1.898)$$



Mit Petroläther/10% Äther wurde eine weitere Verbindung mit ähnlichem UV-Spektrum erhalten. Selbst nach mehrfacher Chromatographie konnte diese Verbindung nicht kristallin erhalten werden (XI). UV-Spektrum: λ_{\max} 319, 310, 268, 253, 237, 217 m μ ($\epsilon = 21700, 21700, 5450, 4070, 9860, 14600$) (s. Abbild. 1). IR-Spektrum s. Abbild. 2. $[\alpha]_D^{20}$: -104.4° ($c = 2.436$).



Isolierung von XI und XII aus Matricaria chamomilla L.: 100 g Blüten von *M. chamomilla L.* wurden zweimal mit Petroläther/Äther extrahiert und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Den Rückstand verteilte man zwischen Petroläther und 85-proz. Methanol. Nach Verdünnen mit Wasser wurde der Methanolteil mehrfach ausgeäthert, das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand an Al_2O_3 chromatographiert. Mit Petroläther/7% Äther eluierte man eine Verbindung mit einem UV-Spektrum, welches mit dem der Verbindung „317“ aus *M. matricarioides L.* identisch ist (XII). Das IR-Spektrum ist ebenfalls identisch mit dem von XII aus *M. matricarioides*.

Mit Petroläther/10% Äther eluierte man eine weitere Verbindung, die nach UV- und IR-Spektrum mit der Verbindung XI identisch ist.

Isomerisierung der Verbindungen XI und XII

a) 108 mg XII wurden in 20 ccm Äther unter Rühren mit kaltem UV-Licht 1 Stde. bestrahlt. Man klärte mit wenig Aktivkohle, verdampfte das Lösungsmittel und ermittelte die optische Rotation zu $[\alpha]_D^{25}$: -82.3° (entspr. 62% XI). Durch Chromatographie an Kieselgel trennte man das Gemisch in die Komponenten auf. Das IR-Spektrum der gebildeten Verbindung XI stimmte mit dem des Naturstoffes überein.

b) 100 mg XI wurden wie unter a) bestrahlt und aufgearbeitet. Die optische Aktivität wurde zu $[\alpha]_D^{25}$: -91.3° , entspr. 22% XII, bestimmt. Auch hier stimmte nach chromatographischer Trennung der Substanzen an Kieselgel die neu gebildete Verbindung im IR-Spektrum mit dem Naturstoff (XII) überein.

c) 100 mg XII wurden in 15 ccm Methanol gelöst und mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 20 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Man versetzte mit Wasser, nahm in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an 10 g SiO_2 . Mit Petroläther/15% Äther eluierte man 42 mg eines Öls, das nach UV- und IR-Spektrum mit XI identisch war. $[\alpha]_{20}^{546}$: -1.6° ($c = 1.3$, in Äther).

Ozonspaltung der Verbindungen XI und XII

a) 55 mg XII wurden in 5 ccm Essigester bei 0° mit 35 mg Ozon behandelt. Man verdampfte das Lösungsmittel i. Vak., nahm den Rückstand in 5 ccm Dioxan auf und erwärmte mit 0.5 ccm Perhydrol 15 Min. auf dem Wasserbad. Man verdünnte mit Wasser, versetzte mit Natriumhydrogencarbonat und ätherte aus. Nach dem Ansäuern der wäßrigen Phase ätherte man erneut aus. Der Ätherextrakt zeigte im UV Maxima bei 271, 255, 241 m μ . Nach Verdampfen des Lösungsmittels nahm man den Rückstand in 10 ccm Eisessig auf und hydrierte mit 3 mg Platin. Man isolierte die entstandene Capronsäure, veresterte mit Diazomethan und verglich gaschromatographisch mit authent. Material.

b) Wie unter a) beschrieben, ozonisierte man 60 mg XI und arbeitete wie dort auf. Gaschromatographisch identisch mit authent. Material.

c) 50 mg XII behandelte man in 2 ccm Methanol bei 0° mit 32 mg Ozon. Nach Versetzen mit 10 ccm Wasser wurde der Aldehyd mit Wasserdampf abdestilliert. Man extrahierte das Destillat mit Äther (UV-Spektrum: λ_{\max} 285, 270, 257, 244 m μ), hydrierte den Aldehyd in Äther mit Palladiumkatalysator und isolierte 8.5 mg *Hexanal-(1)*, welches als 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 105° identifiziert wurde. Der Misch-Schmelzpunkt mit authent. Material war ohne Depression.

d) Wie unter c) behandelte man 60 mg XI und arbeitete wie dort auf. Nach Hydrierung zum Hexanal zeigte auch dessen 2.4-Dinitrophenylhydrazon mit authent. Material keine Schmelzpunktsdepression.

Hydrierung der Verbindungen XI und XII

a) 200 mg XII wurden in 10 ccm Äther mit 50 mg Palladium/Bariumsulfat bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme hydriert. Man verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus Petroläther mehrfach um. Ausb. 140 mg farbl. Kristalle, Schmp. 63.5°. IR-Spektrum: —OH 3500; >C=O 1740/cm.

$C_{13}H_{24}O_3$ (228.3) Ber. C 68.39 H 10.59 Gef. C 68.40 H 10.60

b) 200 mg XI wurden, wie unter a) beschrieben, mit 50 mg Katalysator in Äther hydriert und aufgearbeitet. Farblose Kristalle vom Schmp. 63.5°, die mit den nach a) erhaltenen identisch waren.

$C_{13}H_{24}O_3$ (228.3) Ber. C 68.39 H 10.59 Gef. C 68.44 H 10.39

Oxydation von III: 33 mg III wurden mit 20 mg Chrom(VI)-oxyd in 1 ccm Eisessig versetzt und 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Man verdünnte mit Wasser, ätherte aus und extrahierte die vereinigten Ätherauszüge mehrfach mit Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Ansäuern der wäßrigen Phase ätherte man erneut aus, trocknete mit Natriumsulfat und verdampfte das Lösungsmittel. Der Rückstand wurde aus Äther/Petroläther kristallisiert. Farbl. Kristalle vom Schmp. 93–94.5°; Ausb. 26 mg VIII.

$C_{13}H_{22}O_4$ (242.3) Ber. C 64.45 H 9.15 Gef. C 64.39 H 9.25

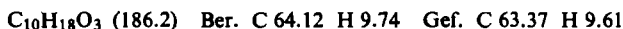
Anschließend veresterte man 13 mg VIII mit frisch vorbereitetem Diazomethan in Äther. Nach Verdampfen des Lösungsmittels nach 20 Min. Reaktionszeit destillierte man den Rückstand i. Vak.: Sdp._{0.1} 130° (Badtemp., Kugelrohr). Gaschromatographisch identisch mit synthetisch dargestelltem Ester.

Reduktion von VIII: 15 mg Diketosäure VIII wurden in 10 ccm Methanol mit Natriumborhydrid versetzt und auf dem Wasserbad $\frac{1}{4}$ Stde. erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern ätherte man aus und erhielt nach Verdampfen des Lösungsmittels eine ölige Verbindung (IX). IR-Spektrum: —OH 3500; γ -Lacton 1780/cm.

Alkalische Kondensation von III: 90 mg Hydrierungsprodukt III erwärmte man in 5 ccm Methanol mit 0.7 g Kaliumhydroxyd 1 Stde. auf dem Wasserbad. Nach Verdünnen mit Wasser ätherte man aus und wusch die vereinigten Ätherphasen neutral. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man 85 mg Öl (IV). UV-Spektrum: λ_{\max} 230 m μ ; IR-Spektrum: —OH 3500; ungesättigtes Fünfring-Keton 1730, 1640/cm.

Hydroxylierung und Spaltung von IV: 85 mg IV in 10 ccm Methanol versetzte man mit 0.7 ccm Perhydrol und 0.7 ccm 4 n NaOH und ließ bei Raumtemperatur bis zum völligen Abbau des UV-Spektrums von IV stehen. Man verdünnte mit Wasser, säuerte mit verd. Schwefelsäure an und ätherte mehrfach aus. Nach Verdampfen des Lösungsmittels nahm man

den Rückstand in 10 ccm Dioxan auf, versetzte mit Natriumperjodat und verd. Schwefelsäure und schüttelte 1 Stde. Man verdünnte mit Wasser und ätherte mehrfach aus. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte man den Rückstand aus Petroläther und erhielt 57 mg farbl. Kristalle vom Schmp. 66° (keine Schmp.-Depression mit authent. 4-Keto-decansäure-(1)).

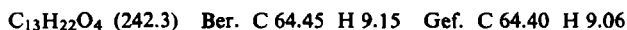


20 mg dieser Säure (VI) veresterte man in Äther mit frisch bereitetem Diazomethan. Gaschromatographisch identisch mit authent. Material.

Reduktion der Säure VI: 10 mg VI in 10 ccm Methanol erwärmte man $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad mit Natriumborhydrid. Nach Verdünnen mit Wasser säuerte man mit verd. Schwefelsäure an und nahm in Äther auf. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man eine ölige Verbindung (VII), IR-Spektrum: γ -Lacton 1780/cm.

2-[Nonen-(1)-on-(3)-yl-(1)]-furan (X): Man versetzte 1 g Furfurol in 50 ccm Wasser mit 1 g Methylhexylketon und 2 ccm 15-proz. Natriumhydroxydlösung, erwärmte kurz auf dem Wasserbad und ließ 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Es wurde mit Äther mehrfach ausgezogen und eingedampft. Der Rückstand wurde destilliert, Sdp._{0.2} 140° (Badtemp., Kugelrohr). Man erhielt 1.3 g eines schwach gelblichen Öls. Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 137° (aus Methanol).

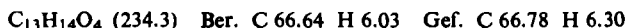
4.7-Diketo-tridecansäure-(1) (VIII): 1 g X in 5 ccm Methanol hielt man mit 2 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. am Sieden. Die dunkle Flüssigkeit dampfte man nach Versetzen mit 10 ccm konz. Salzsäure unter Zusatz von wenig Tierkohle in einer offenen Schale zur Trockne ein, nahm in Wasser auf und filtrierte nach dem Aufkochen heiß ab. Beim Erkalten erhielt man Kristalle vom Schmp. 93–94°.



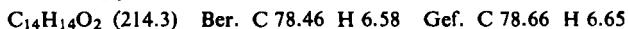
10 mg VIII wurden in Äther mit frisch bereiteter Diazomethanolösung verestert. IR-Spektrum: Ester 1750; Keton 1730/cm.

4-Keto-decansäure-(1) (VI): Aus 1 g Hexylbromid und 160 mg Magnesium bereitete man in 50 ccm Äther die Grignard-Verbindung. Man versetzte unter Eiskühlung mit 600 mg Cadmiumchlorid und erwärmte anschließend kurze Zeit. Daraufhin gab man unter Kühlung 620 mg Bernsteinsäure-methylesterchlorid in 10 ccm Äther hinzu und erwärmte 2 Stdn. zum Sieden. Es wurde mit Eis und verd. Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels destillierte man den Rückstand im Kugelrohr. Sdp._{0.1} 90–100° (Badtemp.). IR-Spektrum: $>\text{C}=\text{O}$ 1750, 1730/cm. Ein Teil des Esters von VI wurde alkalisch in Methanol zur Säure VI verseift. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man aus Petroläther farbl. Kristalle vom Schmp. 66.5–67.5°. Keine Schmelzpunktsdepression mit durch Abbau erhaltener Säure VI.

Hydroxylierung von XII: Zu einer Lösung von 200 mg XII in 20 ccm absol. Äther gab man eine Lösung von 250 mg Osmiumsäure in 10 ccm absol. Äther und 0.2 ccm absol. Pyridin und ließ 24 Stdn. bei Raumtemperatur reagieren. Der ausgefallene Komplex wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Man schüttelte anschließend 450 mg des Komplexes 24 Stdn. mit 1 g Mannit in 20 ccm 0.1 *n* NaOH und extrahierte die Lösung 24 Stdn. mit Äther. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man 60 mg XIV, das aus Chloroform/Petroläther kristallisierte. Schmp. 150°. UV-Spektrum: λ_{max} 292, 277.5, 264, 223, 217 m μ ($\epsilon = 13600, 19600, 12300, 26600, 18900$). IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3500; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2250, 2150; Enoläther 1660/cm.

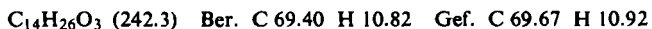


Charakterisierung von XIX: XIX wurde wie beschrieben²⁾ aus *Tanacetum vulgare* L. isoliert. Farbl. Kristalle aus Petroläther, Schmp. 82–84°. UV-Spektrum: λ_{\max} 320.5, 310, 253.5, 240, 212 $m\mu$ ($\epsilon = 22200, 22400, 4050, 9650, 13600$). IR-Spektrum s. Abbild. 4. $[\alpha]_{546}^{20}$: +29° ($c = 2.0$); in CHCl_3 $[\alpha]_{546}^{20}$: -18.5° ($c = 0.7$).



Ozonisierung von XIX: 60 mg XIX wurden in 5 ccm Essigester wie bei XII ozonisiert und aufgearbeitet. Die erhaltene Säure zeigte Max. bei 271, 255, 241 $m\mu$. Man hydrierte in Eisessig mit Platinoxid, isolierte die entstandene Capronsäure wie üblich und veresterte diese mit Diazomethan. Gaschromatographisch identisch mit authent. Material.

Hydrierung von XIX: 100 mg XIX wurden in 20 ccm Äther mit 55 mg Palladiumkatalysator bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte man den Rückstand aus Petroläther. Farbl. Kristalle vom Schmp. 67°. IR-Spektrum: -OH 3600; >C=O 1730/cm.



Azobenzolcarbonsäureester: Orangefarbene Kristalle vom Schmp. 78° (aus Äther/Petroläther). Nach UV-Extinktion Monoester.

Wolff-Kishner-Reduktion von XX: Zu 70 mg XX in 0.4 ccm Hydrazinhydrat gab man 4 ccm Diäthylenglykol, 200 mg Natrium enthaltend, und hielt 4 Stdn. auf 200°. Man verdünnte mit Wasser und ätherte mehrfach aus. Nach Verdampfen des Lösungsmittels löste man die erhaltenen 45 mg in 2 ccm Acetanhydrid und erwärmte 1 Stde. auf dem Wasserbad. Nach Verdampfen des Anhydrids i. Vak. nahm man mit Natriumhydrogencarbonatlösung auf und ätherte aus. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Gaschromatographisch identisch mit *n-Tetradecanolacetat*-(1).

Oxydation von XX: 28 mg XX wurden in 2 ccm Eisessig mit 20 mg Chrom(VI)-oxyd gelöst und 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Man verdünnte mit Wasser und ätherte mehrfach aus. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand aus Äther/Petroläther. Farbl. Kristalle vom Schmp. 85–86° (XXI).

Reduktion von XXI: Man löste 20 mg XXI in 5 ccm Methanol und erwärmte 30 Min. mit Natriumborhydrid auf dem Wasserbad. Es wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert und ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge schüttelte man zur Entfernung von Säure mit Natriumhydrogencarbonatlösung durch. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man eine ölige Verbindung (XXII). IR-Spektrum: δ -Lacton 1750/cm.

Alkalische Kondensation von XX: 100 mg XX wurden mit 10 ccm Methanol und 500 mg Kaliumhydroxyd 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und das Lösungsmittel verdampft. Man erhielt ein farbl. Öl. UV-Spektrum: λ_{\max} 230 $m\mu$ ($\epsilon = 14700$). IR-Spektrum: -OH 3650; >C=O 1720; -CH=CH- 1645/cm (XXIII).

Hydroxylierung und Spaltung von XXIII: 50 mg XXIII in 10 ccm Methanol versetzte man mit 0.5 ccm Perhydrol und 0.5 ccm 4 *n* Natriumhydroxydlösung und ließ bei Raumtemperatur bis zum völligen Abbau vom UV-Spektrum von XXIII reagieren. Man verdünnte mit Wasser, säuerte mit verd. Schwefelsäure an und ätherte mehrfach aus. Nach Verdampfen des Lösungsmittels nahm man den Rückstand in 10 ccm Dioxan auf, versetzte mit Natriumperjodat, säuerte mit verd. Schwefelsäure an und schüttelte 1 Stde. Es wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgezogen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand aus Petroläther. Farblose Kristalle vom Schmp. 67° (VI). Der Misch-Schmelzpunkt mit authent. Material war ohne Depression.

Isolierung der Polyine aus Chrysanthemum leucanthemum L.: 71 kg frische Wurzeln wurden zerkleinert und zweimal mit Äther/Petroläther extrahiert. Der stark gefärbte Extrakt, im Umlaufverdampfer i. Vak. stark eingeengt, lieferte 85 g Extrakt. Zur ersten Reinigung und groben Auftrennung chromatographierte man diese Substanzmenge an 1.5 kg Al₂O₃ (sauer, III) mit Petroläther/Äther. Nach dem UV-Spektrum konnte dabei eine Auftrennung in 3 Fraktionen vorgenommen werden. Zur weiteren Reinigung wurden diese drei Fraktionen jeweils mehrfach erneut chromatographiert. Dabei isolierte man schließlich 10 nach dem UV-Spektrum bzw. nach ihrer Polarität voneinander verschiedene Verbindungen.

2-[Nonatriin-(3.5.7)-en-(1)-yl-(1)]-2.3-dihydro-furan (XXV): Die bei den Vorchromatographien zuerst eluierten unpolaren Fraktionen wurden zur weiteren Reinigung mehrfach an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man spektral saubere Fraktionen, vereinigte diese und erhielt aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 58°. UV-Spektrum: λ_{\max} 330, 308.5, 290, 273, 258, 241, 230 m μ ($\epsilon = 10900, 15600, 11500, 6300, 4150, 107500, 72000$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1610, 945; Enoläther 1635, 1058/cm.

Rotationsdispersion:
$$\frac{\lambda}{[\alpha]} \begin{array}{cccc} 578 & 546 & 436 & 405 \\ -352^\circ & -408^\circ & -795^\circ & -1010^\circ \end{array} \quad (c = 1.975), \text{ gemessen bei } 21^\circ$$

C₁₃H₁₀O (182.2) Ber. C 85.70 H 5.53 Gef. C 85.49 H 5.66

Ozonisierung von XXV: 20 mg XXV in 5 ccm Essigester wurden bei 0° mit 11 mg Ozon behandelt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels nahm man den Rückstand in 5 ccm Dioxan auf und erwärmte mit 0.5 ccm Perhydrol 15 Min. auf dem Wasserbad. Man versetzte mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und ätherte die Neutralteile aus. Nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure nahm man die entstandene *Octatriin-(2.4.6)-säure-(1)* ebenfalls in Äther auf. UV-Spektrum: λ_{\max} 324, 304, 286, 270, 220 m μ ¹⁰). Man hydrierte ohne Reinigung mit Palladiumkatalysator und veresterte die rohe Caprylsäure mit Diazomethan. Gaschromatographisch identisch mit Caprylsäure-methylester.

Hydrierung von XXV: 10 mg XXV wurden in 20 ccm Äther über 2 mg Platinoxid in Gegenwart katalyt. Mengen Eisessig hydriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde im Kugelrohr destilliert und gaschromatographisch die Identität mit *2-Nonyl-tetrahydrofuran* (XXVII) festgestellt. Das IR-Spektrum des hydrierten Naturstoffs stimmt ebenfalls völlig mit synthetischem XXVII überein.

Säurespaltung von XXV: Man erwärmte 10 mg XXV in 5 ccm Dioxan mit 3 ccm 5-proz. Schwefelsäure 30 Min. auf dem Wasserbad. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (3:1) eluierte man *Tridecatriin-(7.9.11)-en-(5)-ol-(4)-al-(1)* (XXVIII). UV-Spektrum: λ_{\max} 329, 308, 290, 272, 258, 240 m μ . IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3450; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2235; $-\text{CHO}$ 2760, 1730/cm (in Chloroform). XXVIII wurde in 2 ccm Methanol gelöst und mit Natriumborhydrid 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser ätherte man aus und rührte nach Eindampfen auf ca. 2 ccm 2 Stdn. mit 100 mg Mangandioxyd. Nach Verdampfen des Lösungsmittels chromatographierte man den Rückstand an Al₂O₃ und eluierte mit Petroläther/Äther (3:1): *Tridecatriin-(7.9.11)-en-(5)-on-(4)-ol-(1)* (XXX). UV-Spektrum: λ_{\max} 346, 324, 306, 283, 260, 243 m μ .

2-[Nonadiin-(2.4)-yliden-(1)]-tetrahydrofuran (XXXIV): Zu einer Lösung von 3.2 g *Octadiin-(1.3)*⁵⁾, 80 mg Kupfer(I)-chlorid, 500 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 5 ccm 50-proz. Äthylaminlösung in 25 ccm Methanol gab man unter Rühren langsam 5 g *5-Brom-pentin-(4)-ol-(1)*⁶⁾ in 20 ccm Methanol zu. Nach 1 Stde. wurde mit 5 ccm Kaliumcyanid-

¹⁰) E. R. H. JONES, M. C. WHITTING und Mitarbb., Nature [London] 168, 900 [1951].

lösung zersetzt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. 4.8 g rohes XXXIII. Ohne weitere Reinigung löste man den Alkohol XXXIII in 50 ccm Dioxan und ließ bei Raumtemperatur mit 10 ccm 30-proz. Natriumhydroxydlösung 12 Stdn. stehen und erwärmte anschließend noch 1 Stde. auf dem Wasserbad. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde mehrfach ausgeäthert. Man chromatographierte nach Verdampfen des Lösungsmittels mit Petroläther/5% Äther an Al_2O_3 . Ausb. 1.76 g XXXIV als farbl. Öl. UV-Spektrum: λ_{max} 295, 279, 265, 224, 216 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 14200, 18400, 13000, 30000, 24000$). IR-Spektrum: $-\text{OH}-$; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2150, 2240; Enoläther 1660/cm.

2-Nonyl-tetrahydrofuran (XXVII): Man hydrierte 1 g XXXIV in 40 ccm Äther in Gegenwart von 1 ccm Eisessig mit 30 mg Platinoxid bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme. Nach Verdampfen des Lösungsmittels destillierte man im Kugelrohr, Sdp._{0.1} 105–110° (Badtemp.).

Tridecatriin-(7.9.11)-dien-(3.5)-ol-(1)-acetat (XXXV): Die bei der Vorchromatographie erhaltenen Fraktionen mit λ_{max} 346 $\text{m}\mu$ wurden mehrfach an Kieselgel chromatographiert. Man konnte jedoch die Verbindung nicht gänzlich rein erhalten.

Hydrierung von XXXV: 10 mg XXXV (nicht ganz rein) wurden mit Palladium in 20 ccm Äther perhydriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels stellte man gaschromatographisch Identität mit *n-Tridecan-ol-(1)-acetat* fest.

Tridecatriin-(7.9.11)-dien-(3.5)-ol-(1) (XXXVI): 100 mg nicht ganz reiner Ester XXXV wurde in 20 ccm Methanol mit 200 mg Kaliumhydroxyd 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Man verdünnte mit Wasser und ätherte aus. Nach Chromatographie des Rückstandes mit Petroläther/Äther an Al_2O_3 kristallisierte man aus Petroläther. Farbl. Kristalle vom Schmp. 95–97°. UV-Spektrum: λ_{max} 348, 325, 305.5, 287.5, 267.5, 258, 253 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 33000, 41000, 28400, 16800, 101000, 54500, 45700$). IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3600, 3400, 1050; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1640, 990/cm.

Azobenzolcarbonsäureester: Orangefarbene Kristalle vom Schmp. 140–141° (sehr lichtempfindlich). Misch-Schmelzpunkt mit synthet. Material: 141–143°. UV-Spektrum: λ_{max} 348, 325, 305, 287.5, 267, 256.5 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 51000, 69500, 49000, 28000, 116000, 60800$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1650, 990; $>\text{C}=\text{O}$ 1740, 1280/cm.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (392.4) Ber. C 79.82 H 5.14 Gef. C 78.75 H 5.22

Hydrierung von XXXVI: 10 mg XXXVI hydrierte man in 5 ccm Eisessig mit Platinoxid. Nach Verdampfen des Lösungsmittels löste man den Rückstand in 2 ccm Acetanhydrid und erwärmte 2 Stdn. Man verdampfte das Lösungsmittel, nahm den Rückstand mit wäbrigem Natriumhydrogencarbonat auf und ätherte aus. Nach Verdampfen des Lösungsmittels gaschromatographisch identisch mit synthet. Vergleichsmaterial.

Synthese von Tridecatriin-(7.9.11)-dien-(3.5)-ol-(1) (XXXVI): 1.48 g gut getrocknetes Triphenyl- $[\gamma\text{-tetrahydropyranyl-(2)-oxy-propyl}]\text{-phosphoniumbromid}$ ⁸⁾ in 20 ccm absol. Äther versetzte man mit 2.72 ccm einer 1.5 *n* Butyllithiumlösung und gab nach 10 Min. 100 mg Aldehyd XXXVII⁷⁾ in 5 ccm Äther zu. Man hielt 3 Stdn. am Sieden, löste den Niederschlag mit Methanol und verd. Schwefelsäure, verdünnte mit Wasser und ätherte aus. Nach Verdampfen des Lösungsmittels nahm man den Rückstand in 10 ccm Methanol auf und erwärmte mit 2 ccm verd. Schwefelsäure 30 Min. auf dem Wasserbad. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausäthern und Verdampfen des Äthers i. Vak. chromatographierte man den Rückstand an Al_2O_3 . Man kristallisierte die Verbindung aus Petroläther. Schmp. 102°. UV-Spektrum: λ_{max} 347.5, 325, 305.5, 287.5, 267.5, 257.5 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 36300, 43800, 28500, 15000, 117000, 60300$). IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3600, 3450, 1050; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1640, 990/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ (184.2) Ber. C 84.75 H 6.56 Gef. C 84.33 H 6.53

Azobenzolcarbonsäureester: Orangefarbene Kristalle vom Schmp. 142–143° (aus Petroläther). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1615, 990; $>\text{C}=\text{O}$ 1740, 1280/cm.

Isolierung von XI bzw. XII aus Ch. leucanthemum L.: Durch Feinchromatographie an Kieselgel eluierte man mit Petroläther/Äther geringe Mengen einer nicht kristallisierenden Verbindung. UV-Spektrum: λ_{max} 317, 261.5, (246), 233, 222.5, 214 m μ ($\epsilon = 18300, 4800, (5300), 12200, 14500, 14300$) (s. Abbild. 1). IR-Spektrum: s. Abbild. 2. $[\alpha]_D^{25}$: -49.6° ($c = 1.25$) (XII).

Mit nur gering höherer Ätherkonzentration eluierte man ebenfalls in sehr geringer Menge XI. UV-Spektrum: λ_{max} 320, 310, (268), 253, 238, 218 m μ ($\epsilon = 19500, 19600, (4800), 3300, 9300, 11300$) (s. Abbild. 1). IR-Spektrum: s. Abbild. 2. $[\alpha]_D^{25}$: $+99.3^\circ$ ($c = 1.21$) (XI).

Isolierung von XL und XLI: Die bei der Rohchromatographie angefallenen Hauptsubstanzenmengen wurden mit Petroläther/Äther an Kieselgel chromatographiert. Dabei eluierte man mit 7% Äther etwa 11 g Polyin, das aus Petroläther kristallisierte. Nach mehrfachem Umkristallisieren farbl. Kristalle vom Schmp. 75.5° (XL). UV-Spektrum: λ_{max} 316, 263.5, 248, 235, 221–219 m μ ($\epsilon = 19500, 5600, 6000, 13200, 14700$) (s. Abbild. 5). IR-Spektrum: s. Abbild. 6.

$$\text{Rotationsdispersion: } \frac{\lambda \quad \text{D} \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 405}{[\alpha] \quad -119^\circ \quad -124^\circ \quad -139^\circ \quad -190^\circ \quad -170^\circ} \quad (c = 0.47)$$

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (198.2) Ber. C 78.77 H 5.09 Gef. C 78.56 H 5.18

Mit wenig mehr Äther eluierte man etwa 3 g eines Polyins, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther farbl. Kristalle vom Schmp. 111° ergab (XLI). UV-Spektrum: λ_{max} (339), 318.5, 313–308, (269), 253, 240, 234–231, 219 m μ ($\epsilon = (12800), 22900, 22000, (5700), 3900, 10000, 10400, 12900$) (s. Abbild. 5). IR-Spektrum: s. Abbild. 6.

$$\text{Rotationsdispersion: } \frac{\lambda \quad \text{D} \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \quad 365}{[\alpha] \quad -444^\circ \quad -478^\circ \quad -565^\circ \quad -1265^\circ \quad -1772^\circ \quad -2300^\circ} \quad (c = 2.043)$$

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (198.2) Ber. C 78.77 H 5.09 Gef. C 78.67 H 5.16

Wechselseitige Isomerisierung von XL bzw. XLI

a) 68 mg XL wurden in 10 ccm Äther unter Rühren im Quarzkolben 1 Stde. mit kaltem UV-Licht bestrahlt. Man klärte mit Aktivkohle, filtrierte ab und bestimmte nach Verdampfen des Lösungsmittels mit Hilfe des Drehwertes einen Gehalt von 55% XLI. Durch Chromatographie an Kieselgel trennte man das Gemisch in die beiden Verbindungen und fand im IR-Spektrum völlige Identität zwischen Naturstoff XLI und neu gebildeter Verbindung.

b) Wie unter a) beschrieben, behandelte man 70 mg XLI und bestimmte wie dort durch die Drehung den Gehalt an XL zu 42%. Auftrennung wie unter a). Die neu gebildete Verbindung stimmte mit dem Naturstoff XL im IR-Spektrum und Schmp. überein.

Ozonisierung von XL und XLI

a) 70 mg XL in 5 ccm Essigester wurden bei 0° mit 70 mg Ozon behandelt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. nahm man in 5 ccm Dioxan auf und erwärmte 15 Min. auf dem Wasserbad mit 0.5 ccm Perhydrol. Aufarbeitung nach oben beschriebener Weise lieferte *Hexadiin-(2.4)-säure-(I)*, die als Capronsäure-methylester identifiziert wurde.

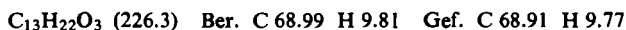
b) Wie unter a) wurden 60 mg XLI mit 60 mg Ozon behandelt und aufgearbeitet. Die erhaltene *Hexadiin-(2.4)-säure-(I)* wurde wie oben identifiziert.

Hydrierung von XL und XLI

a) 75 mg XL in 15 ccm Äther hydrierte man über 50 mg Palladium/Bariumsulfat bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte man den Rückstand aus Petroläther. Farbl. Kristalle vom Schmp. 63.5°. Der Misch-Schmp. mit III aus XI war ohne Depression.

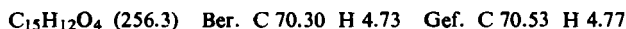
b) 70 mg XLI wurden in 15 ccm Äther mit 45 mg Katalysator wie unter a) hydriert und aufgearbeitet. Farbl. Kristalle vom Schmp. 63°. Der Misch-Schmp. mit III war ohne Depression.

Enolätherspaltung von XL: Man erwärmte 150 mg XL in 15 ccm Dioxan und 3 ccm Wasser mit 780 mg Oxalsäure 2 Stdn. auf 60°. Nach Verdünnen mit Wasser neutralisierte man mit Natriumhydrogencarbonat und ätherte mehrfach aus. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verdampft und der Rückstand mit Petroläther an Kieselgel chromatographiert. Mit 6% Ätherzusatz eluierte man wenig unumgesetztes XL und eluierte schließlich mit 25% Äther XLII als gelbes Öl. UV-Spektrum: λ_{\max} 316, 264, 248, 235 m μ . IR-Spektrum: —OH 3600, 3450; —C=C— 2250, 2150; Enoläther 1640, 1590/cm. $[\alpha]_{25}^{40}$: 0° ($c = 2.0$, in Äther). Ohne weitere Reinigung hydrierte man XLII in 40 ccm Äther mit 50 mg Palladium bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme. Man verdampfte das Lösungsmittel und kristallisierte den Rückstand aus Petroläther. Farbl. Kristalle vom Schmp. 46.5–47°. IR-Spektrum: —CHO 2840, 2740, 1730/cm.



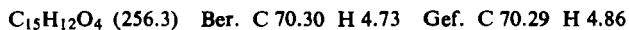
Isolierung von XLIV und XLV: Aus den polaren Fraktionen der Vorchromatographie isolierte man bei weiteren Chromatographien mit Kieselgel eine Substanz, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 91° schmolz (XLIV). UV-Spektrum: λ_{\max} (326), 313.5, 265, (250–248), (238–233), (229–226) m μ ($\epsilon = (17850), 20600, 5800, (5400), (13100), (13400)$). IR-Spektrum: s. Abbild. 7.

$$\text{Rotationsdispersion: } \frac{\lambda \quad \text{D} \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 405}{[\alpha] \quad +59^\circ \quad +67.5^\circ \quad +82.2^\circ \quad +219^\circ \quad +351^\circ} \quad (c = 0.572)$$



Bei Erhöhung der Ätherkonzentration eluierte man in geringer Menge eine Verbindung, die nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 123° schmolz (XLV). UV-Spektrum: λ_{\max} 337, 317.5, 306, 255, 240.5, 233 m μ ($\epsilon = 14300, 24500, 22700, 4600, 12100, 12500$). IR-Spektrum: s. Abbild. 7.

$$\text{Rotationsdispersion: } \frac{\lambda \quad \text{D} \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \quad 365}{[\alpha] \quad -868^\circ \quad -984^\circ \quad -1131^\circ \quad -2620^\circ \quad -3770^\circ \quad -7800^\circ} \quad (c = 0.87)$$

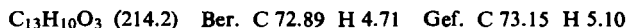


Wechselseitige Isomerisierung von XLIV bzw. XLV

a) 55 mg XLIV wurden in 20 ccm Äther unter Rühren im Quarzkolben 1 Stde. mit kaltem UV-Licht bestrahlt. Man klärte mit wenig Tierkohle, verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. und bestimmte durch die Rotation 52% XLV. Chromatographisch trennte man das Gemisch und stellte Identität der gebildeten Verbindung mit dem Naturstoff XLV im IR-Spektrum fest.

b) Wie unter a) wurden 50 mg XLV behandelt und aufgearbeitet. Durch den Drehwert stellte man 20% der Verbindung XLIV im Gemisch fest. Die Verbindungen wurden chromatographisch getrennt und das gebildete XLIV war im IR-Spektrum identisch mit dem Naturstoff XLIV.

Verseifung von XLIV: 300 mg XLIV wurden in 15 ccm Methanol mit 300 mg Kaliumhydroxyd kurz erwärmt und 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Es wurde mit Wasser verdünnt und mehrfach ausgeäthert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand aus Äther/Petroläther. Farbl. Kristalle vom Schmp. 102° (XLVI). UV-Spektrum: λ_{\max} 315.5, 264.5, (249), (239.5) m μ ($\epsilon = 19050, 5600, (5750), (12200)$). IR-Spektrum: —OH 3600; >C=O —/cm. $[\alpha]_{25}^{20}$: +44° ($c = 0.84$).



Abbau zum Enollacton XLVIII: 150 mg XLVI in 15 ccm Dioxan und 3 ccm Wasser wurden mit 2 ccm 10-proz. Schwefelsäure und 300 mg Natriumperjodat 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Man verdünnte mit Wasser, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat und ätherte mehrfach aus. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an SiO₂ mit Petroläther/3% Äther chromatographiert. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 134° aus Petroläther. $\lambda_{\max} = 341, 247 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 23700, 11300$). IR-Spektrum: $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2240; Enollacton 1805, 1635, 1570/cm.

C₁₀H₆O₂ (158.2) Ber. C 75.91 H 3.83 Gef. C 76.01 H 3.82

Acetylierung von XLVI: 20 mg XLVI wurden in 3 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbad 45 Min. erwärmt. Man verdampfte das Anhydrid i. Vak. und nahm den Rückstand in wäßr. Natriumhydrogencarbonat auf. Es wurde ausgeäthert und nach Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Man eluierte 12 mg XLIV mit gleichem UV-Spektrum und IR-Spektrum wie der Naturstoff.

Ozonabbau von XLIV: 150 mg XLIV in 7 ccm Essigester wurden bei 0° mit 90 mg Ozon behandelt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde wie üblich oxydativ aufgearbeitet und die entstandene *Hexadiin-(2.4)-säure-(1)* gaschromatographisch als Capronsäure-methylester identifiziert.

Hydrierung von XLIV: 150 mg Naturstoff XLIV wurden in 40 ccm Äther mit 100 mg Palladium/Bariumsulfat bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieben uneinheitliche Kristalle (aus Petroläther). Die Chromatographie des Hydrierungsproduktes an Kieselgel ergab ca. 90 mg einer Verbindung ohne Hydroxylfunktion, aber mit Ätherschwingungen im IR. Mit höherem Ätherzusatz eluierte man 48 mg einer hydroxylhaltigen Verbindung (XLVII). IR-Spektrum: —OH 3400; —OAc 1750; >C=O 1730/cm.

Verseifung und Perjodatspaltung von XLVII: 48 mg XLVII wurden mit 100 mg Kaliumhydroxyd in 5 ccm Methanol 12 Stdn. bei Raumtemperatur verseift. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verdampft und der Rückstand in 5 ccm Dioxan aufgenommen. Man säuerte mit 3 ccm 5-proz. Schwefelsäure an, versetzte mit 150 mg Natriumperjodat und schüttelte 2 Stdn. Es wurde mit Wasser verdünnt und nach Entfernen der Neutralstoffe die Säure mit Äther isoliert. Nach Kristallisation aus Petroläther farbl. Kristalle vom Schmp. 66° (Misch-Schmp. mit VI 66°). Nach Veresterung mit Diazomethan ergab sich gaschromatographisch die Identität mit *4-Keto-decansäure-(1)-methylester*.

Isolierung von XLIX und L aus Chrysanthemum leucanthemum L.: Die bei der Rohchromatographie erhaltenen Fraktionen mit langwelligstem UV-Maximum bei 292 m μ wurden vereint und erneut an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/12% Äther eluierte man geringe Mengen einer aus Petroläther kristallisierenden Verbindung (XLIX). Schmp. 103°. UV-Spektrum: λ_{\max} 291.5, 276, 263, 222, 214 m μ ($\epsilon = 13300, 15800, 11100, 33500, 30600$). IR-Spektrum: s. Abbild. 8.

Rotationsdispersion:
$$\frac{\lambda \quad D \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \quad 365}{[\alpha] \quad +54.5^\circ \quad +60.0^\circ \quad +73.0^\circ \quad +192^\circ \quad +279^\circ \quad +537^\circ} \quad (c = 1.25)$$

C₁₅H₁₆O₄ (260.3) Ber. C 69.21 H 6.20 Gef. C 69.26 H 5.96

Mit Petroläther/14% Äther eluierte man anschließend geringe Mengen L, die nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 153.5° schmolzen. UV-Spektrum: λ_{\max} 291, 276, 262.5, 223, 214.5 m μ . IR-Spektrum: s. Abbild. 8.

Rotationsdispersion:
$$\frac{\lambda \quad D \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \quad 365}{[\alpha] \quad -61.5^\circ \quad -70.0^\circ \quad -77.8^\circ \quad -118^\circ \quad -130^\circ \quad -114^\circ} \quad (c = 0.88)$$

Gef. C 66.25 H 4.44 COCH₃ 19.28

Ozonabbau von XLIX: 30 mg XLIX wurden in 4 ccm Essigester bei 0° mit der berechneten Menge Ozon behandelt. Man arbeitete wie üblich oxydativ auf und identifizierte die entstandene *Hexadiin-(2.4)-säure-(1)* gaschromatographisch als Capronsäure-methylester.

Verseifung und Oxydation von XLIX: 12 mg XLIX wurden mit 20 mg Natriumhydroxyd in 3 ccm Methanol über Nacht bei Raumtemperatur verseift. Man verdünnte mit Wasser und ätherte erschöpfend aus. Nach Verdampfen des Äthers löste man den Rückstand in 5 ccm Äther und rührte 12 Stdn. mit 50 mg Mangandioxyd. Nach Abfiltrieren des Oxydationsmittels filtrierte man mit Äther über Al₂O₃. UV-Spektrum: λ_{\max} 312 m μ . IR-Spektrum: >C=O 1745/cm.

Ozonabbau von L: 35 mg L wurden in 5 ccm Essigester bei 0° mit der berechneten Menge Ozon behandelt und oxydativ aufgearbeitet. Die entstandene *Hexadiin-(2.4)-säure-(1)* wurde gaschromatographisch als Capronsäure-methylester identifiziert.

Isolierung von XI und XII aus Chrysanthemum macrophyllum Waldst. et Kit.: 160 g Wurzeln von *Ch. macrophyllum Waldst. et Kit.* wurden zerkleinert und mit Petroläther/Äther mehrfach extrahiert. Man verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel. Mit Petroläther/7% Äther eluierte man 295 mg XII. UV- und IR-Spektren waren mit XII (s. Abbild. 1 bzw. 2) aus *Matricaria matricarioides* L. identisch. $[\alpha]_{578}^{20}$: +44° ($c = 1.9$).

Mit Petroläther/8% Äther wurden 310 mg XI eluiert. Auch hierbei wurde die Identität im UV- und IR-Spektrum mit XI aus *M. matricarioides* L. festgestellt. $[\alpha]_{578}^{20}$: +102° ($c = 1.35$).
