

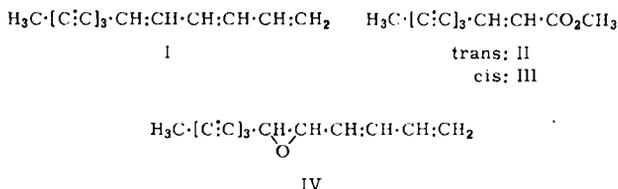
FERDINAND BOHLMANN, CHRISTIAN ARNDT,  
HANS BORNOWSKI und KÄTHE-MARIE KLEINE  
Polyacetylenverbindungen, XLVIII<sup>1)</sup>

Die Polyine der Gattung *Anthemis* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg  
(Eingegangen am 8. Dezember 1962)

Die Untersuchung von ca. 30 Arten der Gattung *Anthemis* L. ergibt, daß im Hinblick auf die Inhaltsstoffe verschiedene Gruppen vorliegen. In einigen Arten sind nur bereits bekannte, für den Tribus *Anthemideae* typische Inhaltsstoffe zu finden, während etwa die Hälfte der untersuchten Arten verschiedene Methylmercapto-Polyinester enthalten. Die Strukturen wurden vor allem durch ihre spektralen Daten geklärt. Die enge biogenetische Beziehung der Schwefelverbindungen zum weitverbreiteten *Dehydromatricariaester* wird aufgezeigt. Ein isoliertes Benzoessäureesterderivat steht offensichtlich in enger Beziehung zu den Polyinestern.

Im vorigen Jahr haben wir begonnen, verschiedene Vertreter der Gattung *Anthemis* L. zu untersuchen. Neben bereits bekannten Verbindungen (I–III) haben wir das *Cotaepoxyd* (IV) als offensichtliches Folgeprodukt von I aus *Anthemis Cota* L. isoliert<sup>2)</sup>.



Aus mehreren Arten lassen sich jedoch Verbindungen isolieren, die Schwefel enthalten. Die Reindarstellung ist fast immer ungewöhnlich schwierig, da die Extrakte in ihrer Polarität sehr ähnliche Substanzen nebeneinander enthalten. Die erste Verbindung haben wir in kleiner Menge aus *Anthemis tinctoria* L. rein isoliert. Das IR-Spektrum dieser Substanz zeigt eine starke Acetylenbande sowie eine CO-Bande und eine relativ intensive C=C-Bande. Die Elementaranalyse gibt auf  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  stimmende Werte. Das breite, wenig strukturierte UV-Spektrum läßt kaum Rückschlüsse auf die Art des chromophoren Systems zu, während das NMR-Spektrum zunächst recht irreführende Aussagen macht. Man erkennt Signale für drei Methylgruppen bei  $\delta$  7.78 (3),  $\delta$  7.6 (3) und  $\delta$  6.25 (3)<sup>3)</sup>. Das Singlett bei 6.25 ist zweifellos

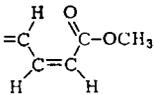
<sup>1)</sup> XLVII. Mitteil.: F. BOHLMANN und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 96, 1229 [1963].

<sup>2)</sup> F. BOHLMANN, CHR. ARNDT, H. BORNOWSKI, H. JASTROW und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 95, 1320 [1962].

<sup>3)</sup>  $\tau$ -Werte bezogen auf TMS als innerer Standard, in Klammern Protonenzahl und Kopplungskonstanten in Hz; s = Singlett, d = Dublett, t = Triplet, dd = in Dubletts aufgespaltenes Dublett, qd = in Quartetts aufgespaltenes Dublett, m = Multiplet.

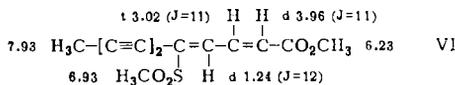
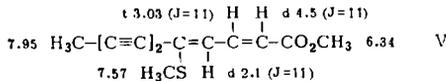
einer Estermethylgruppe zuzuordnen. Im Bereich der olefinischen Protonen sind nur zwei nicht aufgespaltene Signale bei 4.8 (1) und 3.8 (2) zu erkennen. Die starke Acetylenbande im IR-Spektrum verführt zu der Annahme eines  $\alpha,\beta$ -Acetylen-carbonsäureesters, während die Zuordnung der nicht aufgespaltenen olefinischen NMR-Signale große Schwierigkeiten bereitet.

Aus *Anthemis Carpatica* Willd. läßt sich ein weiterer kristalliner Ester isolieren, dessen Elementaranalyse ebenfalls auf  $C_{12}H_{12}O_2S$  stimmende Werte liefert. Das UV-Spektrum mit einem breiten Maximum bei 347 m $\mu$  und auch das IR-Spektrum, das wiederum die Anwesenheit einer  $C\equiv C$ -Bindung, einer Estergruppe und von Doppelbindungen erkennen läßt, sind völlig verschieden von denen des oben beschriebenen Esters. Trotzdem ist die Annahme naheliegend, daß zwei isomere Ester vorliegen. Das NMR-Spektrum des Esters aus *Anthemis Carpatica* gibt sofort entscheidende Aufschlüsse über die Struktur dieser Verbindung. Wiederum erkennt man



drei Signale, die drei verschiedenen Methylgruppen zuzuordnen sind. Außerdem sieht man Signale, die drei verschiedenen olefinischen Protonen zukommen müssen, die an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  und  $J_{BC}$  genau gleich sind. Die ungewöhnlich starke Verschiebung des letzten Dubletts ist typisch für  $\gamma$ -ständige olefinische Wasserstoffe in *cis*-konfigurierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern. Da auch das IR-Spektrum keine *trans*-disubstituierte Doppelbindung zeigt, muß folgende Endgruppierung vorliegen:

Bei Zugrundelegung der Summenformel, des UV-, IR- und NMR-Spektrums sollte dem Ester daher die Struktur V zukommen<sup>3,4)</sup>.

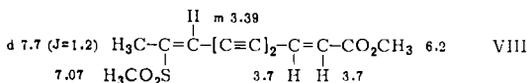
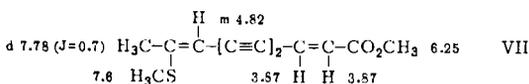


Die Annahme läßt sich bestätigen durch das Ergebnis der Ozonspaltung, die zur Hexadiensäure führt, sowie durch die Persäureoxydation zu einer Verbindung, die nach dem IR-Spektrum und der C,H-Analyse nur das entsprechende Sulfon VI sein kann. Die Konfiguration der zweiten Doppelbindung wird wahrscheinlich gemacht durch weiter unten diskutierte Vergleiche von IR-Spektren. Das NMR-Spektrum des Sulfons (VI) zeigt die zu erwartenden Signale<sup>4)</sup>.

Nach Klärung der Struktur von V ist es naheliegend, für den Ester aus *Anthemis tinctoria* L. eine ähnliche Struktur anzunehmen. Sehr aufschlußreich ist das Ergebnis der Persäureoxydation. Wie aus dem IR-Spektrum zu entnehmen ist, erhält man wiederum ein Sulfon, das jetzt jedoch das typische UV-Spektrum eines Endiinen-carbonsäureesters zeigt. Das NMR-Spektrum des Sulfons zeigt Signale bei d 7.7 (3)

4) Die NMR-Signale sind hier und im folgenden zugeordnet in die Formeln eingezeichnet.

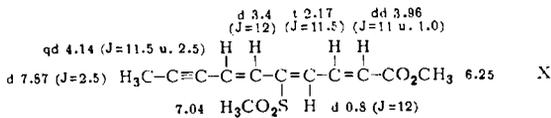
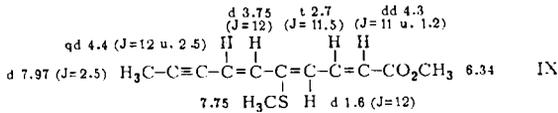
( $J = 1.2$ ),  $s$  7.07 (3),  $s$  6.2 (3),  $s$  3.7 (2),  $m$  3.39 (1). Als einzige mögliche Struktur für den Ester aus *Anthemis tinctoria* L. bleibt VII.



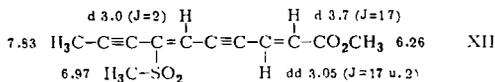
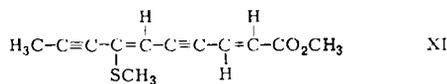
Das Dublett bei 7.7 entsteht durch Kopplung mit dem olefinischen Proton an C-8, das seinerseits sehr schwach mit dem Wasserstoff an C-3 koppelt und daher kein klares Quartett gibt. Ungewöhnlich ist lediglich das Auftreten des Singletts bei 3.7, das den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoffen zugeordnet werden muß. In der vorliegenden Substanz ist die chemische Verschiebung für beide Protonen genau gleich, während sie normalerweise in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern recht verschieden ist. Offenbar wirken hier jedoch die Carboxylgruppe und die Polyinnguppe in gleicher Weise auf die Wasserstoffe, so daß die zufällige Gleichheit der chemischen Verschiebung resultiert. Sehr ähnlich liegen die Verhältnisse im *cis*-Dehydromatricariaester. Hier ist die Differenz der chemischen Verschiebungen für den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoff nur 2 Hz, und man erhält bei 3.7 das für derartige Fälle typische AB-Quartett. Somit stehen auch die NMR-Spektren von VII bzw. VIII befriedigend mit den angenommenen Strukturen in Einklang. Das chromophore System in VII ist offenbar durch die Resonanz mit der Thioäthergruppe gestört und erst nach Ausschaltung der einsamen Elektronenpaare am S-Atom (VIII) tritt der *Matricariaester*-Chromophor zu Tage.

Eine weitere schwefelhaltige Verbindung haben wir sowohl aus *Anthemis tinctoria* L. als auch aus *Anthemis triumfettii* DC. isoliert. Die ölige Substanz ist chromatographisch nicht völlig rein zu erhalten, sie ist stets mit einer anderen Acetylenverbindung verunreinigt. Erst durch partielle Verseifung — der gesuchte Ester ist schwerer verseifbar — erhält man schließlich nach Hochvakuumdestillation eine praktisch reine Substanz. Die Elementaranalyse gibt auf  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  hinreichend stimmende Werte. Der Ester zeigt ein UV-Maximum bei  $348 \mu$  und läßt im IR-Spektrum die Anwesenheit einer  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung, einer Estergruppe sowie von verschiedenen  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen erkennen. Wiederum erhält man mit Persäure ein kristallines Sulfon, dessen Elementaranalyse auf  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$  stimmende Werte ergibt, womit die oben angegebene Summenformel bestätigt wird. Die NMR-Spektren des Esters und seines Sulfons geben wertvolle Aufschlüsse über die Struktur der Verbindung. Ein Dublett bei 7.97 (3) ( $J = 2.5$  Hz) ist einer Acetylenmethylgruppe zuzuordnen, die mit einem olefinischen Proton über eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung koppelt. Das entsprechende olefinische Proton erscheint als ein in Quartetts aufgespaltenes Dublett bei 4.4 ( $J = 12$  und 2.5). Die weiteren Signale lassen sich zwanglos deuten, wenn man für den Ester die Struktur IX annimmt. Wie schon bei V erhält man zwei weitere Dubletts und ein Triplett, was nur bei Anwesenheit der Endgruppierung von V möglich ist. Die Konfiguration der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen folgt aus den IR-Spektren. Mit einem Mol. Persäure läßt sich auch das Sulfoxyd darstellen.

Nachdem die Strukturen V, VII und IX geklärt waren, haben wir uns dem bereits im vorigen Jahr isolierten Ester aus *Anthemis Cota* L.<sup>2)</sup> erneut zugewandt. Die auch nach mehrfacher Chromatographie nicht rein zu erhaltende kleine Substanzmenge



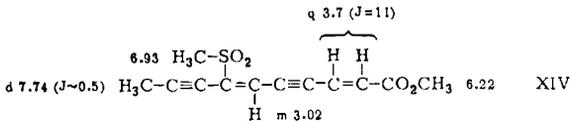
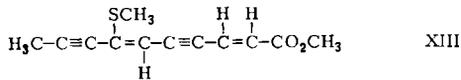
liefert nach Verseifung eine kristalline Säure mit der Summenformel  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ . Mit Diazomethan erhält man einen kristallinen Ester, dessen IR-Spektrum mit dem des nicht ganz reinen Naturstoffs weitgehend übereinstimmt. Das IR-Spektrum zeigt zwei  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Banden, eine Esterbande sowie zwei verschiedene  $\text{C}=\text{C}$ -Banden, von denen eine einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung zuzuordnen ist. Mit Persäure erhält man aus dem kristallinen Ester sowie auch aus der Chromatographiefraktion ein Sulfon, dessen Elementaranalyse auf  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$  stimmende Werte liefert. Das NMR-Spektrum des Sulfons zeigt drei Singletts, die einer Acetylenmethylgruppe, einer *S*-Methylgruppe und einer Estermethylgruppe zugeordnet werden müssen. Im Bereich der olefinischen Protonen erkennt man ein Dublett mit kleiner Kopplungskonstante sowie eines mit großer Kopplungskonstante. Weiterhin ist ein in Dubletts aufgespaltenes Dublett vorhanden. Demnach liegt ein ABX-System vor, an dem zwei *trans*-ständige olefinische Wasserstoffe beteiligt sind; diese geben Anlaß zu zwei Dubletts, von denen das eine nochmals in Dubletts aufgespalten ist, bedingt durch eine weitere Kopplung mit einem entfernteren Wasserstoff. Das NMR-Spektrum ist daher nur mit XII vereinbar und somit muß dem Naturstoff die Struktur XI zukommen.



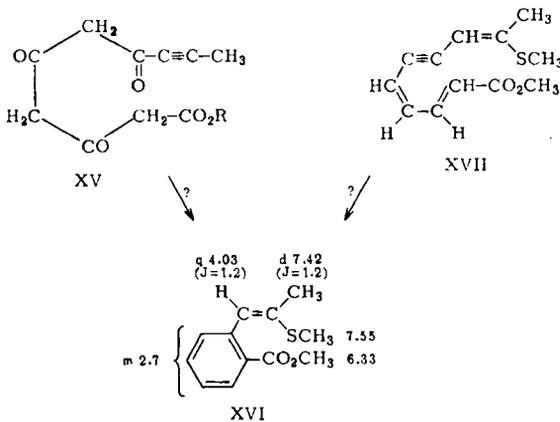
Aus *Anthemis Carpatica* Willd. läßt sich neben V und VII eine ölige Verbindung isolieren, die mit Persäure ein kristallines Sulfon liefert. Wiederum ergibt die Elementaranalyse die Summenformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ . Das IR-Spektrum ist dem von XII sehr ähnlich, lediglich die Bande bei  $960/\text{cm}$  fehlt, so daß die Annahme eines *cis*-Isomeren von XII naheliegt, was durch das NMR-Spektrum bestätigt wird. Man erkennt die zu erwartenden Signale, die bedingt durch die Konfiguration der  $\Delta^2$ -Doppelbindung wie im Spektrum von *cis*-Dehydromatricariaester ein Quartett zeigen, das

typisch ist für ein AB-System mit kleiner Differenz in der chemischen Verschiebung. Das Quartett ist hier jedoch durch eine schwache Kopplung mit einem entfernten Proton weiter aufgespalten. Somit muß dem Ester aus *Anthemis Carpatica* Willd. die Struktur XIII zukommen.

Der Ester IX ist begleitet von einer kleinen Menge eines zweiten Esters, der sich im NMR-Spektrum des rohen Esters IX zu erkennen gibt. Die Substanz, die erst nach Isomerisierung des Hauptinhaltsstoffes und sorgfältiger Chromatographie



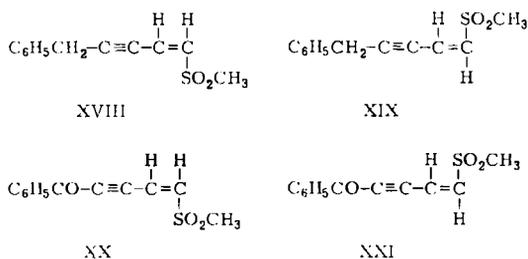
krystallin erhalten werden kann, gibt auf  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  stimmende Analysenwerte und zeigt UV-Maxima bei 305 und 229  $\mu$ , während das IR-Spektrum neben der Estergruppe nur Doppelbindungen erkennen läßt. Das NMR-Spektrum beweist das Vorhandensein von drei Methylgruppen. Das Signal der einen Methylgruppe zeigt eine Dublett-Aufspaltung mit kleiner Kopplungskonstante, die sich in einem olefinischen Quartett wiederfindet. Daneben ist ein kompliziertes Multipllett bei 2.7 (4) vorhanden, das aromatischen Protonen zuzuordnen ist. Mit Persäure erhält man wiederum ein Sulfon mit einem UV-Maximum bei 262  $\mu$ . Als einzig mögliche Struktur für diesen Ester bleibt nur XVI. Damit im Einklang steht die Isolierung von Phthalsäure beim oxydativen Abbau. Die Struktur dieses Benzoessäureester-Derivats dürfte biogenetisch eng verknüpft sein mit dem Ester VII bzw. mit den Isomeren von IX, der bisher noch nicht isolierten Dihydroverbindung XVII oder einer entsprechenden  $\beta$ -Dicarbonylverbindung XV:



Die Konfiguration der Doppelbindungen, an denen das S-Atom steht, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden. Der Vergleich der IR-Spektren der 5 Sulfone läßt jedoch vermuten, daß beim Vorliegen einer *trans*-Anordnung eine Bande bei 970/cm auftritt,

während bei *cis*-Anordnung eine Bande bei 830–840/cm zu beobachten ist. Mit Hilfe von Modellsubstanzen läßt sich diese Annahme bestätigen. Zu diesem Zwecke werden aus konfigurativ zugeordneten Thioäthern die Sulfone XVIII–XXI dargestellt.

In allen Fällen findet man in den Sulfonen mit *cis*-ständigem H die erwähnte Bande bei 830–840/cm. Die Konfigurationen sind entsprechend diesen IR-Banden zugeordnet worden. Die NMR-Spektren zeigen z. T. Verschiebungen der olefinischen Signale, die nur mit einer entsprechenden Konfiguration (bedingt durch die Wechselwirkung mit der Sulfongruppe) gedeutet werden können. Bei X kommt hinzu, wie im Modell leicht zu sehen ist, daß die Verbindung nicht koplanar angeordnet werden



kann. Das aus der Ebene herausgedrehte Enin-System kommt in unmittelbare Nähe des  $\beta$ -CH, dessen Signal dadurch stark verschoben wird. Damit im Einklang steht auch die sehr niedrige UV-Extinktion der Maxima von IX und X.

Alle Ester leiten sich vom *cis*- bzw. *trans*-Dehydromatricariaester ab. Der dem Thioäther IX zu Grunde liegende Ineninensäureester ist bislang noch nicht bekannt. Um eine Benennung der einzelnen Ester zu ermöglichen, möchten wir V als 5-Thioanthemisester, VII als 9-Thioanthemisester, IX als Dihydro-5-thioanthemisester, XI als *trans*- und XIII als *cis*-7-Thioanthemisester bezeichnen.

In den zahlreichen anderen untersuchten Anthemis-Arten, die S-Verbindungen enthalten, reichten zum Teil die Mengen nicht aus, um die Verbindungen eindeutig zuzuordnen.

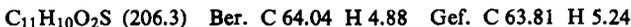
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE, dem ERP-SONDERVermögen und dem BUNDESATOMMINISTERIUM danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 1 in Äther, die IR-Spektren mit dem Beckman IR 4 in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Chloroform und die NMR-Spektren mit dem Varian DP 60 in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Deuteriochloroform gemessen. Für die Chromatographien verwandte man Kieselgel der Akt.-St. II. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. FAASS.

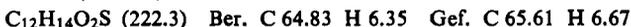
*Isolierung von XI aus Anthemis Cota L.:* Der Extrakt von 5 kg Wurzeln wurde an 250 g SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Man eluierte nacheinander das Triin-trien (I), das Cotaepoxyd (IV)<sup>2</sup>, *trans*-Dehydromatricariaester (II) und anschließend eine ölige Fraktion mit UV-Maximum bei 356 m $\mu$ . Aus den polaren Fraktionen ließ sich schließlich noch eine kristalline Verbindung isolieren, die als Sesamin identifiziert werden konnte.

Die Fraktion mit UV-Maximum bei 356 m $\mu$  wurde nochmals chromatographisch gereinigt. Die reinsten Fraktionen wurden vereinigt und ein Teil mit methanol. Natronlauge (2 Teile Methanol, 1 Teil 10-proz. Natronlauge) 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Aus dem sauren Anteil erhielt man gelbe Kristalle vom Schmp. 124–125° (aus Äther/Petroläther),  $\lambda_{\max}$  355, 232.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  23 500, 10 200), IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2220, 2175;  $-\text{CO}_2\text{H}$  3500 bis 2600, 1700; *trans*  $-\text{CH}=\text{CH}-$  1620, 963;  $-\text{S}-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}-$  1550/cm.



20 mg Säure wurden in Äther mit Diazomethan verestert. Man erhielt gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 46°, IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2225, 2170;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730; *trans*  $-\text{CH}=\text{CH}-$  1620, 960;  $-\text{S}-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}-$  1540/cm (praktisch identisch mit dem Spektrum des Esters XI vor der Verseifung).

*Isolierung der Polyine aus Anthemis tinctoria L.:* 45 kg lufttrockene Wurzeln wurden grob zerkleinert und zweimal mit Petroläther/Äther (3:1) kalt extrahiert. Der Extrakt wurde mit Methanol digeriert, unlösliche Anteile abfiltriert und das Gelöste zwischen Petroläther und 80-proz. Methanol verteilt. Der unpolare Anteil (80 g) wurde an 1 kg SiO<sub>2</sub> grob chromatographiert. Die ersten Eluate enthielten 30 g Öl, das auch nach Rechromatographie nicht völlig rein zu erhalten war. 1.4 g dieser Fraktion wurden mit 100 ccm 1-proz. methanolischer Kalilauge (10% H<sub>2</sub>O enthaltend) 5 Min. auf 60° erwärmt. Der Neutralteil wurde i. Vak. destilliert, Sdp.<sub>0.001</sub> 120° (IX),  $\lambda_{\max}$  348, 233 m $\mu$  ( $\epsilon$  11 700, 14 800), IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2235;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $\text{>C}=\text{C}<$  1615/cm.



Das NMR-Spektrum (s. allgemeiner Teil) zeigt Spuren einer Beimengung, die erst nach Isomerisierung von IX chromatographisch abtrennbar ist.

700 mg dest. IX in 100 ccm Petroläther wurden mit einer Spur Jod 3 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt. Das Isomerengemisch wurde an SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Mit Petroläther/1% Äther erhielt man Fraktionen, die neben den Isomeren von IX eine Verbindung enthielten, die aus Petroläther kristallisierte, Schmp. 72.5° (XVI),  $\lambda_{\max}$  305, 229 m $\mu$  ( $\epsilon$  20 500, 11 600), IR-Spektrum:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $\text{>C}=\text{C}<$  1635, 1600/cm.



Die bei der Rohchromatographie mit 3–5% Ätherzusatz anfallenden Fraktionen ergaben nach mehrfacher Rechromatographie neben einer kleinen Menge *cis*-Dehydromatricariaester (III) eine Verbindung, die aus Petroläther kristallisierte, Schmp. 42.5° (VII),

$\lambda_{\max}$  377, 359, 339, 314, 287, 258  $\mu\mu$  ( $\epsilon$  14000, 18100, 16900, 16800, 19200, 15400) (in Hexan), IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1745, 1730;  $\text{>C}=\text{C}<$  1620, 1600, 1580/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  (220.3) Ber. C 65.41 H 5.49 S 14.56 Gef. C 65.56 H 5.67 S 14.32

*Isolierung von IX und VII aus Anthemis triumfettii DC.:* 5 kg Wurzeln wurden zerkleinert, mit Petroläther/Äther (3:1) extrahiert, und der Extrakt an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Mit Petroläther/1% Äther erhielt man eine Verbindung, die in allen Eigenschaften mit IX identisch ist, mit 3% Ätherzusatz erhielt man Fraktionen, die nach UV- und IR-Spektrum VII enthielten. Durch Überführung in das Sulfon VIII ließ sich die Identität sicherstellen.

*Isolierung der Polyine aus Anthemis Carpatica Willd.:* 5 kg lufttrockene, zerkleinerte Wurzeln wurden zweimal mit Äther/Petroläther (1:1) extrahiert. Der Extrakt wurde i. Vak. eingedampft und die so erhaltenen 10.5 g Öl an 250 g  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man zunächst geringe Mengen Triin-trien-Kohlenwasserstoff (I). Im Anschluß daran eluierte man mit Petroläther/0.5% Äther eine Substanz mit einem breiten UV-Maximum bei 347  $\mu\mu$ . Der als Verunreinigung auftretende *cis*-Dehydromatricariaester (II) wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Äther/Petroläther abgetrennt. Eine weitere Begleitsubstanz mit einem UV-Maximum bei 280  $\mu\mu$  ließ sich durch Verteilung zwischen Petroläther/90-proz. Methanol weitgehend entfernen. Nach mehrfacher Rechromatographie konnte die aus der Methanolphase der Verteilung isolierte Verbindung aus Petroläther als blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 40° kristallin erhalten werden (V). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  347, 288, 235  $\mu\mu$  ( $\epsilon$  24000, 9000, 9800). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2245;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1720;  $\text{>C}=\text{C}<$  1610/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  (220.3) Ber. C 65.42 H 5.49 S 14.56 Gef. C 65.86 H 5.57 S 14.35

Die bei der Hauptchromatographie mit Petroläther/2–3% Äther eluierten Fraktionen enthielten ein Gemisch zweier Verbindungen, das auch durch mehrfache Rechromatographie nicht aufgetrennt werden konnte. 1 g dieses Substanzgemisches wurde mit 15 ccm einer 0.44 *m* ätherischen Lösung von Monoperphthalsäure 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man ein bei 88° schmelzendes Sulfon mit UV-Maxima bei 335, 313, 293, 264.5, 252.5  $\mu\mu$ , das mit dem Sulfon VIII der aus *Anthemis tinctoria* L. isolierten Substanz VII identisch war.

Die zweite Hälfte des Substanzgemisches wurde 10 Min. mit 1-proz. methanol. Kalilauge auf dem Wasserbad verseift. Die so erhaltenen Säuren konnten nicht kristallin erhalten werden; sie wurden daher mit Diazomethan verestert und die Ester chromatographisch getrennt. Mit Petroläther/2% Äther eluierte man VII und mit 5% Ätherzusatz eine ölige Verbindung mit einem UV-Maximum bei 355  $\mu\mu$  (XIII), die mit Monoperphthalsäure in ätherischer Lösung in das Sulfon übergeführt wurde. Nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  erhielt man farblose Kristalle aus Äther/Petroläther vom Schmp. 65° (XIV). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  (325), 312.5, 231  $\mu\mu$  ( $\epsilon$  15800, 17300, 10800), IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2220;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $\text{>C}=\text{C}<$  1620;  $\text{>SO}_2$  1330/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$  (252.3) Ber. C 57.12 H 4.79 S 12.71 Gef. C 57.06 H 4.77 S 12.47

*Darstellung des Sulfons von V:* 760 mg V wurden wie oben mit Monoperphthalsäure in das Sulfon übergeführt und an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Nach Rechromatographie erhielt man aus Äther/Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 96° (VI). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  320, 249, 239  $\mu\mu$  ( $\epsilon$  21700, 20400, 16500). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $\text{>C}=\text{C}<$  1625;  $\text{>SO}_2$  1332/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$  (252.3) Ber. C 57.12 H 4.80 S 12.70 Gef. C 57.03 H 4.97 S 12.84

*Ozonisierung von V:* 20 mg V wurden in Essigester mit einem 100-proz. Überschuß an Ozon ozonisiert. Nach oxydativer Aufarbeitung zeigte der saure Anteil das typische UV-Spektrum der Pentadiin-carbonsäure mit Maxima bei 272, 257, 243.5, 231.5, 220  $\mu\mu$ .

*Darstellung von VIII:* 50 mg VII wurden wie oben mit *Monoperphthalsäure* in das Sulfon übergeführt. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 88°,  $\lambda_{\max}$  335, 313, 293, 264.5, 252.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  22 200, 24 200, 15 600, 29 900, 28 300), IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2140;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $\text{>C}=\text{C}<$  1620;  $\text{>SO}_2$  1325/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$  (252.3) Ber. C 57.12 H 4.80 S 12.70 Gef. C 57.46 H 4.89 S 12.75

*Darstellung von X:* 800 mg IX wurden mit 2.5 Mol *Monoperphthalsäure* 30 Min. in Äther zum Sieden erhitzt. Die neutral gewaschene Lösung wurde getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  erhielt man mit Petroläther/20% Äther farblose Kristalle vom Schmp. 73° (X) (aus Äther/Petroläther),  $\lambda_{\max}$  346, 232.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  8300, 23 400), IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $\text{>C}=\text{C}<$  1630, 1580;  $\text{>SO}_2$  1333/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$  (254.3) Ber. C 56.67 H 5.55 Gef. C 56.98 H 5.66

Mit Petroläther/Äther (1:1) eluierte man eine kleine Menge einer aus Äther kristallisierenden Substanz, Schmp. 100° (*Sulfoxyd von IX*),  $\lambda_{\max}$  340, 233.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  12 000, 23 800), IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $\text{>C}=\text{C}<$  1620, 1580;  $\text{>SO}$  1070/cm. NMR-Spektrum:  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv$  d 7.81 (3) ( $J = 2.5$  Hz);  $-\text{SOCH}_3$  s 7.4 (3);  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  s 6.27 (3);  $\alpha\text{-CH}$  d 3.4 ( $J = 11$  Hz);  $\beta\text{-CH}$  t 2.85 ( $J = 11$  Hz);  $\gamma\text{-CH}$  d 1.05 ( $J = 12$  Hz); H an C-8 dd 4.18 ( $J = 11$  und 1 Hz); H an C-9 qd 4.10 ( $J = 11$  und 2.5 Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$  (238.3) Ber. C 60.48 H 5.92 Gef. C 60.61 H 6.01

Das Sulfoxyd gibt mit *Monoperphthalsäure* das Sulfon X.

*Darstellung des Sulfons XII aus XI:* Die chromatographisch gereinigte Fraktion von XI wurde in Äther mit 3 Moll. *Monoperphthalsäure* 20 Min. zum Sieden erhitzt. Die neutral gewaschene Ätherlösung wurde getrocknet, eingedampft und der Rückstand an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Mit Äther/Petroläther (1:1) eluierte man eine Verbindung, die aus Äther kristallisierte, Schmp. 110–111.5°,  $\lambda_{\max}$  (330), 315.5, (245), 229 m $\mu$  ( $\epsilon$  21 200, 24 100, 8000, 9300), IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730; *trans*  $-\text{CH}=\text{CH}-$  1630, 963;  $\text{O}_2\text{S}-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}-$  970/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$  (252.3) Ber. C 57.12 H 4.80 Gef. C 57.25 H 5.04

*Darstellung des Sulfons von XVI:* 22 mg XVI wurden wie oben in das Sulfon übergeführt. Aus Äther/Petroläther erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 105°,  $\lambda_{\max}$  262, 212 m $\mu$  ( $\epsilon$  19 400, 13 900), IR-Spektrum:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1735;  $\text{>C}=\text{C}<$  1650;  $\text{>SO}_2$  1340/cm.

*Darstellung von XVIII:* 1 g *1-Methylmercapto-5-phenyl-penten-(1)-in-(3)<sup>5</sup>* wurde mit 3 Moll. *Phthalopersäure* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Das chromatographisch gereinigte Sulfon (XVIII) kristallisierte aus Äther/Petroläther, Schmp. 38.5°,  $\lambda_{\max}$  245 m $\mu$  ( $\epsilon$  15 700). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2250, 2215;  $\text{>C}=\text{C}<$  1600, 963;  $\text{>SO}_2$  1335/cm. NMR-Spektrum:  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  6.97 (3);  $-\text{CH}_2-$  d 6.11 (3) ( $J = 2$  Hz);  $\alpha\text{-CH}$  d 3.32 (1) ( $J = 11$  Hz);  $\beta\text{-CH}$  td 3.6 (1) ( $J = 11$  und 2 Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5-$  2.7 (5).

*Darstellung von XIX:* 150 mg XVIII bestrahlte man 2 Stdn. in Äther unter Zusatz von 1 mg Jod mit UV-Licht. Die ölige *trans*-Verbindung (XIX) zeigt ein UV-Maximum bei 242 m $\mu$  ( $\epsilon = 19 750$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240;  $\text{>C}=\text{C}<$  1610, 832;  $\text{>SO}_2$  1340/cm. NMR-Spektrum:  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  7.22 (3);  $-\text{CH}_2-$  6.25 (2);  $-\text{CH}=\text{CH}-$  3.3;  $\text{C}_6\text{H}_5-$  2.73 (5) (in  $\text{CDCl}_3$ ). In Acetonitril:  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  6.72 (3);  $-\text{CH}_2-$  d 5.7 (2) ( $J = 2$  Hz);  $-\text{CH}=\text{CH}-$  m 2.34;  $\text{C}_6\text{H}_5-$  1.73 (5).

*Darstellung von XX:* 100 mg *1-Methylmercapto-4-benzoyl-buten-(1)-in-(3)<sup>5</sup>* wurden wie oben in das Sulfon übergeführt. Farblose Kristalle aus Aceton/Äther, Schmp. 136–137°.

<sup>5</sup> F. BOHLMANN, P. HERBST und I. DOHRMANN, Chem. Ber. 96, 226 [1963].

$\lambda_{\max}$  269.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  17600). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2220;  $\text{>CO}$  1650;  $\text{>C}=\text{C}<$  1600, 1585, 970;  $\text{>SO}_2$  1330/cm. NMR-Spektrum:  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  6.86 (3);  $\alpha\text{-CH}$  d 3.05 (1) ( $J = 11$  Hz),  $\beta\text{-CH}$  d 3.42 (1) ( $J = 11$  Hz),  $\text{C}_6\text{H}_5-$  m 1.8–2.7 (5).

*Darstellung von XXI:* 20 mg *XX* wurden in Essigester/Äther mit UV-Licht isomerisiert. Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 77–78°,  $\lambda_{\max}$  267.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  20200). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2210;  $\text{>CO}$  1650;  $\text{>C}=\text{C}<$  1600, 1585, 827;  $\text{>SO}_2$  1333/cm. NMR-Spektrum:  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  6.95 (3);  $-\text{CH}=\text{CH}-$  q 2.85 (2);  $\text{C}_6\text{H}_5-$  m 1.8–2.7 (5).

*Untersuchung weiterer Anthemis-Arten:* Die Wurzelproben (5–100 g) wurden wie üblich extrahiert, die Extrakte chromatographiert und die Fraktionen durch UV- und IR-Spektren charakterisiert.

<i>Anthemis Bibersteiniana</i> Adam.	Matricariaester
– <i>saguriunica</i>	Matricariaester
– <i>Austriaca</i> Jacq.	Matricariaester
– <i>cairica</i>	I
– <i>tenuifolia</i>	I, Ponticaepoxyd
– <i>repanda</i>	Enolätherpolyin
– <i>Caucasica</i>	Enolätherpolyin
– <i>orientalis</i>	Enolätherpolyin
<i>Anthemis mixta</i> L.	Ponticaepoxyd, II, III, Artemisiaketon
– <i>Cotula</i> L.	II, IX, XI
– <i>arvensis</i> L.	III, VII, IX, XI
– <i>maritima</i>	III, VII, IX, XI
– <i>Ruthenica</i> Bieb.	III, VII, IX, XI
– <i>Cinerea</i>	II, V, VII
– <i>montana</i> L.	II, IX
– <i>cupaniana</i>	II, III, IX
– <i>Sancti johanni</i>	S-Polyine
– <i>muricata</i>	S-Polyine

Bei den weiteren untersuchten Arten reichten die Mengen nicht aus, um Zuordnungen zu treffen.