

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTIAN ARNDT, HANS BORNOWSKI,
KÄTHE-MARIE KLEINE und PETER HERBST

Polyacetylenverbindungen, LVI¹⁾

Neue Acetylenverbindungen aus *Chrysanthemum*-Arten

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

(Eingegangen am 19. November 1963)

Die Untersuchung von drei *Chrysanthemum*-Arten ergibt neben zahlreichen bereits bekannten Acetylenverbindungen weitere Vertreter der Enolätherspiroketale. Biogenetisch interessant sind die neu aufgefundenen Thioäther, die in enger Beziehung zu den weit verbreiteten Diin-enolätherspiroketalen stehen. Die entsprechenden Sulfoxide sind ebenfalls Naturstoffe. Bemerkenswert ist weiterhin ein Furanderivat, das ebenfalls mit den Enolätherpolyinen in enger biogenetischer Beziehung zu stehen scheint. Außerdem wird ein neues Epoxyd sowie ein bisher noch nicht isoliertes Spiroketalcarbinol in seiner Struktur aufgeklärt. Eine Zusammenstellung der bisher untersuchten *Chrysanthemum*-Arten nach ihren Inhaltsstoffen gibt deutlich unterscheidbare Gruppen.

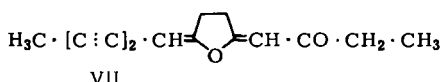
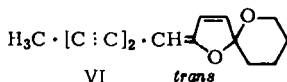
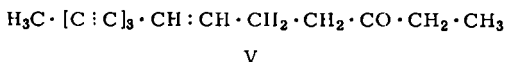
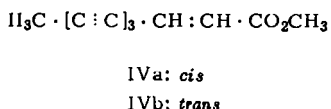
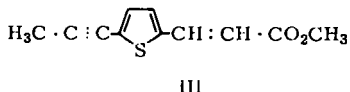
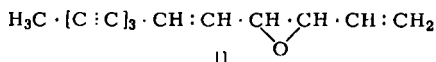
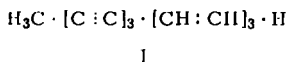
In der Gattung *Chrysanthemum* L. sind sehr viele Arten zusammengefaßt, deren systematische Ordnung auf Schwierigkeiten stößt. Da die chemischen Inhaltsstoffe zweifellos für die Systematik sehr bedeutungsvoll sind, haben wir die eingehende Untersuchung dieser Gattung aufgenommen. Besonders weit verbreitet findet man hier die verschiedensten Enolätherspiroketale²⁾.

Aus den Wurzeln einer Hybride von *Chrysanthemum pyrethrum*, die nahe verwandt ist mit dem Rainfarn — *Tanacetum vulgare* L. —, isoliert man die bereits bekannten Polyine I—VII.

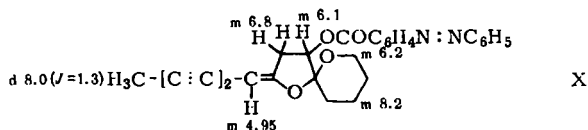
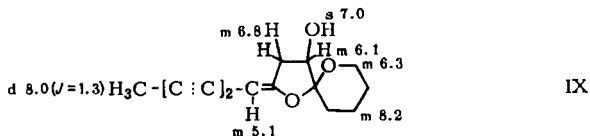
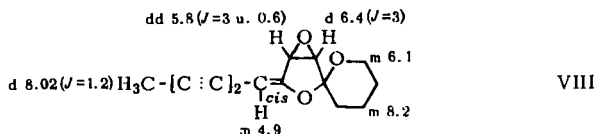
Daneben haben wir eine kleine Menge einer Substanz mit dem typischen UV-Spektrum eines Diinen-enoläthers aufgefunden, deren Reindarstellung ungewöhnliche Schwierigkeiten bereitet. Zur Trennung von IVb ist nur die Verseifung geeignet. Die nach wiederholter Chromatographie praktisch einheitliche Verbindung zeigt ein IR-Spektrum, das auf das Vorliegen eines Enolätherspiroketals hindeutet. Das NMR-Spektrum läßt erkennen, daß der Substanz immer noch geringe Mengen einer aliphatischen Verbindung beigemischt sind. Weiterhin gibt jedoch das NMR-Spektrum wichtige Anhaltspunkte für die Struktur des Polyins. Ein Dublett bei 6.4 (1) ($J=3$) und ein in Dubletts aufgespaltenes Dublett bei 5.8 (1) ($J=3$ und 0.6) macht das Vorliegen eines Epoxyds sehr wahrscheinlich. Das Dublett bei 8.0 mit kleiner Kopplungskonstante ist charakteristisch für eine acetylenständige Methylgruppe, die über zwei Dreifachbindungen mit einem olefinischen Wasserstoffatom koppelt. Dieses Proton erscheint als Multiplett bei 4.9, da eine weitere Kopplung mit dem

¹⁾ LV. Mitteil.: F. BOHLMANN und K. PREZEWOWSKY, Chem. Ber. **97**, 1176 [1964], vorstehend.

²⁾ F. BOHLMANN, P. HERBST, C. ARNDT, H. SCHÖNOWSKY und H. GLEINIG, Chem. Ber. **94**, 3193 [1961]; F. BOHLMANN, P. HERBST und I. DOHRMANN, ebenda **96**, 226 [1963]; F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und C. ARNDT, Liebigs Ann. Chem. **668**, 51 [1963].



allylischen Epoxydwasserstoff vorliegt. Ein Multiplett bei 8.2, das 6 Protonen entspricht, bestätigt weiterhin die vermutete Enolätherspiroketalstruktur mit einem gesättigten Tetrahydropyranring. Die Lage des Signals für das Enolätherproton erfordert eine *cis*-konfigurierte Doppelbindung³⁾, so daß die Struktur VIII bereits als sehr wahrscheinlich angenommen werden kann. Zur Darstellung eines kristallinen Derivats und zur Bestätigung des Epoxydringes haben wir die Verbindung mit Alanat reduziert. Der erhaltene Alkohol (IX) zeigt ein NMR-Spektrum, das die Struktur erneut bestätigt, ebenso wie das Spektrum des kristallinen Azobenzolcarbonsäureesters (X).

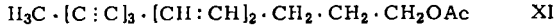


Die gefundenen NMR-Signale (s. Formeln) lassen keine anderen Strukturen zu, so daß die Konstitution des neuen Enoläthers auch ohne die aus Substanzmangel nicht

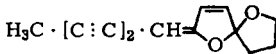
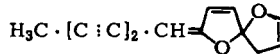
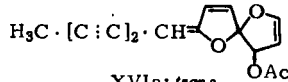
³⁾ F. BOHLMANN, C. ARNDT und J. STARNICK, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1605.

möglichen Abbaureaktionen als gesichert gelten kann. Damit ist ein weiteres Beispiel für das Vorkommen eines Epoxyds eines bekannten, bereits natürlichen Polyins aufgezeigt. Offenbar ist die Epoxydbildung eine weitverbreitete biogenetische Reaktion der natürlichen Acetylene⁴⁾.

Die oberirdischen Teile dieser Hybride enthalten nur das bereits bekannte Polyin XI:

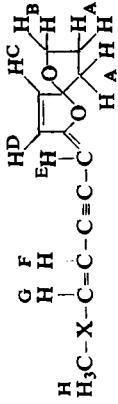


Die Untersuchung der oberirdischen Teile von *Chrysanthemum Coronarium* L. hat neben den bereits bekannten Substanzen I und XII–XVI einige neue Acetylenverbindungen ergeben, die sich durch ihre UV-Absorption bei ca. 335–338 m μ zu erkennen geben.

XII: *trans*XIII: *cis*XIV: *trans*XV: *cis*XVIa: *trans*XVIb: *cis*

Die Reindarstellung der neuen Verbindungen ist sehr schwierig, da sie im Gemisch mit mehreren Enolätherpolyinen vorliegen. Nach vorsichtiger Verseifung von XVIb wurden schließlich nach wiederholter Chromatographie zwei offensichtlich isomere schwefelhaltige Verbindungen rein erhalten. Mit Persäure läßt sich die zuerst eluierte, ölige Substanz selektiv zu einem Sulfon oxydieren, das kristallisiert. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt neben der Sulfongruppierung das Vorliegen eines Enoläther-spiroketal-systems und einer C \equiv C-Bindung. Entscheidende Einblicke in die Struktur der optisch aktiven Verbindung gibt wiederum das NMR-Spektrum (Tab. 1, XIX). Das Spektrum zeigt ein kompliziertes Oktett bei 4.9, das durch Kopplung mit 3 verschiedenen Protonen zustande kommt, wie durch Doppelresonanz gezeigt werden kann. Die Einstrahlung von $\omega_1 - \omega_2$ (78 Hz) auf die Signale bei 3.64 (1) und 3.52 (2) ergibt bei 4.9 ein Dublett, während umgekehrt die erstgenannten Signale in ein einfaches Dublett und ein Singulett verwandelt werden. Die Einstrahlung von $\omega_1 - \omega_2$ (120 Hz) auf das Signal bei 2.89 ergibt bei 4.9 ein Quartett, und entsprechend erhält man umgekehrt bei 2.89 ein einfaches Dublett. Damit ist sichergestellt, daß diese Signale durch ein ABCX-System hervorgerufen werden. Das Multipllett bei 7.85 (4) ist charakteristisch für den α,α -disubstituierten Tetrahydrofuranring zusammen mit dem Multipllett bei 5.95 (2), das den α',α' -ständigen Wasserstoffen zuzuordnen ist. Die beobachteten Kopplungen der Signale bei 2.89, 3.64 und 4.9 erfordern das Vorliegen eines ABX-Systems, sie sind typisch für *cis*-Enolätherspiroketale^{2,3)}. Das Signal bei 4.9 zeigt nach „decoupling“, daß es sich um ein zweimal in Dubletts

⁴⁾ F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und C. ARNDT, Fortschr. chem. Forsch. 4, 138 [1962].

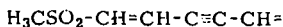
Tab. 1. Zugeordnete NMR-Signale der Schwefelverbindungen³⁾

Konfiguration	A	B	C	D	E	F	G	H
<i>cis, cis</i> X = S XVII	m 7.9 (4)	m 6.0 (2)	dd 3.22 (1) $J_{CD} = 5.5$ $J_{CE} = 0.6$	dd 3.91 (1) $J_{CD} = 5.5$ $J_{DE} = 1.9$	ddd 5.03 (1) $J_{CE} = 0.6$ $J_{DE} = 1.9$ $J_{EF} = 2.7$	dd 4.45 (1) $J_{EF} = 2.7$ $J_{FG} = 9.8$	d 3.77 (1) $J_{FG} = 9.8$	s 7.68 (3)
<i>cis, trans</i> X = S XVIII	m 7.95 (4)	m 6.1 (2)	d 3.75 (1) $J_{CD} = 5.6$	dd 3.97 (1) $J_{CD} = 5.6$ $J_{DE} = 0.7$	dd 5.35 (1) $J_{DE} = 0.7$ $J_{EF} = 2.6$	dd 4.4 (1) $J_{EF} = 2.6$ $J_{FG} = 9.9$	d 3.72 (1) $J_{FG} = 9.9$	s 7.66 (3)
<i>cis, cis</i> X = SO ₂ XIX	m 7.85 (4)	m 5.95 (2)	dd 2.89 (1) $J_{CD} = 5.6$ $J_{CE} = 0.6$	dd 3.64 (1) $J_{CD} = 5.6$ $J_{DE} = 1.7$	ddd 4.88 (1) $J_{CE} = 0.6$ $J_{DE} = 1.7$ $J_{EF} = 2.8$	m 3.52 (2)		s 6.93 (3)
<i>cis, trans</i> X = SO ₂ XX	m 7.85 (4)	m 5.9 (2)	m 3.62 (2)		d 5.20 (1) $J_{EF} = 2.5$	m 3.42 (2)		s 6.76 (3)

<i>trans, cis</i> X = SO ₂ XXXII	m 7.85 (4)	m 5.9 (2)	dd 3.3 (1) J _{CD} = 5.5 J _{CE} = 0.5	dd 3.67 (1) J _{CD} = 5.5 J _{DE} = 1.5	ddd 4.92 (1) J _{DE} = 1.5 J _{CE} = 0.5 J _{EF} = 2.5	dd 3.1 (1) J _{FG} = 15 J _{EF} = 2.5	d 3.42 (1) J _{FG} = 15	s 7.04 (3)
<i>trans, trans</i> X = SO ₂ XXI	m 7.85 (4)	m 5.9 (2)	m 3.7 (2)		d 5.2 (1) J _{EF} = 2.5	dd 3.02 (1) J _{FG} = 15 J _{EF} = 0.5	d 3.41 (1) J _{FG} = 15	s 7.03 (3)
<i>cis, trans</i> X = SO XXXII	m 7.8 (4)	m 5.9 (2)	m 3.71 (2)		d 5.23 (1) J _{EF} = 2.7	dd 3.75 (1) J _{FG} = 10 J _{EF} = 2.7	d 3.42 (1) J _{FG} = 10	s 7.22 (3)
<i>cis, cis</i> X = SO XXXI	m 7.8 (4)	m 5.9 (2)	dd 3.12 (1) J _{CD} = 5.5 J _{CE} = 0.5	dd 3.65 (1) J _{CD} = 5.5 J _{DE} = 0.8	ddd 4.9 (1) J _{EF} = 2.8 J _{ED} = 0.8 J _{EC} = 0.5	dd 3.72 (1) J _{FG} = 10 J _{EF} = 2.8	d 3.38 (1) J _{FG} = 10	s 7.37 (3)

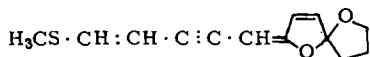
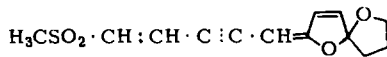
s) XVII und XVIII in CCl₄, XIX – XXII, XXXI und XXXII in CDCl₃ gemessen. Die Signale sind in τ -Werten, bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard, angegeben, in Klammern die elektronisch integrierten Protonenzahlen. Die Kopplungskonstanten sind in Hz aufgeführt.

aufgespaltenes Dublett handelt. Eine der so zu ermittelnden Kopplungskonstanten von 2.8 Hz ist charakteristisch für die Kopplung von olefinischen Protonen über eine $C \equiv C$ -Bindung. Diese Kopplungskonstante muß in dem olefinischen Multipllett bei 3.52 verborgen sein, das zwei Protonen entspricht. Dieses Signal wird, wie bereits erwähnt, durch „decoupling“ zu einem nicht aufgelösten Singulett bei Einstrahlung von $\omega_2 - \omega_1$ auf das Signal bei 4.9. Daher muß man annehmen, daß die beiden letzten olefinischen Wasserstoffatome praktisch die gleiche chemische Verschiebung aufweisen, so daß ein kompliziertes ABX-System vorliegt. Dieses wäre zu erwarten, wenn folgende Gruppierung vorläge:



Hier würden beide olefinischen C-Atome durch elektronenziehende Substituenten negatiert, so daß die gleiche chemische Verschiebung der beiden Protonen denkbar wäre.

Das NMR-Spektrum des entsprechenden Thioäthers (s. Tab. 1) zeigt, daß die S-Methylgruppe an einer Doppelbindung mit *cis*-ständigen Wasserstoffatomen steht, da die Kopplungskonstante dieser beiden jetzt unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigenden Protonen 9.8 Hz beträgt. Auch das Vorliegen eines *cis*-Fünfring-enolätherspiroketal ist klar zu erkennen (vgl. l. c. ³⁾). Damit kommt für die neue Schwefelverbindung nur die Struktur XVII in Betracht.

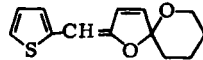
XVII: *cis*XVIII: *cis**cis**trans*XIX: *cis*XX: *cis*XXI: *trans*XXII: *trans**cis**trans**trans**cis*

Die Struktur der zweiten, kristallinen Schwefelverbindung läßt sich durch die spektralen Daten und vor allem durch das NMR-Spektrum relativ leicht klären. Wie aus dem NMR-Spektrum sofort zu entnehmen ist (vgl. Tab. 1), muß die Thioenolätherdoppelbindung wiederum *cis*-konfiguriert sein, während die Lage des Signals des Enolätherprotons der *trans*-Reihe entspricht³⁾. Die Zuordnung der olefinischen Protonensignale bereitet zunächst Schwierigkeiten, da einige Signale zusammenfallen. Durch Messung der Spektren bei verschiedener Konzentration (20% bis 0.2%) läßt sich jedoch zeigen, daß in diesem Fall die Protonen der Ringdoppelbindung als Dublett bei 3.75 ($J=5.6$) und als Doppeldublett bei 3.97 ($J=5.6$ und 0.7) in Erscheinung treten, während das Proton am Thioäther-C-Atom ein Dublett bei 3.72 ($J=9.9$) zeigt. In diesem Fall ist also auch in der *trans*-Enolätherreihe eine unterschiedliche chemische Verschiebung der Protonen der Ringdoppelbindung zu beobachten, während in allen anderen Enolätherpolyinen die Signale praktisch zusammenfallen^{2,3)}.

Im NMR-Spektrum des entsprechenden Sulfons findet man nur 3 olefinische Signale. Wie schon im Sulfon XIX, fallen auch hier die Signale für die beiden Protonen der Äthylensulfongruppierung zusammen. Außerdem liegen, wie es in der *trans*-Reihe

normal ist^{2,3}), die Signale der Ringdoppelbindungsprotonen an gleicher Stelle. Damit muß das zweite Isomere die Struktur XVIII besitzen.

Wie eine genaue Untersuchung der Mutterlaugen des Sulfons XIX ergibt, sind auch die Sulfone mit *trans,trans*-, *cis,trans*- und *trans,cis*-konjugierten Doppelbindungen vorhanden. Offenbar erfolgt während der Persäure-Oxydation eine teilweise Isomerisierung. Das gleiche beobachtet man bei der Darstellung von XX. Auch durch UV-Isomerisierung von XIX erhält man alle vier möglichen Isomeren (XIX – XXII), die jedoch außer der *trans,trans*-Verbindung XXI nicht völlig einheitlich zu erhalten sind. Die Auffindung der beiden Thioäther XVII und XVIII ist biogenetisch interessant, da diese Verbindungen als formale Bindeglieder zwischen den Enoläthern vom Typ VI bzw. XII und dem Thiophenderivat XXIII⁶) betrachtet werden können.



XXIII

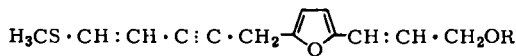
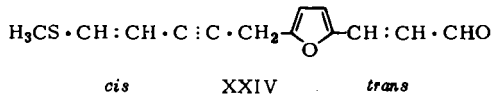
Gegenüber den Grundkörpern fehlen in den Schwefelverbindungen, wie in zahlreichen anderen Beispielen⁴), die endständigen Methylgruppen. Daß biogenetisch die Anlagerung von Methylmercaptan möglich ist, konnte vor kurzem durch Verfütterung radioaktiver Verbindungen gezeigt werden⁷). Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch in diesem Fall zunächst durch oxydativen Abbau die endständige Methylgruppe in XII bzw. XIII eliminiert wird und anschließend durch Addition von Methylmercaptan oder einem biologischen Äquivalent die Thioäther XVII und XVIII gebildet werden. Die beiden Isomeren (XVII und XVIII) lassen sich auch aus *Chrysanthemum carinatum* Schousb. isolieren.

Im Anschluß an XVIa eluiert man bei der Chromatographie in kleiner Menge eine Verbindung, die nach dem IR-Spektrum eine Aldehydgruppe besitzt, die offensichtlich in Konjugation zu einer olefinischen Doppelbindung steht. Wiederum bereitet die Reindarstellung ungewöhnliche Schwierigkeiten. Durch Reduktion mit Natriumboranat erhält man einen Alkohol, der einen kristallinen Azobenzolcarbonsäureester liefert. Die Mangandioxyd-Oxydation des Alkohols ergibt den Aldehyd zurück, der als Semicarbazon charakterisiert wird. Das UV-Spektrum des Aldehyds läßt erkennen, daß offenbar zwei chromophore Systeme in diesem Naturstoff vorliegen. Die Maxima bei 278 und 319 m μ fallen im Alkohol zu einem Maximum zusammen. Die Extinktion von 43600 des Azobenzolcarbonsäureesters läßt darauf schließen, daß die Bande bei ca. 285 m μ nur durch Überlagerung zweier Chromophore zustande kommen kann. Entscheidende Aussagen über die Struktur ergeben sich wiederum aus dem NMR-Spektrum. Das Spektrum des Aldehyds zeigt ein Dublett bei 0.6 ($J=6.9$), das charakteristisch ist für das Aldehyd-Proton. Ein weiteres Dublett bei 2.9 ($J=15$) ist zweifellos dem zur C=O-Gruppe β -ständigen Proton an einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung zuzuordnen. Ein Multiplett bei 3.4–3.9, das 4 olefinischen Protonen entspricht, ist nicht ohne weiteres zuzuordnen. Dagegen ist das in Triplets aufgespaltene Dublett bei 4.7 ($J=10$ und 2.2) charakteristisch für olefinische Protonen, die β -ständig zu einer

⁶) F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und H. SCHÖNOWSKY, Chem. Ber. 95, 1733 [1962].

⁷) F. BOHLMANN, U. HINZ, A. SEYBERLICH und J. REPLINGER, Chem. Ber. 97, 809 [1964].

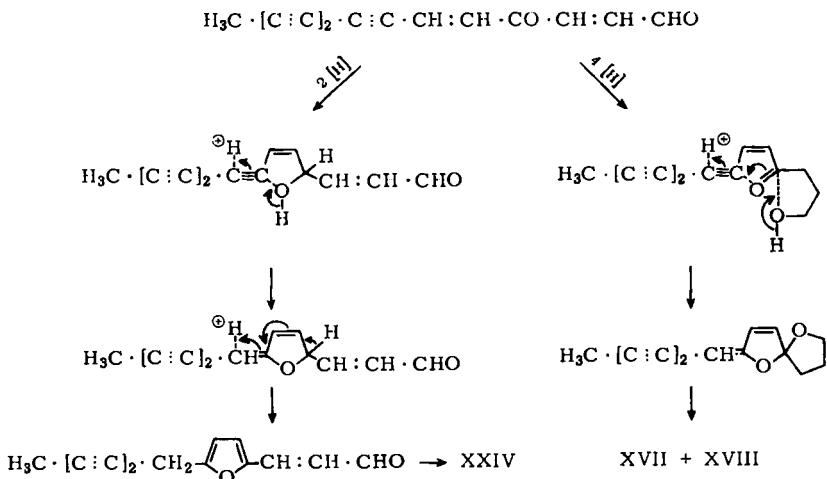
Thioäthergruppe angeordnet sind. Das entsprechende Singulett für eine S-CH₃-Gruppe findet man bei 7.7. Das Multiplett bei 6.2 ist zweifellos einer CH₂-Gruppe zuzuordnen, die zwischen zwei ungesättigten Systemen steht. Die NMR-Spektren des Alkohols und des Azobenzolcarbonsäureesters zeigen bis auf die zu erwartenden Veränderungen die gleichen Signale. Durch „decoupling“ läßt sich beim Azobenzolcarbonsäureester zeigen, daß das erwähnte Signal für die CH₂-Gruppe durch Kopplung mit einem olefinischen Proton über eine C≡C-Bindung sowie durch eine weitere allylische Kopplung zustande kommt. Bei Einstrahlung von ω₂ - ω₁ (90 Hz) auf das Signal bei 6.2 findet man bei 4.7 an Stelle des in Triplets aufgespaltenen Dubletts ein einfaches Dublett. Bei Einstrahlung von ω₁ - ω₂ (155 Hz) auf das Multiplett bei 3.4 - 3.9 erhält man bei 6.2 ein Dublett (J = 2.2). Die Elementaranalyse des Azobenzolcarbonsäureesters und des Semicarbazons ergibt für den Aldehyd die Summenformel C₁₃H₁₂O₂S. Unter Berücksichtigung aller spektralen Daten läßt sich daher nur die Struktur XXIV für den Naturstoff annehmen:



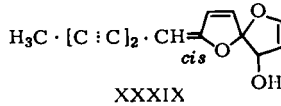
XXV: R = H

XXVI: R = CO · C₆H₄ · N : N · C₆H₅

Das UV-Spektrum ist mit dieser Struktur gut vereinbar. Die zugeordneten NMR-Signale lassen keine andere Möglichkeit offen. Biogenetisch ist XXIV sehr interessant, da offensichtlich eine mit den Enolätherspiroketalen gemeinsame Vorstufe anzunehmen ist. Das folgende Schema dürfte in etwa die Biogenese beider Substanztypen befriedigend deuten:

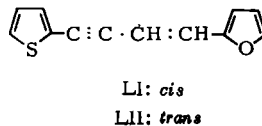
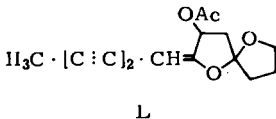
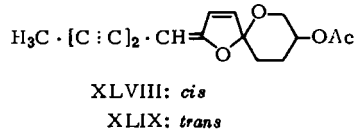
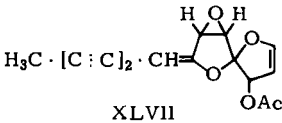
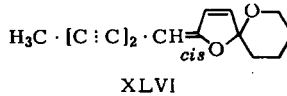
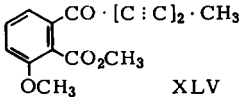
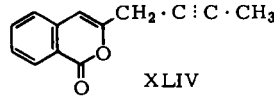
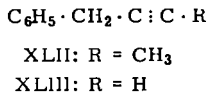
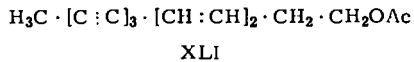
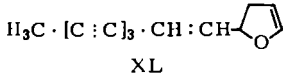


Diese Verbindungen haben wir auch aus *Chrysanthemum frutescens* L. isoliert⁹⁾. Lediglich das Capillarin und das Frutescinon fehlen. Die beiden Arten, die rein äußerlich ähnlich sind, stehen offenbar in enger verwandtschaftlicher Beziehung. Aus den polaren Anteilen läßt sich schließlich noch das Carbinol XXXIX isolieren. Diese Verbindung ist bisher nicht als Naturstoff aufgefunden worden, wurde aber bereits früher durch Verseifung von XVI b dargestellt²⁾.



Damit sind inzwischen 19 verschiedene natürliche Spiroketal-enoläther bekannt geworden.

Die oberirdischen Teile von *Chrysanthemum foeniculaceum* DC. enthalten wie die von *Chrysanthemum frutescens* L. keine Polyine. Außer den in dieser Arbeit beschriebenen Acetylenverbindungen haben wir bisher aus *Chrysanthemum*-Arten noch folgende Substanzen isoliert⁴⁾:



Wenn man die bisher untersuchten Arten nach ihren Inhaltsstoffen zusammenstellt, kommt man zu der in Tab. 2 wiedergegebenen Einteilung. Die so erhaltenen Gruppen

⁹⁾ F. BOHLMANN und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 95, 602 [1962].

Tab. 2. Systematische Zusammenstellung der untersuchten *Chrysanthemum*-Arten nach Inhaltsstoffen

		Wurzel	Blatt
1. a)	<i>Chr. arcticum</i> L.	VI XLVI, XLVIII, XLIX	—
	— <i>Indicum</i> L.	VI XLVI, XLVIII, XLIX	—
	— <i>yezoense</i>	VI XLVI, XLVIII, XLIX	XI, XII, XIII
b)	— <i>boreale</i> Mah.	VI I — V	XI
	— <i>tanacetum</i> Karsch.	VI I — V	XI
	— <i>uliginosum</i> Pers.	VI I — V	
	— <i>coreanum</i>	VI	
	— <i>nipponicum</i>	VI II, V	
	— <i>rubellum</i> Sealy	VI	
	— <i>serotinum</i> L.	VI I, II, V	
	— <i>Clusii</i> H. M.	VI II	XI
c)	— <i>Balsamita</i> L.	XXIII I, II, IV, V	XXIII
	— <i>coccineum</i> Willd.	XXIII	XXIII
	— <i>corymbosum</i> L.	XXIII	II
	— <i>Viscosum</i> Desf.	XXIII	
	— <i>viscido-hirtum</i> Thell.	XXIII	XXIII, XLVI
	— <i>corynaeflorum</i>	XXIII	
2. a)	— <i>atratum</i> Jacq.	XII, XIII	XIV
	— <i>cinerariifolium</i> Vis.	XII, XIII	—
	— <i>niveum</i> Lag.	XII, XIII	
	— <i>Parthenium</i> Bernh.	XII, XIII I, II, IV	XII, XIII
	— <i>partheniifolium</i> Pers.	XII, XIII	XII, XIII
	— <i>prealtum</i> Vent.	XII, XIII	XII, XIII
	— <i>weyrichianum</i>	XII, XIII	XII, XIII
	— <i>mawii</i>	XII, XIII	XII, XIII
	— <i>macrophyllum</i> Waldst.	XII, XIII	XII, XIII
b)	— <i>Marshallii</i> Aschers.	—	XII, XIII
c)	— <i>Leucanthemum</i> L.	XIV, XV XII, XIII, XVIa, XVIb u. a.	XV, XLI
	— <i>maximum</i> Ramond	XIV, XV XVIa, XVIb, XLVIII, L	XV
	— <i>ircutianum</i> Turcz.	XIV, XV XVIa, XVIb	XLI
	— <i>lacustre</i>	XV XVIa, XVIb	
	— <i>nivellii</i> Braun-Blanq. et Maire	XIV XII, XIII, XVIb	
d)	— <i>carinatum</i> Schousb.	XIV, XV	XII, XIII, XVII, XVIII
3. a)	— <i>Coronarum</i> L.	XII–XV, XXVII–XXXII	XII–XVIII, XXIV
	— <i>segetum</i> L.	XII–XVI, XXVII–XXX, XXXVI	XXXVI
b)	— <i>frutescens</i> L.	XIV, XV, XXIX, XXXIII–XXXVIII, XLIV, XLV	—
	— <i>foeniculaceum</i> DC.	XVIb, XXIX, XXXIII–XXXIX	—
4.	— <i>Myconis</i> L.	LII	XV, XLI
	— <i>multicaule</i> Desf.	LI	XLI
	— <i>flosculosum</i> Beck.	LII	

stimmen jedoch nur teilweise mit botanischen Einteilungsversuchen in Sektionen überein. Wie weit sich die ergebenden nahen Beziehungen zu den Nachbargattungen auf phylogenetische Zusammenhänge auswirken, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in Äther im Beckman DK1 und die IR-Spektren im Beckmann IR4 oder IR9 in CCl_4 oder CHCl_3 aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden im Varian A 60 sowie im Varian DP 60 in CCl_4 oder CDCl_3 gemessen. Die angegebenen τ -Werte sind auf Tetramethylsilan als inneren Standard bezogen. Die relativen Intensitäten bestimmte man durch elektronische Integration. Die „decoupling“-Experimente führte man mit Hilfe des Doppelresonanzverfahrens durch. Für die Chromatographien verwandte man Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer). Die Drehwerte wurden im Leitz LEP1 in Chloroform gemessen. Alle Schmp. sind unkorrigiert, sie wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS. Herrn Dr. S. KÖHN danken wir für die botanische Mitarbeit an der vorliegenden Arbeit.

Isolierung der Polyine aus Chrysanthemum pyrethrum hybrids „Lord Rosebery“: 400 g Wurzeln wurden zerkleinert und mit Äther/Petroläther zweimal extrahiert. Der Extrakt ergab nach mehrfacher Chromatographie folgende Polyine: ca. 50 mg I, 100 mg II, 50 mg IV b, 50 mg III, 30 mg IV a, 120 mg V, 300 mg VI und 10 mg VII. In den Fraktionen, die IVb enthielten, war in kleiner Menge eine weitere Verbindung zu erkennen, die man nach Verseifung von IVb und mehrfacher Chromatographie weitgehend rein erhielt (VIII). $\lambda_{\text{max}} = 291,5, 276,5, 264, 224 \text{ m}\mu$, IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2160; Enoläther 1675/cm, NMR-Spektrum s. theoret. Teil.

VIII wurde in Äther mit Lithiumalanat reduziert. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man IX. NMR-Spektrum s. theoret. Teil.

IX ergab einen kristallinen Azobenzolcarbonsäureester, orange Kristalle aus Petroläther, Schmp. 133° , $\lambda_{\text{max}} = 321, 291, 275, 261, 221 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 26200, 27000, 25300, 19000, 33200$), NMR-Spektrum s. theoret. Teil.

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (440.5) Ber. C 73.62 H 5.50 Gef. C 73.44 H 5.87

Aus den oberirdischen Teilen ließ sich nur XI isolieren (Konz. 0.005%).

Isolierung der Polyine aus den oberirdischen Teilen von Chrysanthemum Coronarium L.: 5 kg im Herbst geernteter oberirdischer Teile von *Chrysanthemum Coronarium L.* wurden zerkleinert und mit Äther/Petroläther (1:2) extrahiert. Der Extrakt wurde zunächst grob an 300 g Al_2O_3 in verschiedenen polare Fraktionen zerlegt. Nach mehrfacher Rechromatographie isolierte man nacheinander Spuren von I, ca. 300 mg XIV, 75 mg XIII, 75 mg XII, kleine Mengen XV, 300 mg XVI b und 50 mg XVI a.

Die Fraktionen, aus denen XV und XVI b isoliert wurden, enthielten weitere Verbindungen, die erst nach vorsichtiger Verseifung von XVI b und nach mehrfacher Chromatographie rein erhalten werden konnten. Mit Petroläther/4% Äther eluierte man 200 mg einer bei Raumtemperatur öligen Verbindung mit UV-Maxima bei 338, 268 $\text{m}\mu$ (XVII). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2175; >C=C< 1630, 1580/cm, NMR-Spektrum s. Tab. 1.

100 mg XVII erwärmte man in Äther mit 3 Äquiv. Monoperphthalsäure 1 Stde. zum Sieden und erhielt nach Chromatographie (Äther/Petroläther 1:1) aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 98.5° (XIX). $\lambda_{\text{max}} = 345, 227 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 23200, 7900$), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2175; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2-$ 1570, 1320; Enoläther 1630, 1590/cm, NMR-Spektrum s. Tab. 1.

$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{578}{-6.0^\circ} \frac{546 \text{ m}\mu}{-6.1^\circ}$ ($c = 3.3$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (266.3) Ber. C 58.63 H 5.31 S 12.04 Gef. C 58.59 H 5.43 S 12.00

Mit Petroläther/10% Äther eluierte man 350 mg *XVIII*, gelbliche Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 71°. $\lambda_{\max} = 339, 269 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 22600, 9700$), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2185; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$ 1645; Enoläther 1640, 1600/cm, NMR-Spektrum s. Tab. 1.

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{578}{+1.0^{\circ}} \frac{546 \text{ m}\mu}{+1.2^{\circ}} \quad (c = 7.3).$$

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (234.3) Ber. C 66.64 H 6.02 S 13.68 Gef. C 66.67 H 6.08 S 13.43

50 mg *XVIII* wurden wie oben mit Monoperphthalsäure in das Sulfon übergeführt (*XX*), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2175; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2-$ 1570, 1370; Enoläther 1650, 1590/cm. $\lambda_{\max} = 343 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 23000$), NMR-Spektrum s. Tab. 1.

100 mg *XIX* wurden in Äther unter Zusatz einer Spur Jod 2 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt. Die Chromatographie des Reaktionsgemisches ergab als Hauptverbindung das *trans,trans*-Isomere *XXI*, daneben isolierte man auch die Isomeren *XIX*, *XX* und *XXII*. NMR-Spektren s. Tab. 1.

Im Anschluß an *XVI* a eluierte man mit Petroläther/10% Äther eine kleine Menge einer Verbindung, die auch nach mehrfacher Rechromatographie nicht völlig rein erhalten werden konnte (*XXIV*), $\lambda_{\max} = 319, 278 \text{ m}\mu$, IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220; $-\text{CHO}$ 2720, 2770, 1690; *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1630, 967/cm. NMR-Spektrum s. theoret. Teil.

Mit *Semicarbazid* erhielt man ein *Semicarbazon*, gelbliche Kristalle aus Methanol, Schmp. 173°, $\lambda_{\max} = 335, 324, 278 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 43700, 46100, 17800$) (in Methanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (289.4) Ber. C 58.10 H 5.22 Gef. C 58.42 H 5.53

30 mg des rohen *Aldehyds XXIV* reduzierte man mit *Natriumborant*. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man den öligen *Alkohol XXV*, $\lambda_{\max} = 272, 283 \text{ m}\mu$, IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220, 2270; $-\text{OH}$ 3640, 3400; *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1610, 965; $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{SCH}_3$ 1670/cm.

XXV überführte man in Benzol/Pyridin mit *Azobenzolcarbonsäurechlorid* in den *Ester XXVI*, orange Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 91°, $\lambda_{\max} = 322, 284.5, 227 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 30500, 43600, 16600$), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220; $-\text{COOR}$ 1730; $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{SCH}_3$ 1670; *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1620, 960/cm, NMR-Spektrum s. theoret. Teil.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (442.5) Ber. C 70.53 H 5.01 S 7.25 Gef. C 70.52 H 5.06 S 7.37

Eine kleine Menge *XXV* wurde mit MnO_2 in Äther 1 Stde. gerührt. Nach Chromatographie erhielt man *XXIV*.

Isolierung der Polyine aus den Wurzeln von Chrysanthemum Coronarium L.: 500 g zerleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:1) und erhielt nach mehrfacher Chromatographie schließlich die *Polyine XII–XVI* sowie *XXVII–XXX* in reiner Form. Die sehr stark polaren Fraktionen ergaben nach mehrfacher Rechromatographie und weiterer Reinigung durch Dünnschichtchromatographie an SiO_2 und Mehrfachentwicklung in sehr kleiner Menge zunächst *XXXI*, $\lambda_{\max} = 338 \text{ m}\mu$, IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2190; >C=C< 1640, 1575; $\text{>S}\rightarrow\text{O}$ 1050/cm. NMR-Spektrum s. Tab. 1.

Im Anschluß an *XXXI* erhielt man das nur wenig polarere *XXXII*, $\lambda_{\max} = 338 \text{ m}\mu$, IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2190; >C=C< 1640, 1575; $\text{>S}\rightarrow\text{O}$ 1058/cm. NMR-Spektrum s. Tab. 1.

Durch Umsetzung von *XVII* bzw. *XVIII* in Äther mit der äquivalenten Menge *Monoperphthalsäure* erhielt man nach chromatographischer Reinigung ebenfalls *XXXI* und *XXXII*, deren IR- und NMR-Spektren mit denen der Naturstoffe identisch waren. Auch dünn-schichtchromatographisch zeigt sich die Identität.

Isolierung der Polyine aus Chrysanthemum foeniculaceum DC.: 200 g zerkleinerte Wurzeln von *Chrysanthemum foeniculaceum* DC. extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:1). Nach mehrfacher Chromatographie des Extraktes erhielt man schließlich XVI b, XXVIII und XXXIII—XXXVIII. Die polaren Anteile enthielten das Carbinol XXXIX, das mit dem durch Verseifung von XVI b erhaltenen Carbinol identisch ist.

Untersuchung weiterer Chrysanthemum-Arten: Wurzeln und oberirdische Teile von 38 weiteren angezogenen Arten wurden getrennt extrahiert und die erhaltenen Extrakte durch sorgfältige Chromatographie aufgetrennt. Die isolierten Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der UV- und IR-Spektren.
