

Ferdinand Bohlmann und Käthe-Marie Kleine

Polyacetylenverbindungen, CVI¹⁾

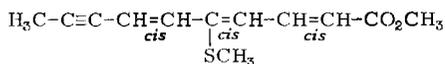
Über einige neue Acetylenverbindungen aus der Gattung *Anthemis* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

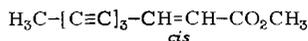
(Eingegangen am 20. Januar 1966)

Aus weiteren *Anthemis*-Arten werden sieben neue Verbindungen isoliert, deren Strukturen aufgeklärt und deren biogenetische Beziehungen diskutiert werden.

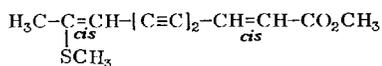
In der Gattung *Anthemis* L. sind Thioenoläther, die sich vom Dehydromatricaria-ester ableiten, weit verbreitet. Bisher wurden bereits 15 dieser Verbindungen isoliert²⁾. Derartige Thioäther findet man auch in *Anthemis tinctoria* L. Bei der Untersuchung einer Varietät, die aus Samen vom Botanischen Garten Bukarest gezogen wurden, zeigte es sich jedoch, daß hier neben den bereits bekannten Substanzen 1–4 noch nicht isolierte Verbindungen vorkommen, deren Reindarstellung jedoch ungewöhnlich schwierig ist, da sie stets im Gemisch mit Verbindungen praktisch gleicher Polarität vorliegen.



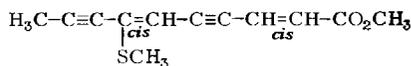
1



2



3



4

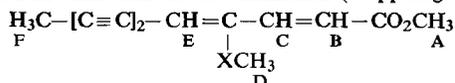
Nach mehrfacher Rechromatographie des im Anschluß an 2 eluierten Gemisches erhält man schließlich neben 3 und 4 drei weitere Thioäther, von denen einer kristallisierte. Das uncharakteristische UV-Spektrum mit einem breiten Maximum bei 327 m μ gibt zunächst wenig Anhaltspunkte auf das chromophore System. Das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit von Dreifach- und Doppelbindungen (2240 und 1632/cm) sowie einer Estergruppe (1740/cm). Eine Bande bei 1570/cm spricht für eine Thioenoläthergruppe. Die Elementaranalyse gibt auf C₁₂H₁₂O₂S stimmende

¹⁾ CV. Mitteil.: F. Bohlmann, W. v. Kap-herr, R. Jente und G. Grau, Chem. Ber. 99, 2091 (1966), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine, C. Arndt und S. Köhn, Chem. Ber. 98, 1616 (1965); F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und K.-M. Kleine, ebenda 96, 1485 (1963).

Werte, so daß das Vorliegen eines neuen Isomeren der bereits bekannten Thioäther²⁾ wahrscheinlich ist. Das NMR-Spektrum gibt entscheidende Einblicke in die Struktur des Esters. Die gefundenen Signale sind nur mit der Struktur **5** vereinbar, wobei zunächst lediglich die Konfiguration der 4,5-Doppelbindung unsicher ist. Die NMR-Spektren der beiden anderen neuen, nicht völlig rein erhaltenen Verbindungen zeigen, daß es sich um Isomere von **5** handeln muß, wobei eines eine 2,3-*trans*- (**7**) und eines wiederum eine 2,3-*cis*-Konfiguration (**6**) besitzt. Zur Sicherung der Konfigurationen haben wir aus **5** durch UV-Isomerisierung alle vier möglichen Isomeren und weiterhin die entsprechenden Sulfone dargestellt. Die genaue Analyse der NMR-Spektren erlaubt eine weitgehend sichere Aussage über die Konfigurationen. Die Zuordnungen sind in der Tabelle angegeben.

NMR-Signale der Thioäther und Sulfone in τ -Einheiten (Kopplungskonstanten in Hz)



	A	B	C	D	E	F
X = S						
5 2,3- <i>cis</i> 4,5- <i>trans</i>	s 6.32	d 4.13 ($J_{BC} = 11.7$)	dd 3.57 ($J_{BC} = 11.7$; $J_{CE} = 1.5$)	s 7.72	m 4.29	d 7.98 ($J_{EF} = 1.2$)
6 <i>cis</i> <i>cis</i>	s 6.33	d 4.07 ($J_{BC} = 11.5$)	dd 3.51 ($J_{BC} = 11.5$; $J_{CE} = 1.4$)	s 7.73	m 4.61	d 8.01 ($J_{EF} = 1$)
7 2,3- <i>trans</i> 4,5- <i>cis</i>	s 6.27	d 3.80 ($J_{BC} = 16$)	d 2.25 ($J_{BC} = 16$)	s 7.67	m 4.49	d 7.96 ($J_{EF} = 1$)
8 <i>trans</i> <i>trans</i>	s 6.30	d 4.21 ($J_{BC} = 15.5$)	d 2.80 ($J_{BC} = 15.5$)	s 7.53	m 3.91	d 7.94 ($J_{EF} = 1$)
X = SO ₂						
9 2,3- <i>cis</i> 4,5- <i>trans</i>	s 6.28	d 3.89 ($J_{BC} = 12.5$)	dd 3.20 ($J_{BC} = 12.5$; $J_{CE} = 1.5$)	s 6.85	m 3.12	d 7.94 ($J_{EF} = 1.4$)
10 <i>cis</i> <i>cis</i>	s 6.23	d 3.71 ($J_{BC} = 12$)	dd 3.35 ($J_{BC} = 12$; $J_{CE} = 1$)	s 7.04	m 3.30	d 7.98 ($J_{EF} = 1$)
11 2,3- <i>trans</i> 4,5- <i>cis</i>	s 6.19	d 3.16 ($J_{BC} = 16.5$)	d 2.30 ($J_{BC} = 16.5$)	s 7.03	m 3.08	d 7.91 ($J_{EF} = 1$)
12 <i>trans</i> <i>trans</i>	s 6.21	d 3.17 ($J_{BC} = 16$)	d 2.23 ($J_{BC} = 16$)	s 7.04	m 3.09	d 7.92 ($J_{EF} = 1$)

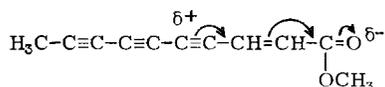
Aus den Kopplungskonstanten für die Protonen an der 2,3-Doppelbindung sind die *cis*- bzw. *trans*-Isomerenpaare mit $J = 11.5$ und 11.7 bzw. $J = 15.5$ und 16.0 Hz ohne weiteres zu erkennen. Etwas schwieriger ist die Entscheidung über die Konfiguration der 4,5-Bindung. Im Falle der Δ^2 -*trans*-Isomeren folgt aus den chemischen Verschiebungen für das Proton H_E beim Vergleich der Thioäther mit den zugehörigen Sulfonen, daß dem Isomeren mit der größeren Differenz (1.41τ gegenüber 0.82τ) die 2,3-*trans*-4,5-*cis*-Konfiguration **7** zukommen muß²⁾. Die im *trans.trans*-Sulfon **12** zu beobachtende Verschiebung des Signals für H_C deutet auf eine teilweise 3,4-*s-cis*-

Konformation des Sulfons hin, da nur so das Proton C in den „deshielding“-Bereich der Sulfongruppe gelangt, was im 2,3-*trans*-4,5-*cis*-Isomeren **11** nicht möglich ist. Auch die geringere Abschirmung der S—CH₃-Gruppe bei 7.53 τ in **8** gegenüber 7.67 τ in **7** ist nur mit einer *trans.trans*-Konfiguration für **8** verständlich.

Beim Δ^2 -*cis*-Isomerenpaar ist die Zuordnung zunächst etwas schwieriger, da die Differenzen für das Signal des Protons E in den Thioäthern und den zugehörigen Sulfonen 1.31 bzw. 1.17 τ betragen. Die größere Differenz sollte dem *cis.cis*-Isomeren **6** zukommen. Der relativ geringe Unterschied in den beiden Isomeren ist offenbar einem zusätzlichen „deshielding“-Effekt auf das Proton E zuzuschreiben. Wie Modellbetrachtungen zeigen, ist beim *cis.trans*-Sulfon mit einer weitgehenden Beteiligung der 3,4-*s-cis*-Konformation zu rechnen, so daß H_E in den Anisotropiebereich der Carbonylgruppe gelangen kann. Entsprechend wird im *cis.cis*-Sulfon **10** das Signal der SO₂CH₃-Gruppe durch die Carbonylgruppe zu niederen Feldstärken verschoben. Die Kalottenmodelle lassen weiterhin klar erkennen, daß beide Δ^2 -*cis*-Isomere nicht koplanar angeordnet vorliegen können, was sich deutlich in den UV-Spektren durch niedrige Extinktionen und Verschiebung der Maxima zum Kurzwelligen äußert.

Die so getroffene Zuordnung wird weiterhin durch die Lage des Protons E in den Thioäthern gestützt. Wie schon häufig beobachtet³⁾, liegen die Signale des zum Schwefelatom *cis*-ständigen Wasserstoffs stets bei höheren Feldstärken als die des entsprechenden *trans*-Wasserstoffs.

Die Isolierung der Thioäther **5**, **6** und **7** zeigt, daß die formale Methylmercaptan-Anlagerung in der Pflanze auch umgekehrt zu der bisher beobachteten Richtung erfolgen kann, also der normalen Polarisierung entgegengesetzt. Es erhebt sich die Frage, ob so etwas enzymatisch möglich ist, oder ob vielleicht die Addition zu einem Zeitpunkt erfolgt, in dem das α,β -ungesättigte Carbonylsystem noch nicht vorliegt. Untersuchungen mit markiertem Dehydromatricariaester werden diese Frage klären können.

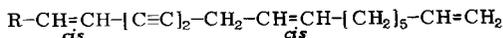
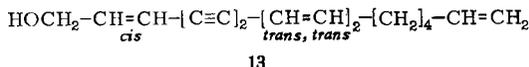


Die Fraktionen, die im Anschluß an die Thioäther eluiert werden, enthalten zwei Alkohole, die wiederum sehr schwer trennbar sind. Der eine Alkohol ist identisch mit der bereits früher aus Vertretern des Tribus *Heliantheae* isolierten Verbindung **13**⁴⁾. Die zweite Substanz zeigt das charakteristische UV-Spektrum eines En-diins und im IR-Spektrum ist das Vorliegen einer OH-Gruppe sowie einer Vinylgruppe zu erkennen. Der nicht völlig rein erhaltene Alkohol gibt mit Mangandioxid einen Aldehyd mit dem charakteristischen UV-Spektrum eines Diin-en-on-Systems. Das NMR-Spektrum des Aldehyds ist nur vereinbar mit der Struktur **15**, so daß dem

³⁾ F. Bohlmann, C. Arndt und J. Starnick, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1605.

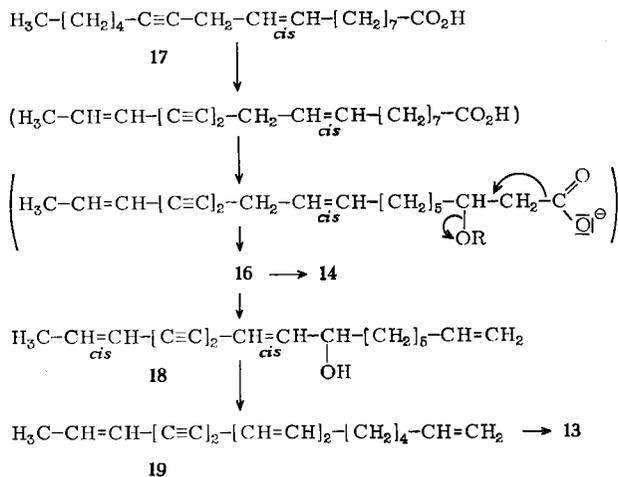
⁴⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 97, 2135 (1964); F. Bohlmann, K.-M. Kleine und C. Arndt, ebenda 98, 1225 (1965).

Naturstoff die Struktur **14** zukommen muß. Entsprechend erhält man nach katalytischer Hydrierung und Acetylierung n-Heptadecanol-(1)-acetat, wie gaschromatographisch gezeigt werden kann.



14 ist evtl. eine Vorstufe von **13**. Den entsprechenden Kohlenwasserstoff **16** haben wir aus *Chrysanthemum*-Arten isoliert⁵⁾, während der Alkohol **18** aus *Cousinia hystrix* C. A. May⁶⁾ bzw. *Anthemis cupaniana* Tod. und der Kohlenwasserstoff **19** aus *Centaurea*-Arten⁷⁾ isoliert werden kann.

Eine mögliche Biogenesekette wäre die folgende, wenn man die ebenfalls aus Compositen isolierte Fettsäure **17** als Vorstufe annimmt:



Viele andere natürliche Acetylenverbindungen könnten durch analoge Reaktionsfolgen gebildet werden.

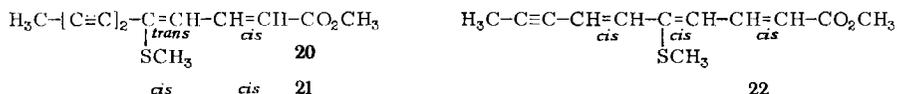
Aus *Anthemis ruthenica* Bieb. haben wir neben fünf bereits früher isolierten Thioäthern ein weiteres Isomeres erhalten, das wir jedoch schon vorher synthetisch dargestellt hatten⁸⁾. Wie durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren der Sulfone klar zu ersehen ist, handelt es sich um den Ester **20**, der in dieser Pflanze zusammen mit dem *cis.cis*-Isomeren **21** vorkommt:

5) F. Bohlmann, H. Mönch und U. Niedballa, Chem. Ber. **99**, 586 (1966).

6) F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **99**, 590 (1966).

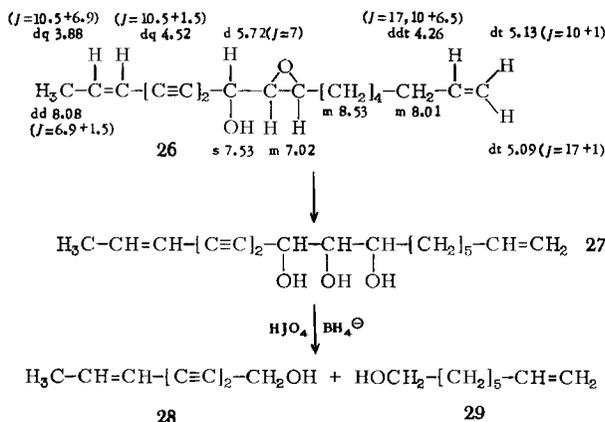
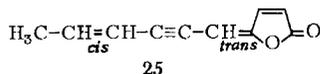
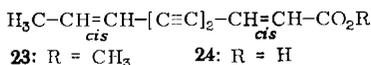
7) F. Bohlmann, S. Postulka und J. Ruhnke, Chem. Ber. **91**, 1642 (1958).

8) F. Bohlmann und A. Seyberlich, Chem. Ber. **99**, 138 (1966).



Daneben kommen drei Isomere des Thioäthers **4**, der Thioäther **22** sowie *cis*- und *trans*-**2**, Artemisiaketon, der entsprechende Alkohol und Tetradecadien-(4.6)-triin-(8.10.12)-ol-(1)-acetat in dieser Pflanze vor.

Die Untersuchung der Inhaltsstoffe von *Anthemis rudolfana* hort. zeigt, daß diese Art keine Thioäther enthält. Der Hauptinhaltsstoff ist der Matricariaester (**23**). Daneben findet man das Lacton **25**. Die polaren Anteile enthalten einen Alkohol und eine Säure, die mit Matricariasäure (**24**) identisch ist. Der nicht völlig rein erhaltene, optisch aktive Alkohol besitzt nach dem UV-Spektrum einen En-diin-Chromophor (282, 267, 253 m μ), während das IR-Spektrum die Anwesenheit einer OH-Gruppe erkennen läßt. Weiterhin zeigt das Spektrum, daß keine *trans*-disubstituierte Doppelbindung vorhanden ist, während das Vorliegen einer Vinylgruppe wahrscheinlich ist (918/cm.) Das NMR-Spektrum läßt sofort die Gruppierungen $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ und *cis*- $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-[\text{C}\equiv\text{C}]_2-$ erkennen. Die weiteren Signale sind nur vereinbar mit der Struktur **26**.



Diese Annahme wird durch folgende Reaktionen sichergestellt: Nach protonenkatalysierter Epoxid-Spaltung erhält man mit Perjodsäure zwei Aldehyde, die nach Reduktion die Alkohole **28** und **29** ergeben, die gaschromatographisch identifiziert werden können. Nach katalytischer Hydrierung geben beide Alkohole n-Octylalkohol.

Der Alkohol **26** ist biogenetisch von Interesse, da anzunehmen ist, daß **26** ebenso wie **14** durch biologische Oxydation aus **16** gebildet wird. Normalerweise scheint die Einführung einer OH-Gruppe am C-Atom 8 mit einer Allylumlagerung verbunden

zu sein, da bisher nur der Alkohol **18** aus *Anthemis*-Arten isoliert worden ist. **18** dürfte wiederum die Vorstufe der weitverbreiteten Verbindungen vom Typ **19** darstellen. Die primäre Epoxid-Bildung blockiert im vorliegenden Falle die Allylumlagerung und die anschließende Allyloxydation ergibt **26**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1 und die IR-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in CCl_4 im Beckman IR 9 aufgenommen. Die NMR-Spektren in CCl_4 bzw. CDCl_3 wurden im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard gemessen. Für Substanzmengen unter 3 mg benutzte man den Varian Computer C 1024. Für die Chromatographien wurde Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographien Kieselgel HF 254 (E. Merck AG) benutzt. Die Analysen verdanken wir unserer Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. Alle Mengenangaben sind UV-spektroskopisch ermittelte.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Anthemis tinctoria L. (Varietät Botanischer Garten Bukarest): 100 g frische, zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) und chromatographierte den Extrakt zunächst grob. Nach mehrfacher Rechromatographie und z. T. präparativer Dünnschichtchromatographie erhielt man aus den Petrolätherfraktionen 600 mg **1** und 45 mg **2**. Die Fraktionen mit Petroläther/3% Äther enthielten ein besonders schwierig zu trennendes Gemisch von Thioäthern. Man erhielt schließlich 5 mg **7**, 250 mg **5**, 7 mg **6**, 30 mg **3** und 5 mg **4**. Aus den Fraktionen mit Äther/Petroläther (1:10) erhielt man wiederum sehr schwer trennbar je 10 mg **13** und **14**.

2-cis-4-trans-4-Methylmercapto-decadien-(2.4)-diin-(6.8)-säure-methylester (5): Gelbe Nadeln aus Petroläther, Schmp. 70.5°.

UV (Hexan): λ_{max} = 327, (279), 203 m μ (ϵ = 10 100, 8200, 22300).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1740; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1632; $\text{>C}=\text{C}-\text{SCH}_3$ 1570/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (220.3) Ber. C 65.42 H 5.49 Gef. C 65.39 H 5.75

Sulfon von 5 (9): 50 mg **5** überführte man mit drei Äquivalenten *Monoperphthalsäure* in Äther durch 30 Min. Erwärmen auf 35° in das *Sulfon*. Die neutralgewaschene Ätherlösung gab nach dem Eindampfen Kristalle, aus Äther/Petroläther Schmp. 94.5°.

UV: λ_{max} = 314 m μ (ϵ = 14400).

IR (KBr): $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2225; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1735, 1720; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1635; $-\text{SO}_2-$ 1315/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (252.3) Ber. C 57.12 H 4.79 Gef. C 57.46 H 5.06

Isomerisierung von 5: 50 mg **5** wurden in 50 ccm Petroläther 2 1/2 Std. mit UV-Licht bestrahlt. Die dunkelgefärbte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand chromatographiert. Nach mehrfacher Rechromatographie erhielt man mit Petroläther/1% Äther 8 mg **7**, 5 mg **8**, 20 mg **5** und 5 mg **6**.

2-trans-4-cis-4-Methylmercapto-decadien-(2.4)-diin-(6.8)-säure-methylester (7): Gelbe Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 112°.

UV: λ_{max} = 357.5, (268), 250, 238.5 m μ (ϵ = 15 800, 9100, 16400, 14300).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2235; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1730; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 1625, 970; $\text{>C}-\text{C}-\text{SCH}_3$ 1540/cm.

Sulfon von 7 (11): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 137–139°.

UV: λ_{\max} = 333, (317), 244 m μ (ϵ = 26000, 23 500, 15200).

IR (CHCl₃): —C≡C— 2220, 2140; —CO₂R 1720; *trans*-CH=CH— 1620, 960; —SO₂— 1320/cm.

cis.cis-4-Methylmercapto-decadien-(2.4)-diin-(6.8)-säure-methylester (6): Nicht kristallin erhaltene Verbindung.

UV: λ_{\max} = 318, (298), 284, (272) m μ .

IR: —C≡C— 2245, 2150; —CO₂R 1745; —CH=CH— 1640; >C=C-SCH_3 1570/cm.

Sulfon von 6 (10): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 76–78°.

UV: λ_{\max} = 299.5, (281), (265), (248), 211 m μ (ϵ = 12000, 9400, 5900, 5600, 23 600).

IR (CHCl₃): —C≡C— 2240, 2150; —CO₂R 1735; —SO₂— 1315; —CH=CH— 1642, 1600/cm.

trans.trans-4-Methylmercapto-decadien-(2.4)-diin-(6.8)-säure-methylester (8): Gelbe Kristalle, Schmp. 70° (aus Petroläther).

UV: λ_{\max} = (350), 332, 311.5, (296), 243 m μ (ϵ = 14 500, 16 800, 17 600, 15 000, 14 300).

IR: —C≡C— 2235; —CO₂R 1735; *trans*-CH=CH— 1628, 985; —CH=C—SCH₃ 1555/cm.

Sulfon von 8 (12): Farblose Nadeln, Schmp. 88–90° (aus Äther/Petroläther).

UV: λ_{\max} = 332.5, 315, 245, 234 m μ (ϵ = 21 900, 20 500, 13 600, 12 400).

IR (CHCl₃): —C≡C— 2233, 2150; —CO₂R 1728; *trans*-CH=CH— 1631, 970; —SO₂— 1320/cm.

cis.cis-Heptadecatrien-(2.9.16)-diin-(4.6)-ol-(1) (14): Farbloses Öl, das nicht völlig rein erhalten wurde.

UV: λ_{\max} = 282.5, 267, 251.5 m μ .

IR: —OH 3630; —C≡C— 2250, 2218; —CH=CH₂ 925/cm.

5 mg **14** oxydierte man mit 100 mg MnO₂ in Äther. Nach Chromatographie erhielt man ein gelbes Öl mit Maxima bei 314 und 294 m μ (**15**).

IR: —CHO 2750, 1697; —C≡C— 2240, 2200; —CH=CH₂ 928/cm.

NMR: OCH—CH=CH— dd 0.46 τ (1) (J = 7 und 1.2 Hz), dd 3.70 τ (1) (J = 11 und 7.5 Hz), dd 3.44 τ (1) (J = 11 und 1.2 Hz); ≡C—CH₂—CH=CH— d 6.91 τ (2) (J = 5.6 Hz), m 4.5 τ (2); —[CH₂]₅—CH=CH₂ m 7.9 τ (4), m 8.6 τ (6), m 4.5 τ (1), m 4.95–5.20 τ (2).

3 mg **14** hydrierte man in Äther/1 % Eisessig mit Palladium/BaSO₄ (5-proz.) und acetylierte das Hydrierungsprodukt mit *Acetanhydrid*. Der erhaltene Ester war gaschromatographisch identisch mit *n-Heptadecanol-(1)-acetat* (Perkin-Elmer F 7, 30 % Carbowachs 20 M, 200°, H₂ als Trägergas).

Isolierung der Polyine aus Anthemis ruthenica Bieb.: 1.6 kg frische, zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt. Nach mehrfacher Rechromatographie erhielt man 5 mg *trans*-**2**, 60 mg *cis*-**2**, 10 mg **20**, 25 mg **21**, 70 mg **22**, 1 mg *cis.cis*-**4**, 2 mg 2.3-*cis*-6.7-*trans*-**4**, 3 mg 2.3-*trans*-6.7-*cis*-**4**, 10 mg *Artemisiaketone*, 4 mg *Artemisiaalkohol* und 10 mg *Tetradecadien-(4.6)-triin-(8.10.12)-ol-(1)-acetat*. Die Thioäther wurden zur eindeutigen Identifizierung in die Sulfone übergeführt (mit Monoperphthalsäure in Äther²⁾).

5-Methylsulfon-decadien-(2.4)-diin-(6.8)-säure-methylester (Sulfon von 20): Farblose Kristalle aus CCl_4 , Schmp. 86° .

UV: $\lambda_{\text{max}} = 327.5, 247.5, 238 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 22400, 16900, 13800$).

IR: $\text{---C}\equiv\text{C---}$ 2235, 2150; $\text{---CO}_2\text{R}$ 1730; $\text{---}\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}\text{---}$ 1617, 1565; $\text{---SO}_2\text{---}$ 1330/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C---C}\equiv$ s 7.96 τ (3); *trans*- $\text{H}_3\text{C---SO}_2\text{---}\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}$ s 6.90 τ (3), dd 1.65 τ (1) ($J = 12$ und 1.2 Hz); *cis*- $\text{CH}=\text{CH---CO}_2\text{CH}_3$ t 2.13 τ (1) ($J = 11.5$ Hz), dd 4.02 τ (1) ($J = 11$ und 1.2 Hz), s 6.25 τ (3).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Anthemis rudolfiana hort.: 205 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt mehrfach an Al_2O_3 . Die unpolaren Anteile ergaben 400 mg **23** und 30 mg **25**. Die Fraktionen mit Äther/Petroläther (1:3) ergaben nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie 20 mg **26** und die Fraktionen mit Äther/10% Methanol 5 mg **24**.

cis-8.9-Epoxy-heptadecadien-(1.15)-diin-(11.13)-ol-(10) (26): Farbloses Öl.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 282, 267, 253, 240, 227, 213 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 10400, 13600, 10200, 6700, 5700, 40000$).

IR: ---OH 3610; $\text{---C}\equiv\text{C---}$ 2230; $\text{---CH}=\text{CH}_2$ 3070, 1820, 1650, 918/cm.

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{578}{+132} \quad \frac{546}{+153} \quad \frac{436 \text{ m}\mu}{+278^\circ} \quad (c = 1.5 \text{ in Äther, Leitz LEP 1})$$

10 mg **26** erwärmte man in 3 ccm Dioxan mit 0.6 ccm $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ 15 Min. auf 60° und versetzte anschließend mit 50 mg Natriumperjodat in 0.5 ccm $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$. Nach 10 Min. nahm man nach Zugabe von Wasser in Äther auf und reduzierte den Eindampfdruckstand in Methanol mit 50 mg Natriumborhydrid. Das Gemisch der erhaltenen Alkohole zeigt beim Vergleich mit authent. Proben im Gaschromatographen (Perkin-Elmer F 7, 5-proz. Siliconöl auf Haloport-Säule, 80° , Helium als Trägergas) die Anwesenheit gleicher Teile von **28** und **29**. Nach deren Hydrierung mit Palladium auf Bariumsulfat (5-proz.) in Äther erhält man nur *n-Octanol-(1)*, das ebenfalls gaschromatographisch identifiziert wurde (Bedingungen wie oben).

cis.cis-Matriciasäure (24): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. $97\text{--}98^\circ$.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 332, 309, (291), 256.5, 243.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 10400, 13100, 10400, 19200, 21800$).

IR: $\text{---CO}_2\text{H}$ 3300–2600; 1715; $\text{---CH}=\text{CH---}$ 1620; $\text{---C}\equiv\text{C---}$ 2210/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C---CH}=\text{CH---}[\text{C}\equiv\text{C}]_2\text{---}$ dd 8.05 τ (3) ($J = 6.6$ und 1.7 Hz); dq 3.81 τ (1) ($J = 11$ und 6.6 Hz); dq 4.42 τ (1) ($J = 11$ und 1.7 Hz); $\text{---CH}=\text{CH---CO}_2\text{H}$ ABq 3.75 τ (2); s ---1.6 τ (1).

2 mg **24** in 2 ccm Äther ergaben mit Diazomethan *cis.cis-Matricariaester (23)*, nach IR- und UV-Spektrum identisch mit authent. Material.

[24/66]