

Ferdinand Bohlmann und Hans Kapteyn

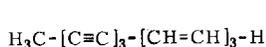
Polyacetylenverbindungen, CXXX<sup>1)</sup>

## Die Polyine aus *Chrysanthemum carinatum* Schousb.

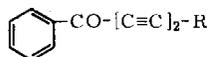
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 9. Januar 1967)

Wurzeln und oberirdische Teile von *Chrysanthemum carinatum* Schousb. enthalten zahlreiche neue Acetylenverbindungen, deren Strukturen weitgehend geklärt werden (7, 8, 33, 34, 35, 37). Die Pflanze enthält vor allem Spiroketal-enoläther-polyine mit Methylmercaptogruppe, die nur zum Teil bekannt sind. Daneben lassen sich jedoch auch zwei neue Benzolderivate (9, 30) isolieren.

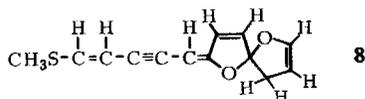
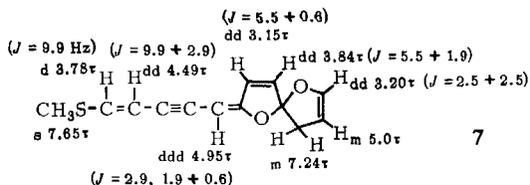
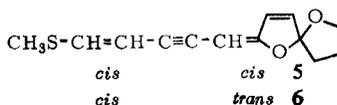
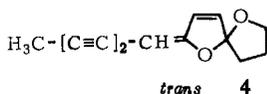
Die besonders im Mittelmeerraum weit verbreitete *Chrysanthemum carinatum* Schousb. ist noch nicht eingehender auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Erste orientierende Beobachtungen zeigten, daß hier recht komplexe Gemische von Acetylenverbindungen vorliegen müssen. Durch sorgfältige Chromatographie und Dünn-



1



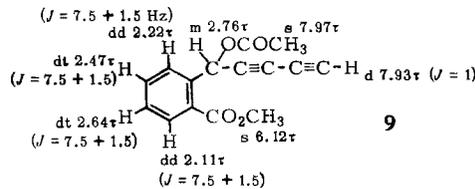
2: R = H    3: R = CH<sub>3</sub>



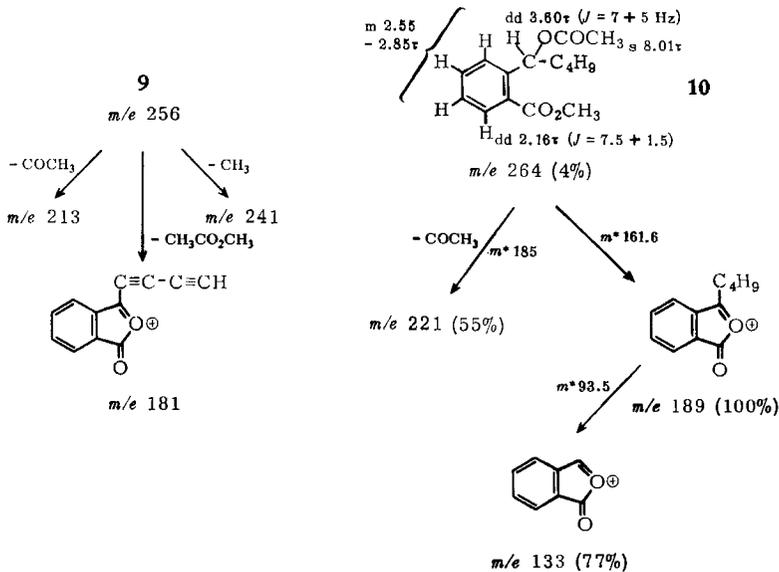
<sup>1)</sup> CXXX. Mitteil.: F. Bohlmann, K.-M. Rode und E. Waldau, Chem. Ber. 100, 1915 (1967), vorstehend.

schichtchromatographie des Wurzelextraktes lassen sich schließlich mehrere Substanzen isolieren, die nur z. T. bekannt waren. Neben 1–6<sup>2)</sup> eluiert man ein Gemisch von zwei Isomeren, von denen einem nach dem IR- und NMR-Spektrum die Struktur 7 zukommen muß. Das zweite, nur in sehr kleiner Menge vorhandene Isomere ist wahrscheinlich das Isomere 8. Eine eindeutige Charakterisierung ist jedoch aus Substanzmangel nicht möglich, zumal eine Überführung von 7 bzw. 8 in die Sulfone nicht gelingt. Offenbar reagiert die zweite Enolätherdoppelbindung sehr rasch mit Persäure. Bisher waren nur die Thioäther ohne Doppelbindung im zweiten Ring<sup>2)</sup> bekannt.

Das IR-Spektrum der anschließenden Fraktionen zeigt eine Acetylen-H-Bande. Die Isolierung gelingt über das Silbersalz. Die nach Zerlegung des Salzes erhaltene, sehr instabile Verbindung zeigt im IR-Spektrum das Vorliegen eines *O*-Acetats (1755, 1235/cm), einer weiteren Carbonylgruppe (1737/cm) und einer Diin-Gruppierung (3310, 2200, 2070/cm). Das UV-Spektrum entspricht weitgehend dem von Benzoesäureäthylester ( $\lambda_{\max} = 285, 271, 252, 226 \text{ m}\mu$ ). Das NMR-Spektrum ist am besten vereinbar mit der Struktur 9:



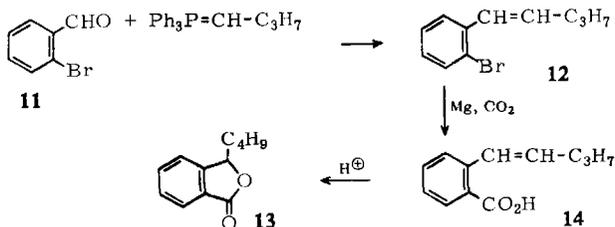
Die aromatischen Wasserstoffe zeigen die für *o*-disubstituierte Aromaten typischen Signale, wobei offenbar die relativ tiefe Lage des Signals bei 2.22  $\tau$  durch die Wechsel-



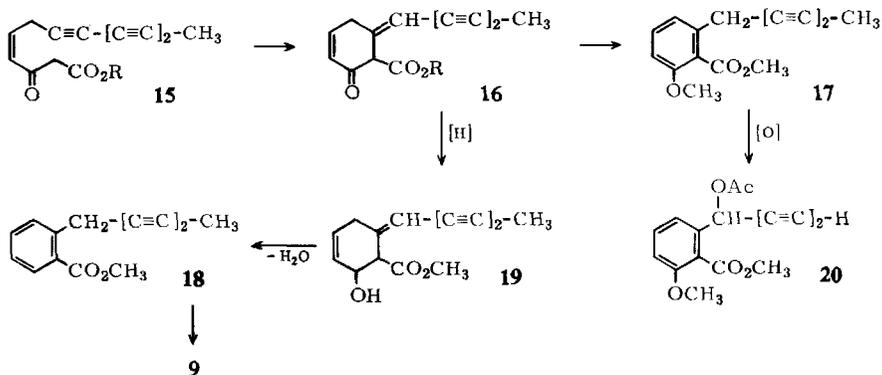
<sup>2)</sup> F. Bohlmann, Fortschr. chem. Forsch. 6, 65 (1966); F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, ebenda 4, 138 (1962).

wirkung mit der Acetatgruppe hervorgerufen wird. Das Massenspektrum von **9** sowie das des Hydrierungsproduktes **10** und dessen Überführung in das 5-Ringlacton **13** bestätigen eindeutig die Struktur **9**.

Die Verseifung von **10** liefert das Lacton **13** (IR 1784/cm), das gaschromatographisch identisch ist mit dem synthetisch auf folgendem Wege dargestellten:

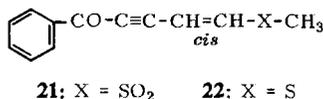


**9** läßt sich auch aus *Chrysanthemum spatiosum* isolieren. Es ist biogenetisch offenbar eng verwandt mit dem Desmethylfrutescinolacetat (**20**)<sup>3)</sup>, dessen Biogenese nach folgendem Schema verläuft<sup>4)</sup>:



Die biologische Reduktion von **16** könnte über **19** und **18** ebenfalls **9** ergeben.

Neben **7** und **8** erhält man aus den unreinen Zwischenfraktionen nach Umsetzung mit Persäure zwei Sulfone. Bei der unpolaren Verbindung handelt es sich um **21**<sup>2)</sup>, so daß der entsprechende Thioäther **22**<sup>2)</sup> ebenfalls vorgelegen hat:



Die polarere Chromatographiefraktion liefert schließlich Kristalle mit einem UV-Maximum bei 313  $\text{m}\mu$ . Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 2200, 2180/cm ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) und 1320/cm ( $-\text{SO}_2-$ ). Eine starke Bande bei 1635/cm ist zunächst nicht ohne weiteres zuzuordnen. Durch Boranat-Reduktion erhält man jedoch einen Alkohol, so daß die Bande einer CO-Gruppe zukommen muß. Überraschenderweise liefert die Mangandioxid-Oxydation des erhaltenen Alkohols nicht die Ausgangsverbindung,

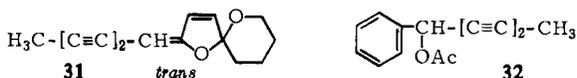
<sup>3)</sup> F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **95**, 602 (1962).

<sup>4)</sup> F. Bohlmann und R. Jente, unveröffentlicht.

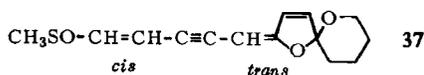
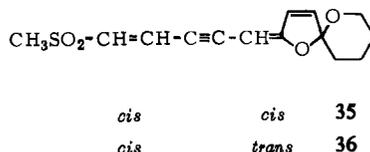
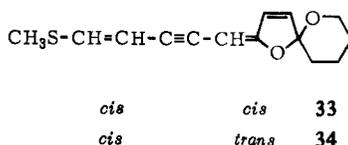


**30** ist das erste *p*-substituierte Benzolderivat mit einer Acetylenbindung, das als Naturstoff isoliert wurde.

Die oberirdischen Teile von *Chrysanthemum carinatum* Schousb. enthalten sehr viele, nur sehr schwer trennbare Acetylenverbindungen, die nicht alle rein isoliert werden konnten. An bekannten Substanzen findet man **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **9**, **31** und **32**:

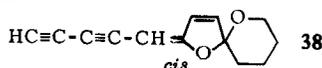


Die Fraktion der Thioäther enthält neben **5** und **6** weitere Thioäther, die jedoch nicht völlig rein erhalten werden konnten. Alle spektralen Daten und die der erhaltenen Sulfone sprechen jedoch eindeutig für das Vorliegen von **33** und **34**. Das Sulfoxid **37** und auch das Sulfon **35** lassen sich in kleiner Menge und nicht völlig rein aus den polaren Anteilen isolieren.

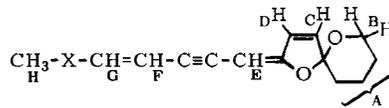


Die NMR-Signale sind in der Tabelle (S. 1932) zusammengestellt.

Schließlich enthält die Enoläther-Fraktion noch eine Verbindung mit Acetylen-H (IR 3300/cm), die als Silbersalz in kleiner Menge isoliert werden kann. Das IR-Spektrum ähnelt sehr dem von *cis*-**31**, so daß möglicherweise die Verbindung **38**, die als Zwischenprodukt bei der Biogenese von **33** anzunehmen ist, natürlich vorkommt. Aus Substanzmangel konnte jedoch diese Struktur nicht eindeutig sichergestellt werden. Ein Versuch zur Dimerisierung gab nur minimale Mengen einer Substanz mit UV-Maxima bei 410, 380, 354 und 314 m $\mu$ , was etwa dem zu erwartenden Chromophor entsprechen könnte.



NMR-Signale ( $\tau$ ) der Thioverbindungen 33–37 (Kopplungskonstanten in Hz)



Proton	X = S		X = SO <sub>2</sub>		X = SO
	33 <i>cis.cis</i>	34 <i>cis.trans</i>	35 <i>cis.cis</i>	36 <i>cis.trans</i>	
A	m 8.25 (6)	m 8.23 (6)	m 8.24 (6)	m 8.19 (6)	m 8.22 (6)
B	m 6.1 (2)	m 6.0 (2)	m 6.18 (2)	m 6.12 (2)	m 6.15 (2)
C	dd 3.93 $J_{CD} = 5.5$ $J_{CE} = 1.9$	dd 4.02 $J_{CD} = 5.5$ $J_{CE} = 0.7$	dd 3.72 $J_{CD} = 5.6$ $J_{CE} = 1.7$	} s 3.75 (2)	} s 3.84 (2)
D	dd 3.27 $J_{CD} = 5.5$ $J_{DE} = 0.6$	d 3.86 $J_{CD} = 5.5$	dd 2.97 $J_{CD} = 5.6$ $J_{DE} = 0.6$		
E	ddd 4.98 $J_{CE} = 1.9$ $J_{DE} = 0.6$ $J_{EF} = 2.8$	dd 5.35 $J_{CE} = 0.7$ $J_{EF} = 2.9$	ddd 4.99 $J_{EF} = 2.8$ $J_{CE} = 1.7$ $J_{DE} = 0.6$	dd 5.19 $J_{EF} = 1.7$ $J_{EG} = 0.6$	d 5.35 $J_{EF} = 2.9$
F	dd 4.49 $J_{EF} = 2.8$ $J_{FG} = 9.9$	dd 4.44 $J_{EF} = 2.9$ $J_{FG} = 9.9$	} m 3.63 (2)	} m 3.54 (2)	dd 3.87 $J_{EF} = 2.9$ $J_{FG} = 10$
G	d 3.83 $J_{FG} = 9.9$	d 3.79 $J_{FG} = 9.9$			d 3.47 $J_{FG} = 10$
H	s 7.67 (3)	s 7.64 (3)	s 7.03 (3)	s 6.77 (3)	s 7.32 (3)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung von Mitteln für einen Massenspektrographen.

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> oder CHCl<sub>3</sub> im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard, z. T. unter Benutzung des Varian Computers 1024, aufgenommen. Die im AEI MS 9 aufgenommenen Massenspektren verdanken wir Herrn Dr. D. Schumann. Für die Säulenchromatographien benutzte man Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (schwach sauer, Akt.-St. II) und eluierte mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden. Für die Dünnschichtchromatographie verwandte man SiO<sub>2</sub> HF 254. Bereits bekannte Verbindungen wurden durch UV-, IR- und z. T. durch NMR-Spektren identifiziert.

*Isolierung der Acetylenverbindungen aus den Wurzeln von Chrysanthemum carinatum Schousb.:* Das durch zweimalige Extraktion von 6.4 kg frisch zerkleinerten Wurzeln mit Äther/Petroläther (1 : 2) erhaltene Öl (9.8 g) wurde zunächst an 500 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grob chromatographiert. Nach mehrfacher Rechromatographie und z. T. Dünnschichtchromatographie isolierte man schließlich 2 mg 1, 14 mg 2, 40 mg 3, 11 mg 4, 400 mg 5, 35 mg 6, 150 mg 7, 10 mg 8, 10 mg 9 (als Silbersalz abgetrennt), 6 mg 22 (nach Persäureoxydation) und 7 mg 30 (als Sulfon).

*cis.cis*-Thioäther 7: Schwach gelbliches, nicht völlig rein erhaltenes Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  343, (324), (276), 269.5 m $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2195;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$  1630;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$  1640, 1580, 930/cm.

*cis.trans*-Thioäther 8: Nicht völlig rein erhaltenes Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  340, (322.5), 268.5 m $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$  1630;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$  1650, 1590, 930/cm.

2-[1-Acetoxy-pentadiin-(2,4)-yl]-benzoesäure-methylester (9): Farbloses Öl (über das Silbersalz gereinigt).

UV:  $\lambda_{\max}$  285, 271, 252, 226 m $\mu$  (nicht völlig rein).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$  3310, 2200, 2070;  $-\text{OAc}$  1755, 1235;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1737/cm.

5 mg 9 hydrierte man in Äther mit Palladium/BaSO<sub>4</sub>. Das dünn-schichtchromatographisch (Äther/Petroläther 1 : 3) gereinigte Öl (10) zeigte IR-Banden bei 1753, 1250 (OAc) und 1733/cm ( $-\text{CO}_2\text{R}$ ). NMR- und Massenspektrum s. theoret. Teil.

3 mg 10 in 1 ccm Methanol erwärmte man mit 100 mg KOH in 1 ccm Wasser 1 Stde. auf 60°. Das erhaltene Lacton (IR: 1784/cm) war gaschromatographisch (Perkin Elmer F 7, Carbowachs 20 M, 250°) identisch mit dem synthetischen Lacton 13. Auch die IR-Spektren stimmten überein.

3-n-Butyl-phthalid (13)<sup>5)</sup>: 5 g o-Brom-benzaldehyd<sup>6)</sup> (11) in 100 ccm absol. Äther gab man zu einer Ylid-Lösung aus 13 g n-Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid und der äquiv. Menge Butyllithium in 150 ccm Äther und erhitzte unter Rühren 2 Stdn. zum Sieden. Nach Zugabe von verd. Schwefelsäure wurde die getrocknete Ätherlösung eingedampft, in Petroläther über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert und das Eluat i. Vak. destilliert, Sdp.<sub>0.001</sub> 65°, Ausb. 57% 1-[2-Brom-phenyl]-penten-(1) (12).

UV:  $\lambda_{\max}$  246 m $\mu$  ( $\epsilon = 10100$ ).

IR: *tr*-CH=CH— 970; Aromat 1597/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Br (225.1) Ber. C 58.68 H 5.82 Gef. C 56.27 H 5.56

3.3 g 12 und 0.36 g Magnesium erwärmte man 4 Stdn. in 100 ccm THF und goß nach Erkalten auf 100 g festes CO<sub>2</sub>. Die erhaltene 2-[Penten-(1)-yl]-benzoesäure (14) destillierte man i. Vak., Sdp.<sub>0.001</sub> 115°, Ausb. 31%.

UV:  $\lambda_{\max}$  292.5, 247, 218 m $\mu$  ( $\epsilon = 2220, 9820, 16900$ ).

IR:  $-\text{CO}_2\text{H}$  3500–2900, 1706; *tr*-CH=CH— 1608, 976/cm.

100 mg 14 erwärmte man in 5 ccm 50-proz. Schwefelsäure 10 Min. zum Sieden. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und der Eindampfrückstand chromatographiert. Mit Äther/Petroläther (1 : 6) eluierte man das Lacton 13 als farbloses Öl, Ausb. 65%.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.1) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 76.24 H 7.58

Isolierung von 5-Methylmercapto-1-[p-methoxy-phenyl]-penten-(4)-in-(2)-on-(1) (30): Aus den bei der Säulenchromatographie mit Äther/Petroläther (1 : 10) erhaltenen Rohfraktionen isolierte man nach Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1 : 6) ca. 10 mg eines Öles mit UV-Maxima bei 339, 303 und 227 m $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230; 2180;  $\text{>C=O}$  1645/cm.

<sup>5)</sup> Dargestellt von Dr. E. Bresinski.

<sup>6)</sup> R. Adams und E. H. Vollweiler, J. Amer. chem. Soc. 40, 1737 (1918).

10 mg nicht völlig reines **30** wurden in 5 ccm Äther mit 0.1 mMol *Perphthalsäure* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Dünnschichtchromatographie (Äther) erhielt man farblose Kristalle, Schmp. 120° (aus Äther/Petroläther). Ausb. 7 mg (**23**), identisch nach Misch-Schmp., NMR-, IR- und UV-Spektrum mit synthetischem Material.

UV:  $\lambda_{\max}$  313, 273, 261, 231 m $\mu$  ( $\epsilon = 18000, 11500, 9900, 18700$ ).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200, 2180;  $\text{>C=O}$  1635;  $-\text{SO}_2-$  1320/cm.

7 mg **23** in 3 ccm Methanol reduzierte man mit 20 mg *Natriumborant*. Das erhaltene Öl (**26**) zeigte im UV-Spektrum nur Endabsorption und im IR-Spektrum  $-\text{OH}$  3620; Allen 1980/cm. Durch 1stdg. Rühren mit 50 mg *Mangandioxid* erhielt man ein Keton (**27**).

UV-Maximum 250 m $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2250, 2160;  $\text{>C=O}$  1675/cm.

*Synthese von 30*: Zu einer Lösung von *Li-Diacetylen* aus 1.5 g Lithium in flüss. Ammoniak gab man 6.8 g *Anisaldehyd* in 10 ccm Äther. Nach 1stdg. Rühren zersetzte man mit Ammoniumchlorid, nahm nach Verdampfen des Ammoniaks in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Äther/Petroläther (1 : 10) eluierte man *1-Hydroxy-1-[p-methoxy-phenyl]-pentadiin-(2,4)* (**28**), Ausb. 50%.

5.2 g **28** in 100 ccm Äther rührte man 6 Stdn. mit 30 g *Mangandioxid*. Nach Abfiltrieren des Mangandioxids chromatographierte man das Reaktionsprodukt und eluierte mit Petroläther/4% Äther *Butadiinyl-[p-methoxy-phenyl]-keton* (**29**), Ausb. 90%, Schmp. 74° (aus Petroläther/Äther).

UV:  $\lambda_{\max}$  311, (279), (266), 253, 238 m $\mu$  ( $\epsilon = 19900, 8100, 5200, 3300, 8000$ ).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$  3310, 2240, 2200, 2070;  $\text{>C=O}$  1655/cm.

NMR:  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  s 7.33  $\tau$  (1);  $-\text{OCH}_3$  s 6.15  $\tau$  (3); arom. H dd 3.13  $\tau$  (2) ( $J = 9$  und 2 Hz), dd 2.02  $\tau$  (2) ( $J = 9$  und 2).

1 g **29** in 200 ccm THF versetzte man mit 275 mg *Methylmercaptan* und 1 g *KOH* in 200 ccm Wasser. Nach 2 Min. nahm man in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an  $\text{SiO}_2$  (Akt.-St. II). Mit Petroläther/7% Äther eluierte man **30**, Ausb. 50%, Schmp. 44° (aus Petroläther).

UV:  $\lambda_{\max}$  339, 303, 227 m $\mu$  ( $\epsilon = 18700, 16400, 14500$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  (232.3) Ber. C 67.20 H 5.20 S 13.80

Gef. C 67.75 H 5.28 S 13.70

*Isolierung der Acetylenverbindungen aus den oberirdischen Teilen von Chrysanthemum carinatum Schousb.*: 49.8 kg oberirdische Teile wurden frisch zerkleinert und mit Äther/Petroläther (1 : 2) extrahiert. Den erhaltenen Extrakt versetzte man mit Methanol und filtrierte die ausgefallenen Fette ab. Der lösliche Teil (29 g) wurde chromatographisch aufgetrennt. Man erhielt 25 mg **2**, 60 mg **3**, 15 mg **31**, 20 mg **4**, 12 mg **32**, 1.2 mg **9**, 30 mg **5**, 200 mg **6**, 800 mg **33**, 100 mg **34**, 8 mg **38**, 8 mg **37** und 3 mg **35**.

*cis.cis-Thioäther 33*: Nicht völlig rein erhaltenes gelbliches Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  339, 274.5 m $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2185;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$  1640;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$  1585, 925/cm.

NMR: s. Tabelle.

*Sulfon 35*: 400 mg **33** wurden in 20 ccm Äther mit 4 mMol *Perphthalsäure* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt konnte auch nach mehrfacher Chromatographie nicht kristallisiert gewonnen werden.

UV:  $\lambda_{\max}$  344  $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2190;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$  1645;  $-\text{CH}=\text{CHSO}_2-$  1570, 1330/cm.

NMR: s. Tabelle.

*cis.trans-Thioäther 34*: Nicht völlig rein erhaltenes gelbliches Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  340, 273  $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2180;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$  1645;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$  1580, 945/cm.

NMR: s. Tabelle.

*Sulfon 36*: 50 mg **34** wurden wie oben in das Sulfon übergeführt. Auch **36** konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

UV:  $\lambda_{\max}$  345  $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2190;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$  1645;  $-\text{CH}=\text{CHSO}_2-$  1575, 1330/cm.

NMR: s. Tabelle.

*Desmethylverbindung 38*: Nach Reinigung über das Silbersalz erhielt man ca. 8 mg eines sehr instabilen, nicht völlig reinen Öls.

UV:  $\lambda_{\max}$  314, (285), 250, 215  $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$  3310, 2210;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$  1640;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$  1590/cm.

2 mg **38** in 0.5 ccm Methanol versetzte man mit 0.44 ccm einer Lösung von 415 mg *Kupfer(II)-acetat* in 5 ccm Wasser und 5 ccm *Pyridin*. Nach 2 Stdn. nahm man in Äther auf und reinigte das Reaktionsprodukt durch Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1 : 6). Man erhielt nur 10–20  $\mu$ g einer Substanz mit UV-Maxima bei 410, 380, 354, 314, 299, (255), 246, 236  $\mu$ .

*Sulfoxid 37*: Nicht völlig rein erhaltenes Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  336, (232)  $\mu$ .

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2180;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{OR}$  1645;  $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{SO}-$  1570, 1050/cm.

NMR: s. Tabelle.

*Isolierung der Acetylenverbindungen aus Chrysanthemum spatiosum*: Der Extrakt (s. o.) aus 1.33 kg frisch zerkleinerten Wurzeln ergab nach chromatographischer Auftrennung 20 mg **4**, 15 mg *cis-4* und 3 mg **9**.

Der Extrakt aus 14 kg oberirdischen Teilen ergab 50 mg **4**, 600 mg *cis-4*, 60 mg **6**, 10 mg **9** und 20 mg *cis-4* mit Doppelbindung im zweiten Ring<sup>2)</sup> sowie 200 mg des entsprechenden Acetats<sup>2)</sup>.

[8/67]