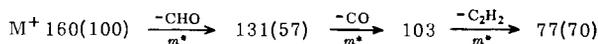
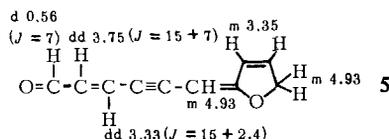
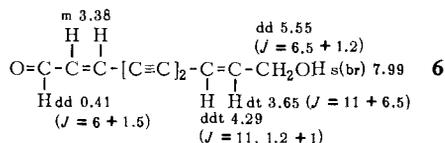


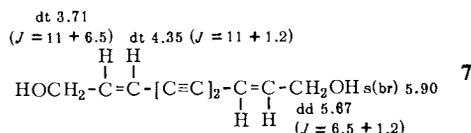
dem findet man eine intensive Bande bei 2185/cm, was nur verständlich ist, wenn eine Dreifachbindung in der Nähe der Aldehydgruppe steht. NMR- und Massenspektrum sind zusammen mit den übrigen Daten nur mit der Struktur **5** vereinbar:



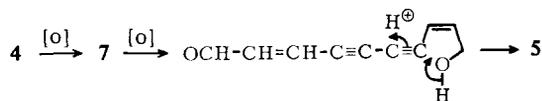
5 haben wir schon früher synthetisch dargestellt²⁾. Im Anschluß an **5** eluiert man einen weiteren Aldehyd mit einer zusätzlichen OH-Gruppe. Die spektralen Daten sind nur vereinbar mit der Struktur **6**:



Die polarste Verbindung ist das bisher ebenfalls noch nicht als Naturstoff isolierte 10-Hydroxy-*cis,cis*-matricarianol (**7**):



Biogenetisch sind offensichtlich alle Inhaltsstoffe eng verwandt. **5** ist der erste cyclische Enoläther aus dem Tribus *Astereae*. Er entsteht offensichtlich ausgehend von **4** über *cis,trans*-**6** nach folgendem Schema:



Bemerkenswert ist das Vorherrschen *cis*-konfigurierter Verbindungen in dieser Pflanze.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

²⁾ F. Bohlmann, K.-M. Rode und C. Zdero, Chem. Ber. **99**, 3544 (1966).

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 bzw. CHCl_3 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 , CDCl_3 bzw. $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Die Summenformeln wurden massenspektroskopisch durch Hochauflösung der Molpeaks bestimmt. Alle Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Bereits bekannte Substanzen wurden durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren identifiziert.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus *Diplopappus fruticosus*³⁾*: 120 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:2). Der Extrakt gab nach Säulenchromatographie an Al_2O_3 (Akt.-St. II) 20 mg **1**⁴⁾ und 1 mg **2**⁴⁾ (Laufmittel Petroläther/Äther 50:1 bzw. 10:1).

170 g frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man wie oben und chromatographierte den erhaltenen Extrakt zunächst grob an Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Petroläther eluierte man 30 mg *Cosmen*⁵⁾, mit 5% Ätherzusatz 3 mg **3**⁴⁾, mit 50% Äther 15 mg **4**, mit Äther 10 mg **5**²⁾ und 30 mg **6** und schließlich mit Äther/1% CH_3OH 50 mg **7**. Die einzelnen Verbindungen wurden durch Dünnschichtchromatographie (SiO_2 HF 254) mit den gleichen Lösungsmitteln weiter gereinigt.

cis.cis-Matricarianolacetat (3): Farbloses Öl, Sdp._{0.01} 100° (Kugelrohr, Badtemp.).

UV: λ_{max} 312, 292, 275, 260, 246, 236 m μ ($\epsilon = 16700, 20600, 13800, 8000, 24200, 29000$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2205; $-\text{OAc}$ 1750, 1240; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1610/cm.

$\text{M}^+ m/e$ 188.083 (Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 188.084).

cis.cis-Matricarianol (4): Farbloses Öl, Sdp._{0.01} 100° (Kugelrohr, Badtemp.).

UV: λ_{max} 312, 292, 275, 260, 246, 236 m μ ($\epsilon = 16900, 20500, 13900, 8100, 24400, 29100$).

IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220, 2180; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1620/cm.

$\text{M}^+ m/e$ 146.072 (Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ 146.073).

10-Oxo-cis.cis-matricarianol (6): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 338, 316, 297, 261, 247 m μ ($\epsilon = 16100, 18500, 13900, 22200, 25000$).

IR: $-\text{OH}$ 3630; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 2755, 1690, 1603, 1585, 1120; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2203, 2150/cm.

$\text{M}^+ m/e$ 160.052 (65%) (Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ 160.052).

$\text{M}^+ - \text{CHO}$ m/e 131 (100%); 131 \rightarrow CO 103 (98%); 103 \rightarrow C_2H_2 77 (100%); 77 \rightarrow C_2H_2 51 (58%).

10-Hydroxy-cis.cis-matricarianol (7): Farblose Kristalle, Schmp. 64° (aus Äther/ CCl_4).

UV: λ_{max} 313, 293, 276, 261, 246, 236 m μ ($\epsilon = 17800, 21400, 14600, 8400, 24300, 29000$).

IR: $-\text{OH}$ 3620; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1620; $-\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-$ 1029/cm.

$\text{M}^+ m/e$ 162.068 (8%) (Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 162.068).

$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ m/e 144 (100%); $\text{M}^+ - \text{CHO}$ 133 (15%); 133 \rightarrow CO 115 (95%).

³⁾ Aufgezogen aus Samen vom Botanic Garden, Adelaide, dem auch an dieser Stelle gedankt sei.

⁴⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Fortschr. chem. Forsch. **4**, 138 (1962).

⁵⁾ J. Sørensen und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. **8**, 284 (1954).