Chem. Ber. 102, 1682-1690 (1969)

Ferdinand Bohlmann, Christa Zdero und Hans Kapteyn

Polyacetylenverbindungen, 1631)

Über die Acetylenverbindungen des Tribus Astereae

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin (Eingegangen am 11. September 1968)

In zahlreichen Vertretern des Tribus Astereae herrschen C_{10} -Verbindungen vor. Einige Arten enthalten jedoch auch C_{17} -Verbindungen. Die Strukturen bisher nicht isolierter Acetylenverbindungen (3, 6, 14, 15, 16, 18, 19) werden geklärt und die biogenetischen Zusammenhänge diskutiert.

Kürzlich haben wir gezeigt, daß zahlreiche Aster-Arten neben Cumarinen stets Lachnophyllumester (1) und den entsprechenden Ester 2 enthalten ²⁾. Eine eingehende Untersuchung des Wurzelextraktes von Aster radula zeigt, daß hier neben 1 und 2 auch der 8-Hydroxy-lachnophyllumester (3) vorkommt:

Es gibt jedoch viele Aster-Arten, die andere Acetylenverbindungen enthalten. So enthält z. B. Aster linosyris Bernh. nur das Matricarianolacetat (4), das zusammen mit dem entsprechenden Aldehyd 5 auch aus A. tanacetifolia H. B. et Kth. isoliert werden kann. A. sibiricus L. enthält dagegen neben 4 auch 1 sowie ein weiteres Acetat, dem auf Grund der spektralen Daten nur die Struktur eines trans-Lachnophyllolacetats (6) zukommen kann:

^{1) 162.} Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 1679 (1969), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und H. Kapteyn, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Aus den Wurzeln von A. ptarmicoides isoliert man neben Matricariaester (7) auch Dehydromatricariaester (8):

Daneben enthalten die Wurzeln dieser Art einige Benzoesäurederivate. Nach den spektralen Daten handelt es sich neben dem bereits bekannten 6-Methoxy-salicylsäure-methylester³⁾ (9) um die Benzylester 10 und 11:

$$\begin{array}{c} \operatorname{dd} 2.51 \\ (J=8+1) \\ \text{H} \\ (J=8+8) \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{ddd} 3.07 \\ \text{H} \\ (J=8.8+1) \\ \text{H} \\ (J=8.8+1) \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{ddd} 2.77 \\ (J=8+8) \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{ddd} 3.7 \\ \text{H} \\ \text{dd} 3.5 \\ \text{dd} 2.77 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{dd} 3.7 \\ \text{H} \\ \text{dd} 3.5 \\ \text{dd} 2.77 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{dd} 3.7 \\ \text{H} \\ \text{dd} 3.5 \\ \text{dd} 2.77 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{dd} 3.7 \\ \text{H} \\ \text{dd} 3.5 \\ \text{dd} 2.77 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{dd} 2.8 + 1) \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{dd} 2.8 + 1) \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{dd} 2.8 + 1) \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{dd} 2.77 \\ \text{dd} 2.8 + 1) \\ \end{array}$$

Die Massenspektren von 9 und 11 zeigen folgende Fragmente:

Aus den Wurzeln von Gutierrezia gymnospermoides haben wir neben 12 und 13 einen weiteren Ester isoliert, dem auf Grund der spektralen Daten die Struktur 14 zukommen muß.

³⁾ H. W. B. Clewer, St. J. Green und F. Tutin, J. chem. Soc. [London] 1915, 835.

H₃C - [CH=CH]₂ - C≅C - CH=CH - CH₂OR

M⁺ 230 (20)
$$\xrightarrow{\text{CH}_3}$$
 215 (4)
 $\xrightarrow{\text{-COR}}$ 147 (14) $\xrightarrow{\text{-CO}}$ 119 (5) $\xrightarrow{\text{-H}_2}$ 117 (4) $\xrightarrow{\text{-H}_2}$ 115 (15)
 $\xrightarrow{\text{-RCO}^+}$ 83 (100) $\xrightarrow{\text{-CO}}$ 55 (80)

Die Gattung *Gutierrezia* gehört zum Subtribus *Solidagininae* und ist verwandt mit der Gattung *Grindelia*, in der neben 4 auch 12 und 13 vorkommen⁴⁾. 14 haben wir auch aus den oberirdischen Teilen von *Callistephus chinensis* isoliert.

Die Wurzeln dieser Art enthalten dagegen ein Gemisch von zwei Diin-en-Estern, die dünnschichtchromatographisch trennbar sind. Nach dem NMR-Spektrum der unpolareren Verbindung muß es sich um einen Angelicasäureester handeln, und zwar vom trans-Lachnophyllol (15). Der polarere Ester ist identisch mit 6. Daneben isoliert man aus der polareren Fraktion eine kleine Menge eines Alkohols, der zur Reinigung mit Mangandioxid oxydiert wurde. Man erhält so den Aldehyd 17, so daß neben 6 und 15 auch der freie Alkohol 16 in dieser Pflanze vorliegt:

$$\begin{array}{c} \text{dtt } 4.28 \\ \text{tq } 8.43 \\ (J=15.7+1.5+0.7) \\ (J=7+7) \\ \text{II} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_5 \\ \text{C$$

$$\begin{array}{c} \text{H}_{3}\text{C-CH}_{2}\text{-CH}_{2}\text{-}[\text{C}\equiv\text{C}]_{2}\text{-}\text{CH}=\text{CH-CH}_{2}\text{OH} & \textbf{16} \\ \\ & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{Mno}_{2} \\ \\ \text{H}_{3}\text{C-CH}_{2}\text{-}\text{CH}_{2}\text{-}[\text{C}\equiv\text{C}]_{2}\text{-}\text{CH=CH-C} \\ \\ & \qquad \qquad \qquad \\ \text{trans} \end{array} \qquad \textbf{17}$$

Das NMR-Spektrum von 17 in CCl₄ ist nicht ohne weiteres klar interpretierbar. Die olefinischen Protonen geben ein etwas unsymmetrisches AB-Quartett, während das Aldehyd-Proton ein scheinbares Doppeldublett bei τ 0.46 (J=5 und 2.5 Hz)

⁴⁾ F. Bohlmann, K.-M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. 98, 369 (1965).

liefert. In Deuteroaceton erhält man jedoch ein sehr klares Spektrum. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Matricarianal (5). In Tab. 1, S. 1687, sind die NMR-Daten für die beiden Aldehyde zusammengestellt.

Die umgekehrte Verschiebung des Signals für das Proton H_C beim Übergang von CCl_4 zu Aceton- d_6 bzw. Benzol- d_6 tritt hier ganz besonders in Erscheinung und kann zweifellos in bestimmten Fällen wertvolle zusätzliche Aufschlüsse geben. Die Deutung dieses Effektes dürfte wie in ähnlichen Fällen $^{5)}$ im wesentlichen auf die Beeinflussung der Polarisierung durch das Lösungsmittel sowie im Falle des Benzols auf dessen magnetische Anisotropie zurückzuführen sein. Die stärkere Verschiebung des Methylsignals bei $\mathbf{5}$ ist verständlich, da nur die Methylprotonen aus der Ebene heraustreten und somit stärker in den Anisotropiebereich des Benzols geraten. Der Einfluß auf das β -Proton in Benzol ist am besten verständlich, wenn man annimmt, daß das Benzol in einer Art π -Komplex den δ^+ -Charakter des Carbonyl-C-Atoms abschwächt, so daß damit die Elektronendichte am β -C-Atom nicht mehr so stark erniedrigt wird. Ein derartiger π -Komplex macht weiterhin die stärkere Abschirmung des Aldehyd-Protons verständlich.

Die Wurzeln von *Bellis perennis* L. enthalten ebenfalls 1 und 7, daneben jedoch noch zwei weitere Ester, die allerdings nicht getrennt werden konnten. Die spektralen Daten lassen jedoch eindeutig erkennen, daß die beiden Angelicaester 18 und 19 vorliegen:

$$M^{+} 274 (16) \xrightarrow{\text{CO}_{2}\text{CH}_{3}} \text{R-C=C-CH}_{2}\text{-CH=OCOR'} 215 (10) \xrightarrow{\text{O=C=C-CH=CH}_{2}} 133 (14)$$

$$-\text{R'CO}_{2}\text{H} \longrightarrow \text{115 (15)}$$

$$\longrightarrow \text{$^{\oplus}\text{COR'} 83 (100) \xrightarrow{\text{m*}} 55 (70)$}$$

⁵⁾ High Resolution Magnetic Resonance Spectroscopy, J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutchiffe, S. 841, Pergamon Press 1966.

$$M^{+} 276 (16) \xrightarrow{\text{CO}_{2}\text{CH}_{3}} 217 (17) \xrightarrow{\text{O}=\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_{2}} 135 (18) \xrightarrow{\text{-H}_{2}\text{O}} 117 (10)$$

$$\downarrow^{-\text{C}_{2}\text{H}}$$

$$\longrightarrow {}^{\oplus}\text{COR } 83 (100) \longrightarrow 55 (70) \qquad 91 (18)$$

$$\downarrow^{+}\text{H}_{3}\text{C}-\text{C}=\text{C}-[\text{C}\equiv\text{C}]_{2}-\text{CH}_{2}-\text{CH}_{2}-\text{CO}_{2}\text{CH}_{3}} \mathbf{20}$$

Für die Stellung des Angelicasäurerestes spricht eindeutig die Aufspaltung des olefinischen Protons an C-8 sowie bevorzugte Abspaltung von – CO₂CH₃ im Massenspektrometer. Damit sind 18 und 19 Derivate des 2.3-Dihydro-matricariaesters (20), der in *Amellus*-, *Felicia*- und *Solidago*-Arten vorkommt.

Zahlreiche weitere untersuchte Vertreter des Tribus *Astereae* enthalten keine neuen Acetylenverbindungen. Überblickt man die in diesem Tribus vorkommenden Verbindungen, so stellt man fest, daß hier C_{10} -Verbindungen (1, 2, 4, 7) vorherrschen. In einigen Gattungen bzw. Sektionen beobachtet man jedoch auch C_{17} -Verbindungen, die wahrscheinlich aus Vorstufen für die sonst üblichen C_{10} -Verbindungen entstehen. Tab. 2 gibt einen Überblick über die Inhaltsstoffe der bisher untersuchten Gattungen.

Die Aufstellung läßt gewisse Gruppierungen in diesem Tribus erkennen, die evtl. für die Systematik bzw. auch für phylogenetische Betrachtungen interessant sein könnten.

Biogenetisch scheinen bei den verschiedenen Gruppen schon ziemlich am Anfang Differenzierungen aufzutreten. Ausgehend von Ölsäure erfolgt offenbar zunächst Dehydrierung zu verschieden stark ungesättigten C₁₈-Säuren, die dann nach einheitlichen Schemata zu den isolierten Endstufen führen:

$$C_{3}H_{7}-CH=CH-C\equiv C-CH_{2}-CH=CH-[CH_{2}]_{7}-CO_{2}R$$

$$cis$$

$$C_{3}H_{7}-[C\equiv C]_{2}-CH_{2}-CH=CH-[CH_{2}]_{7}-CO_{2}R$$

$$cis$$

$$H_{3}C-[CH=CH]_{2}-C\equiv C-CH_{2}-CH=CH-[CH_{2}]_{7}-CO_{2}R$$

$$cis$$

$$H_{3}C-CH=CH-[C\equiv C]_{2}-CH_{2}-CH=CH-[CH_{2}]_{7}-CO_{2}R$$

$$cis$$

$$H_{3}C-[C\equiv C]_{3}-CH_{2}-CH=CH-[CH_{2}]_{7}-CO_{2}R$$

Kennzeichnend für den ganzen Tribus ist im Vergleich zu anderen Compositen das Überwiegen nicht sehr stark ungesättigter Verbindungen.

Tab. 1. NMR-Signale von 17 und 5 in verschiedenen Lösungsmitteln (τ-Werte)

17 H₃C-CH₂-CH₂-[C=C]₂-C-C
$$\frac{h}{h}$$
 $\frac{h}{h}$ $\frac{h}{h}$

| | LM | A | В | С | D | E | F |
|-----|---|---------------------------|----------------------------|--|---|--------------------------------|--|
| 17: | CC14 | dd 0.46 $(J = 5 + 2.5)$ | ABq 3.51 | | t 7.63 $(J = 6.7)$ | tq 8.37 $(J = 7 + 6.7)$ | 18.96 $(J = 7)$ |
| | (D ₃ C) ₂ C0 | d 0.36 ($J = 7.5$) | | dd 3.50 dt 3.09 t 7.57 $(J = 15.5 + 7.5)$ $(J = 15.5 + 0.7)$ $(J = 6.7)$ | t 7.57 $(J = 6.7)$ | tq 8.41 $(J = 7 + 6.7)$ | $\begin{array}{c} t \ 9.01 \\ (J = 7) \end{array}$ |
| | ٥ | -0.10 | -0.01 | 0.42 | - 0.06 | +0.04 | + 0.05 |
| .; | CC14 | dd 0.44 $(J = 7 + 1.8)$ | ABq 3.46 | | dq 4.37 (J = 15.5 + 1.8) | | dd 8.09 $(J = 7 + 1.8)$ |
| | (D ₃ C) ₂ C0 | d 0.36 ($J = 7.5$) | dd 3.48 $(J = 15.5 + 7.5)$ | $dd \ 3.03$ $(J = 15.5 + 0.7)$ | dd 3.48 dd 3.03 ddq 4.25 dq 3.50 dd 8.14 $(J = 15.5 + 7.5)$ $(J = 15.5 + 0.7)$ $(J = 15.5 + 0.7)$ $(J = 15.5 + 0.8)$ $(J = 15.5 + 6.8)$ $(J = 6.8 + 1.8)$ | $dq \ 3.50$ $(J = 15.5 + 6.8)$ | dd 8.14 $(J = 6.8 + 1.8)$ |
| | C_6D_6 | d 1.05 | dd 3.86 | dd 4.29 | ddq 4.74 | dq 3.96 | dd 8.73 |
| | $\Delta \text{ CCI}_4/(D_3\text{C})_2\text{CO}$ | 80.0 | +0.02 | 0.43 | -0.12 | 0.08 | -!-0.05 |
| | $\Delta \text{ CCI}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ | +0.61 | -⊹-0.40 | +0.83 | +0.37 | +0.38 | +0.64 |

Cultuibus Calidanininas

Tab. 2. Zusammenstellung der Gattungen des Tribus Astereae mit den jeweils vorkommenden Acetylenverbindungen

| Subtribus Solidagininae | |
|-------------------------|--|
| Xanthocephalus | C_{10} (1)6) |
| Grindelia | C_{10} (4, 5, 12, 13) ⁴⁾ |
| Gutierrezia | C ₁₀ (4, 12, 13, 14) |
| Solidago | C ₁₀ (4, 20) ⁷⁾ |
| Diplopappus | C ₁₀ (4 und O-reichere 1) |
| Subtribus Grangenae | |
| Dichrocephala | $C_{18}^{6)}$ |
| Subtribus Bellidinae | |
| Erodiophyllum | C_{17} (C_3H_7 -[$C = C$] ₂ - CH - CH = CH -[CH_2] ₅ - CH = CH_2 und Derivate) ⁸⁾ |
| 14 | OH |
| Myriactis | C_{17} (H ₂ C = CH – CH – [C = C] ₂ – CH ₂ – CH = CH – [CH ₂] ₅ – CH = CH ₂) ⁶⁾ OH |
| Brachycome | C_{10} |
| Bellis | $C_{10}^{9)}$ (1, 47), 7, 18, 19) |
| Subtribus Asterinae | |
| Amellus | C ₁₀ (4, 7, 20 und H ₃ C-CH=CH-C=C-CH= \bigcirc C 21) ^{6,7)} C ₁₀ (1, 7, 21 und H ₃ C-CH=CH-CH=C=C= \bigcirc C 22) ¹⁰⁾ |
| Boltonia | $C_{10}(1, 7, 21 \text{ und } H_3C-CH=CH-CH=C=C=C=C) = 0$ 22) ¹⁰⁾ |
| Asteromea | C ₁₀ (7)6) |
| Townsendia | $C_{10}(4)^{7}(1, 7, 21^{6})$ |
| Callistephus | C ₁₀ (6, 14, 15, 16) |
| Aster | |
| Sekt. Lynosyris | C ₁₀ (4) ⁶⁾ |
| Sekt. Machaeranthea | C_{10} (4, 5)6) |
| Sekt. Tripoleum | C ₁₀ (4) ⁶⁾ |
| Sekt. Biotia | C_{17} (C_3H_7 – CH = CH – $C \equiv C$ – $[CH$ = $CH]_2$ – $[CH_2]_4$ – CH = CH_2 und Derivate) (11) |
| Sekt. Alpigenia | $C_{17} (H_3C - CH = CH - [C = C]_2 - [CH = CH]_2 - [CH_2]_4 - CH = CH_2 \text{ und Derivate}]^{12}$ |
| Sekt. Orthomeris | C_{10} (7, 8)6) |
| Sekt. Aster | C_{10} (1, 2, 7) ^{2, 7)} |
| Erigeron | C ₁₀ (1, 7, 22) ^{6, 7)} |
| Lachnophyllum | C_{10} (1) $^{13)}$ |
| Felicia | C ₁₀ (4, 7, 20)6, 7) |
| Subtribus Conyzinae | |
| Conyza | C_{10} (1, 7, 21, 22) ¹⁰⁾ |

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

⁶⁾ F. Bohlmann und Mitarbb., unveröffentlicht.

⁷⁾ N. A. Sörensen, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 98.

⁸⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und U. Niedballa, Chem. Ber. 101, 2987 (1969).

⁹⁾ D. Holme und N. A. Sörensen, Acta chem. scand. 8, 280 (1954).

¹⁰⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Chem. Ber. 98, 2236 (1965).

¹¹⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 1037 (1969).

¹²⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 1034 (1969).

¹³⁾ W. Wiljams, W. Smirnow und W. Golnow, Zhur. obschei Khim. 5, 1195 (1935); C. 19361, 3347.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die 1R-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Alle Pflanzenproben wurden frisch zerkleinert und zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) extrahiert. Die Extrakte chromatographierte man zunächst grob an Al₂O₃ (schwach sauer, Akt.-St. II) und reinigte die einzelnen Fraktionen weiter durch Dünnschichtchromatographie (SiO₂ HF 254). Alle Mengenangaben beziehen sich auf spektroskopisch ermittelte Werte. Bereits bekannte Verbindungen wurden durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren identifiziert.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Aster sibiricus L.: 110 g Wurzeln ergaben nach Chromatographie des Extraktes 5 mg 1, 5 mg 4 4) und 25 mg 6.

trans-Lachnophyllolacetat (6): Farbloses Öl, Sdp.0.001 90°.

UV: λ_{max} 284, 267, 254 m μ (ϵ = 15000, 18100, 13200).

IR: -OAc 1750, 1245; -C = C - 2240; trans--CH = CH - 956/cm.

MS: M⁺ 190.0992 (ber. für $C_{12}H_{14}O_2$ 190.0993); M⁺ 5%, $-C_2H_5$ m/e 161 (5%), $-COCH_3$ 147 (7%), $-OCOCH_3$ 131 (7%), C_9H_7 115 (12%), C_7H_7 91 (21%), C_9CCH_3 43 (100%).

Nach Verseifung mit wäßr.-methanol. KOH-Lösung erhielt man *trans-Lachnophyllol*, identisch mit authent. Material 15).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Gutierrezia gymnospermoides: Den Extrakt aus 175 g Wurzeln chromatographierte man an Al_2O_3 . Mit Petroläther/Äther (20:1) eluierte man ein Gemisch von 20 mg 13 und 14 und mit 25% Ätherzusatz 8 mg 12⁴⁾. 13 und 14 trennte man durch Dünnschichtchromatographie (SiO₂ HF 254, Äther/Petroläther 1:10).

Decatrien-(2t.6t.8t)-in-(4)-ol-(1)-angelicat (14): Farbloses Öl, Sdp._{0.001} 110° (Kugelrohr). UV: λ_{max} 310, 294 m μ (ϵ = 33 200, 36450).

IR: -C=C-2200; -CO₂R 1725; trans.trans-[CH=CH]₂-1640, 995; trans-CH=CH-960/cm.

MS: M^+ m/e 230.131 (ber. für $C_{15}H_{18}O_2$ 230.131).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Aster radula: Den Extrakt aus 2.4 kg Wurzeln chromatographierte man an Al_2O_3 . Mit Petroläther/2% Äther erhielt man 40 mg 1, mit 5% Ätherzusatz 25 mg 2 und mit 50% Äther 3 mg 3, identisch mit synthetischem Material 14).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Aster ptarmicoides Torr et Gray: Den Extrakt aus 900 g Wurzeln chromatographierte man an Al₂O₃. Mit Petroläther/2% Äther eluierte man 2 mg 7 und 5 mg cis.trans-7¹⁶ sowie 5 mg cis-8. Mit 50% Ätherzusatz eluierte man 10 mg 9³), 250 mg 10 und 30 mg 11, die erst durch DC völlig trennbar waren.

6-Methoxy-salicylsäure-benzylester (10): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 40°.

UV: λ_{max} 316.5, 255, 208 m μ (ϵ = 3900, 10400, 27200).

¹⁴⁾ F. Bohlmann und G. Grau, Chem. Ber. 98, 2608 (1965).

¹⁵⁾ T. Bruun, C. Haug und N. A. Sörensen, Acta chem. scand. 4, 850 (1950).

¹⁶⁾ T. Bruun, P. Christensen, C. Itang, J. Stene und N. A. Sörensen, Acta chem. scand. 5, 1244 (1951).

6-Methoxy-salicylsäure-[2-methoxy-benzylester] (11): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 35°.

MS: M^+ m/e 288.0993 (ber. für $C_{16}H_{16}O_5$ 288.0998).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Callistephus chinensis Nees: Den Extrakt aus 2 kg Wurzeln chromatographierte man an Al_2O_3 . Mit Petroläther/Äther (20:1) eluierte man ein Gemisch von 6 und 15, das sich durch DC (Petroläther/Äther 20:1) trennen ließ. Die unpolarere Zone enthielt 25 mg 15 und die polarere 4 mg 6. Äther/Petroläther (1:1) eluierte 3 mg 16¹⁵), das zur Reinigung mit 50 mg MnO_2 2 Stdn. oxydiert wurde. Man erhielt in 90proz. Ausb. 17, identisch mit synthetischem Material⁶).

Lachnophyllol-angelicat (15): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 284, 267, 254 m μ (ϵ = 15500, 18800, 13300).

IR: -C = C - 2240; $-CH = C - CO_2R$ 1732, 1655; trans-CH = CH - 950/cm.

MS: M^+ m/e 230.131 (ber. für $C_{15}H_{18}O_2$ 230.131).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Bellis perennis L.: 850 g Wurzeln (Gartenhybride) ergaben einen Extrakt, der nach Chromatographie 25 mg 1 und 40 mg 7 (Äther/Petroläther 1: 20) und 15 mg 18 und 19 (10% Ätherzusatz) lieferte.

2-Hydroxy-2.3-dihydro-matricariaester-angelicat (18) und 2-Hydroxy-2.3-dihydro-lachno-phyllumester-angelicat (19): Farbloses, nicht getrenntes Öl.

UV: λ_{max} 282, 266, 252, 238, 212 m μ .

IR: -C = C - 2240; $-CO_2R$ 1745, 1730; -CH = CH - 1650, 1625/cm.

MS: M^+ m/e 274.120 und 276.136 (ber. für $C_{16}H_{18}O_4$ 274.121 und für $C_{16}H_{20}O_4$ 276.136).

[428/68]