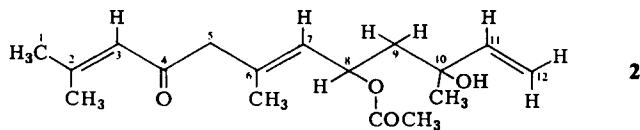


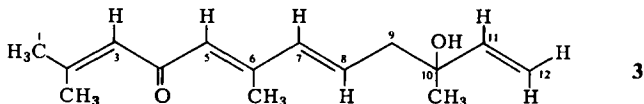
daß die Substanz insgesamt drei Doppelbindungen besitzt, so daß ein offenkettiges Sesquiterpen vorliegen dürfte. Die eingehende Analyse des NMR-Spektrums und des Massenspektrums führt zur Struktur des 8-Acetoxy-4-oxonerolidols (2):



12c-H	dd	4.95	5-H	s(br)	7.02
12t-H	dd	4.80	3-H	qq	3.96
11-H	dd	4.14	1-H	d	8.13 ($J = 1$ Hz)
9-H	dd	7.96	2-CH ₃	d	7.89 ($J = 1$ Hz)
9'-H	dd	8.22	6-CH ₃	d	8.29 ($J = 1$ Hz)
8-H	ddd	4.42	10-CH ₃	s	8.76
7-H	d(br)	4.85	COCH ₃	s	8.04

$$J_{12c, 12t} = 1.5 \text{ Hz}; J_{11, 12c} = 10.5; J_{11, 12t} = 17; J_{9, 9'} = 14; J_{8, 9'} = 7; J_{8, 9} = 6; J_{7, 8} = 9$$

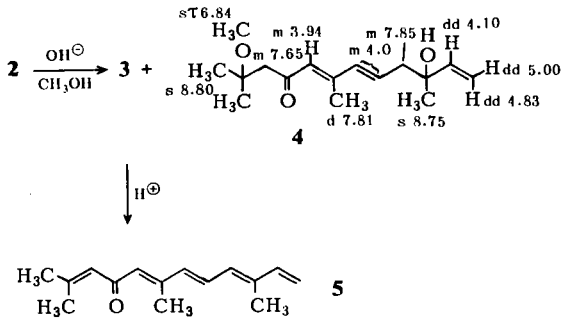
Die zweite Verbindung zeigt ein UV-Maximum bei 297 nm und IR-Banden bei 1670, 1630 (stark), 1586 und 1100 cm^{-1} , die das Vorliegen eines kreuzkonjugierten Enondiens vermuten lassen, dessen Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ist. Eine im IR-Spektrum erkennbare OH-Gruppe (3620 cm^{-1}) läßt sich durch Erwärmen mit *p*-Toluolsulfonsäure eliminieren, und man erhält ein Keton mit UV-Maximum bei 353 nm, was das Vorliegen eines Enontetraens vermuten läßt. Im Einklang mit diesen Ergebnissen sprechen NMR- und Massenspektrum für das Vorliegen des Hydroxyketons 3 (5,8-Dehydro-4-oxonerolidol):



	CCl_4	+Eu(fod) ₃	C_6D_6
12c-H	dd 5.01	dd 3.95	dd 5.05
12t-H	dd 4.81	dd 3.01	dd 4.84
11-H	dd 4.00	dd 2.16	dd 4.20
9-H	m 7.75	m 5.02	m 7.80
8-H	m 3.95	dt 1.70	dt 3.81
7-H	m 3.95		m 4.0
3,5-H	m 4.0	m 3.25	m 4.05
1-H	d 8.11	d 7.80	d 8.44
2-CH ₃	d 7.84 ($J = 1$ Hz)	d 6.96	d 7.84
6-CH ₃	d 7.76 ($J = 1$ Hz)	d 6.83	d 7.65
10-CH ₃	s 8.74 ($J = 1$ Hz)	s 6.42	s 8.88

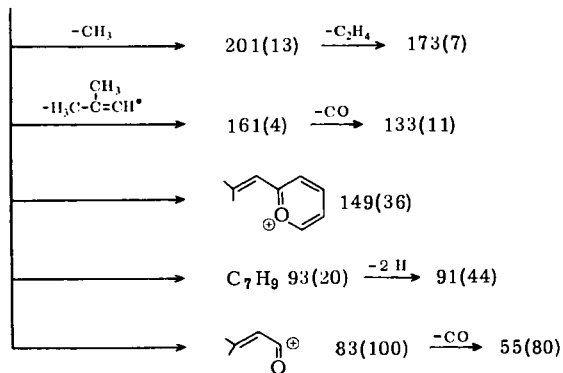
$$J_{12c, 12t} = 1 \text{ Hz}; J_{11, 12c} = 10; J_{11, 12t} = 17; J_{8, 9} = 7; J_{7, 8} = 15$$

Die Struktur von 3 wird durch Umsetzung von 2 mit methanolischer Kalilauge bestätigt. Neben dem 3-Methanoladdukt 4 erhält man als Eliminierungsprodukt 3 sowie das Pentaenon 5:

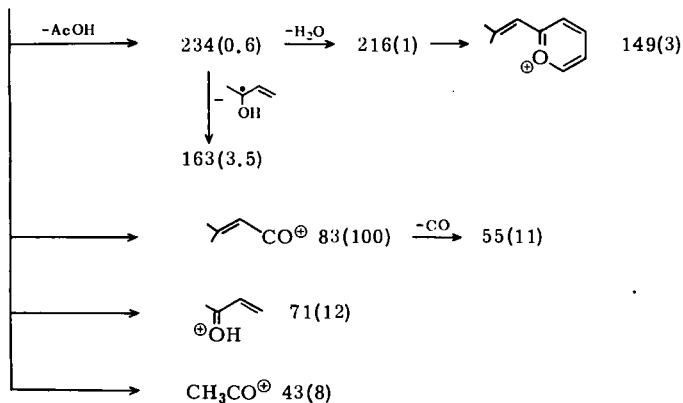


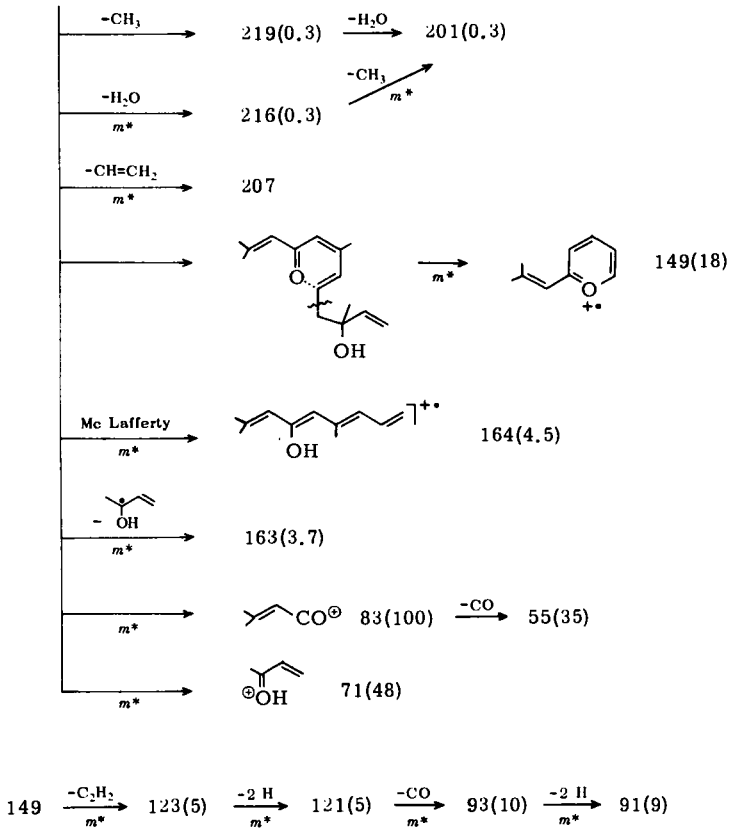
Die Massenspektren von **2**, **3**, **4** und **5** stehen völlig im Einklang mit den angenommenen Strukturen. Charakteristisch ist das Fragment m/e 149, das besonders bei **3** und **5** direkt durch vinyloge α -Spaltung aus dem Molekül-Peak gebildet wird. Die folgenden Fragmentierungsschemata geben die wesentlichen Wege wieder:

5: M^+ m/e 216(8%)



2: M^+ m/e 294(0.3%)

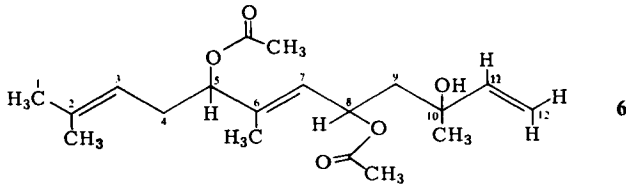


3: M^+ m/e 234(0,8%)

Auffällig sind die starken Intensitätsunterschiede der z. T. offensichtlich gleichen Fragment-Ionen.

Aus den oberirdischen Teilen von *Tanacetum aucherianum* (DC) Sch. Bip. haben wir ein weiteres Sesquiterpen isoliert. Die optisch aktive Verbindung gibt im Massenspektrum keinen Molekül-Peak. Die NMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln sowie mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als shift-Reagenz erlauben jedoch eine eindeutige Strukturzuordnung. Es handelt sich um das 5,8-Diacetoxynerylidol (6).

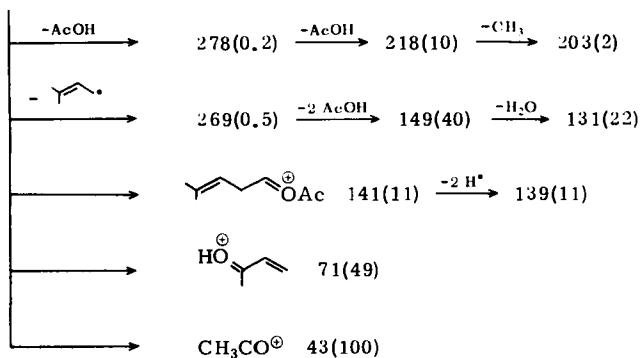
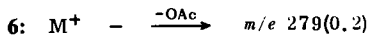
Die angegebenen Zuordnungen lassen sich durch Entkopplungsexperimente eindeutig bestätigen. Die Sättigung des m bei τ 5.05 (in CCl_4) verwandelt das dd 7.76 zu einem verbreiterten Singulett. Ebenso werden die Methylsignale bei 8.35 und 8.41 zu scharfen Singulett. Nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (in C_6D_6) werden bei Sättigung des ddd 3.29 die dd 8.02 und 7.52 zu Dubletts, bei Sättigung des t 4.83 wird m 7.55 zum Dublett und die Signale bei 8.34 und 8.45 zu scharfen Singulett. Schließlich wird beim Sättigen des d 4.13 das Methyl-dublett bei 8.02 zum Singulett.



	CCl ₄	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆ +Eu(fod) ₃
12c-H	dd 5.05	dd 5.05	dd 4.92
12t-H	dd 4.82	dd 4.75	dd 4.52
11-H	dd 4.19	dd 4.21	dd 4.02
9-H	m 8.1	dd 8.35	dd 8.02
9'-H		dd 8.03	dd 7.52
8-H	ddd 4.45	ddd 4.16	ddd 3.29
7-H	d(br) 4.85	d(br) 4.55	d(br) 4.13
5-H	m 5.05	t 4.76	t 4.50
4-H	dd 7.76	m 7.69	m 7.55
3-H	m 5.05	tqq 4.93	tm 4.83
1-H	s(br) 8.41	s(br) 8.50	s(br) 8.45
2-CH ₃	s(br) 8.35	s(br) 8.39	s(br) 8.34
6-CH ₃	d 8.30	d 8.21	d 8.02
10-CH ₃	s 8.80	s 8.83	s 8.65
8-OAc	s 8.04	s 8.31	s 8.08
5-OAc	s 8.07	s 8.35	s 8.11

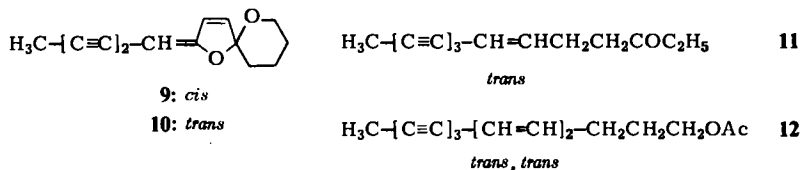
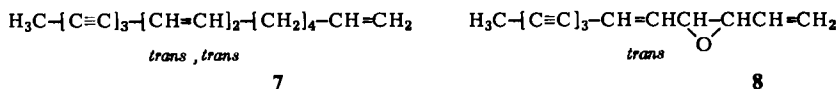
$J_{12t, 12c} = 1.5$ Hz; $J_{12t, 11} = 17$; $J_{12c, 11} = 10$; $J_{8, 9} = 5$; $J_{8, 9'} = 7$; $J_{7, 8} = 9$;
 $J_{7, 6-CH_3} = J_{3, 2-CH_3} = J_{1, 3} = 1$; $J_{4, 5} = 7$; $J_{3, 4} = 6$

Wie schon erwähnt, zeigt das MS keinen Molekül-Peak. Im übrigen beobachtet man jedoch die zu erwartenden Fragment-Ionen:



Obwohl Nerolidol sehr häufig im Pflanzenreich vorkommt, sind bisher nur wenige Derivate bekannt. Aus Compositen sind lediglich drei Dehydronerolidol-Derivate isoliert worden³⁾.

Die Wurzeln von *Tanacetum aucherianum* (DC) Sch. Bip. enthalten die für diese Tribus typischen Acetylenverbindungen 7–12:



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

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian HA 100 bzw. XL 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren im Varian-MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV) aufgenommen. Die Drehwerte bestimmte man im Perkin-Elmer-Polarimeter. Für die Säulenchromatographie (SC) verwendete man Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C)-Gemische (=Ä/PÄ). Bereits bekannte Substanzen wurden durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren identifiziert.

Das Pflanzenmaterial wurde von Herrn Dipl.-Chem. P. Hänel im Sommer 1973 in der Türkei gesammelt und von Prof. Dr. G. Wagenitz, Botanisches Institut der Universität Göttingen, bestimmt.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Anthemis austriaca Jacq.: Die zerkleinerten Wurzeln (200 g) extrahierte man zweimal mit Ä/PÄ (1:2) und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst durch SC und anschließend die einzelnen Fraktionen durch DC. Die mit Ä/PÄ (1:20) eluierte Fraktion ergab neben bereits früher beschriebenen Verbindungen²⁾ 6 mg 1.

2 kg zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man wie oben und erhielt nach Chromatographie (Ä/PÄ 1:1) ein Gemisch von 20 mg 3 und 60 mg 2, das durch DC (Ä/PÄ 1:1) getrennt wurde.

5-(1c-Propenyl)thiophen-2t-acrylsäure-methylester (1): Farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 342 \text{ nm}$. — IR: $\text{trans-CH}=\text{CHCO}_2\text{R}$ 1725, 1610, 970 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e$ 208.055 (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ 208.056).

5,8-Dehydro-4-oxonerolidol (3): Gelblich gefärbtes Öl, Sdp. 100°C (Badtemp.)/0.06 Torr. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 297 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18700$). — IR: OH 3675, 3620, 3575 ($c = 1\%$); $\text{C}=\text{CCOC}=\text{C}$

³⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 104, 964 (1971); Tetrahedron Letters 1969, 5109.

1670, 1630 (s), 1586, 1100; CH=CH₂ 930 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 234.1625 (ber. für C₁₅H₂₂O₂ 234.1620).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-7.7} \frac{578}{-8.2} \frac{546 \text{ nm}}{-10.1^{\circ}} \quad (c = 0.61/\text{CHCl}_3)$$

10 mg **3** in 5 ml absol. Benzol erwärmte man 10 min mit 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure auf 70°C. Nach DC (Ä/PÄ 1:3) erhielt man in 50proz. Ausb. **5**, gelbgefärbtes Öl. — UV: λ_{max} = 353 nm. — IR: C=CCO[C=C]₄ 1665, 1617 (s), 1585, 1560, 1112, 965; CH=CH₂ 990, 910 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 216.151 (ber. für C₁₅H₂₀O 216.151).

8-Acetoxy-4-oxonerolidol (2): Farbloses Öl, Sdp. 110°C (Badtemp.)/0.07 Torr. — UV: λ_{max} = 233 nm (ε = 14100). — IR: OH 3600; OAc 1740, 1243; C=CCO 1690, 1610; CH=CH₂ 927 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 294.183 (ber. für C₁₇H₂₆O₄ 294.183).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-33.6} \frac{578}{-35.2} \frac{546}{-42} \frac{436 \text{ nm}}{-97^{\circ}} \quad (c = 1.25/\text{CHCl}_3)$$

50 mg **2** in 5 ml Methanol erwärmte man 5 min mit 300 mg KOH auf 60°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und trennte durch DC (3 × Ä/PÄ 1:3). Man erhielt in 50proz. Ausb. **3**, identisch mit dem Naturstoff nach UV-, IR- und NMR-Spektrum, sowie in 30proz. Ausb. das Methanol-Addukt **4**, farbloses Öl, UV: λ_{max} = 280 nm, MS: M⁺ m/e 266.188 (ber. für C₁₆H₂₆O₃ 266.188), und in 5proz. Ausb. **5**.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Tanacetum aucherianum (DC) Sch. Bip.: 300 g zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man mit Ä/PÄ (1:2) und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch SC. Mit PÄ eluierte man 1 mg 1,3,5-Tridecatrien-7,9,11-triin⁴⁾ und mit Ä/PÄ (1:10) 2 mg 6-Tetradecen-8,10,12-triin-3-on⁴⁾. Mit Ä/PÄ (1:1) eluierte man ca. 20 mg Farnesol und 70 mg **6**, das durch DC (Ä/PÄ 1:1) und Destillation gereinigt wurde.

5,8-Diacetoxynerolidol (6): Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr. — IR: OH 3610; OAc 1747, 1247; CH=CH₂ 930 cm⁻¹.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-11.8} \frac{578}{-12.9} \frac{546}{-13.7} \frac{436 \text{ nm}}{-21.6^{\circ}} \quad (c = 3.2/\text{CHCl}_3)$$

MS: M⁺ — 2 AcOH 218.1667 (Ber. für C₁₅H₂₂O 218.1670).

C₁₉H₃₀O₅ (338.4) Ber. C 67.42 H 8.94 Gef. C 67.08 H 8.72

Der Extrakt aus 300 g Wurzeln ergab nach SC und DC 1 mg **7**⁴⁾, 2 mg **8**⁴⁾, 1 mg **9**⁴⁾, 4 mg **10**⁴⁾, 2 mg **11**⁴⁾ und 1 mg **12**⁴⁾.

⁴⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und C. Zdero, Naturally Occuring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.