

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XLVIII¹⁾

Über neue Inhaltsstoffe der Gattung *Anthemis*

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 20. November 1974

Die Untersuchung mehrerer türkischer Arten der Gattung *Anthemis* ergibt neben bereits bekannten Acetylenen neue Sesquiterpen-Derivate (5, 6, 16 und 19), deren Strukturen durch spektroskopische Methoden und einige chemische Reaktionen geklärt werden. Es ergeben sich keine charakteristischen Unterschiede zwischen diesen Arten und den europäischen.

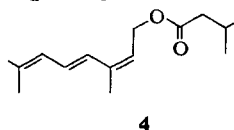
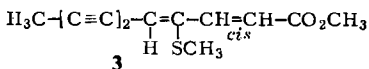
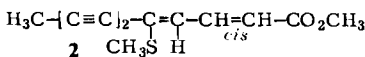
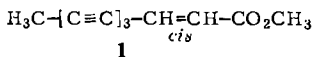
Naturally Occurring Terpene Derivatives, XLVIII¹⁾ On New Constituents of the Genus *Anthemis*

The investigation of several Turkish species of the genus *Anthemis* yields, besides already known acetylenes, new sesquiterpene derivatives (5, 6, 16, and 19), their structures being elucidated by spectroscopic methods and some chemical reactions. There are, however, no characteristic differences between these species and the European ones.

Unsere bisherigen Untersuchungen mitteleuropäischer *Anthemis*-Arten haben gezeigt, daß diese Gattung durch das Vorkommen von Thioenoläther-Derivaten, die sich vom Dehydromatricariaester (1) ableiten, gekennzeichnet werden kann²⁾.

Wir haben uns jetzt der Untersuchung einiger in der Türkei heimischer Arten zugewandt, um zu prüfen, ob Unterschiede zu den bisher untersuchten zu erkennen sind.

Die Wurzeln von *Anthemis cretica* L. ssp. *montana* (Briquet) Grierson (Fam. *Compositae*, Tribus *Anthemideae*) enthalten neben Dehydromatricariaester (1) die Thioenoläther 2 und 3 sowie Dehydronerolisovalerat (4), das wir wie 1–3 bereits aus anderen *Anthemis*-Arten isoliert haben^{2, 3)}.

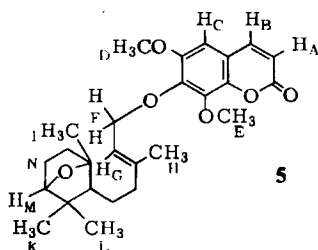


¹⁾ XLVII. Mitteil.: F. Bohlmann, C. Zdero und H. Schwarz, Chem. Ber. 108, 1369 (1975).

²⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und C. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

³⁾ F. Bohlmann und H. Kapteyn, Tetrahedron Lett. 1973, 2065.

Die polaren Anteile des Wurzelextraktes ergeben verschiedene Cumarine, von denen jedoch nur eines weitgehend rein erhalten wird. Die Verbindung hat die Summenformel $C_{26}H_{34}O_6$ und ist nach dem UV-Spektrum, dem Massenspektrum und dem NMR-Spektrum offensichtlich ein Isofraxidin-Derivat, das nach der Summenformel und auch nach dem NMR-Spektrum mit einem Sesquiterpen veräthert sein muß. Eine ähnliche Substanz haben wir kürzlich aus *Artemisia pontica* L. isoliert⁴⁾. Die NMR-Signale zeigen jedoch, daß hier kein Drimenol-Derivat vorliegen kann, da Signale für eine Gruppierung =CHCH₂OR erfordern, daß im Sesquiterpenteil nur ein Kohlenstoffring vorhanden ist. Die NMR-Daten besonders nach Zusatz von Eu(fod)₃ als Verschiebungsreagenz, sind am besten vereinbar mit der Struktur 5.



Tab. 1. NMR-Daten von 5 (τ -Werte)

	CDCl ₃ ^{a)}	+ Eu(fod) ₃ ^{b)}		CDCl ₃	+ Eu(fod) ₃
		Δ			Δ
H _A	d 3.66	1.86	H _G	t(br) 4.44	1.54
H _B	d 2.41	0.80	H _H	s(br) 8.29	0.81
H _C	s 3.35	1.16	H _I	s 8.68	1.68
H _D	s 6.10	0.37	H _K	s 8.95	0.87
H _E	s 5.95	0.55	H _L	s 8.99	0.84
H _F	d(br) 5.31	1.63	H _M	d(br) 6.27	2.72

^{a)} $J_{A,B} = 9.5$ Hz; $J_{F,G} = 6.7$; $J_{M,L} = 5$.

^{b)} Konz. 0.3 M bezogen auf Substanz.

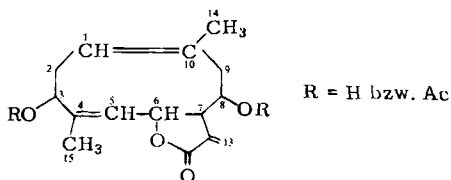
Eine analoge Verbindung mit Umbelliferon als Cumarin-Komponente ist schon vor längerer Zeit isoliert worden⁵⁾. Wir möchten 5 Creticacumarin nennen.

Die oberirdischen Teile enthalten ein Lactonacetat mit einer Hydroxygruppe (IR: γ -Lacton 1770; OAc 1745, 1240; OH 3620 cm^{-1}) und der Summenformel $C_{17}H_{22}O_5$, das jedoch ein sehr unscharfes NMR-Spektrum liefert. In Deuteriochloroform beobachtet man neben einem dd $\tau = 3.77$ (1) ($J = 3$; 1 Hz) breite Multipletts bei 3.8 (1), bei 4.6–5.1 (3), bei 6.0–6.2 (1) sowie bei 6.9–8.0 (5) und ein breites Triplet bei 5.72 (1). Außerdem erkennt man drei verbreiterte Methylsingulets bei 7.97, 8.18 und 8.28 (1). In Deuteriobenzol wird lediglich das Triplett schärfer [6.03 ($J = 9$)], während die olefinischen Methylsignale zusammenfallen (8.70). Es war daher anzunehmen, daß ein Gemisch verschiedener

⁴⁾ F. Bohlmann, D. Schumann und C. Zdero, Chem. Ber. 107, 644 (1974).

⁵⁾ L. Cagliotti, H. Naef, D. Arigoni und O. Jeger, Helv. Chim. Acta 42, 2557 (1957).

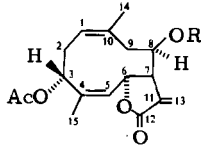
Konformationen vorliegt. Bei 60°C in Deuteriobenzol wird das Spektrum bereits etwas strukturierter. Es erscheint ein weiteres, immer noch verbreitertes Triplett bei 4.77 (1) ($J = 7$), und auch die Methylsignale werden schärfer. Bei 120°C in Deuteriodimethylsulfoxid wird das Spektrum sehr strukturiert, es fallen jedoch mehrere Signale zusammen. Ein Signal bei 3.80 (2) läßt vermuten, daß es sich um ein Methylenlacton handelt, bei dem die beiden olefinischen Signale zufällig die gleiche chemische Verschiebung besitzen. Mit Natriumborant erhält man entsprechend eine Dihydroverbindung, deren Spektrum anstelle des Signals bei 3.8 ein zusätzliches Methyl dublett bei 8.55 ($J = 7$) aufweist. Durch Doppelresonanz-Messungen bei 120°C läßt sich beim Naturstoff weiter zeigen, daß ein scharfes Triplett bei 4.74 ($J = 7$) durch zwei offensichtlich olefinische Signale überlagert wird, bei denen es sich um ein d(br) 4.88 (1) ($J = 9$) und ein t(br) 4.88 (1) ($J = 7$) handelt. Durch Sättigung der Methylsignale werden beide Signale scharf, und durch Einstrahlung bei 7.3 erhält man ein s(br) und ein d(br). Das Triplett bei 4.74 koppelt also mit Protonen, die ein Multiplett bei 7.3 geben. Das zweite Triplett [5.77 (1) ($J = 9$)] wird zum Dublett bei Einstrahlung auf 7.15, während ein ddd bei 5.90 (1) ($J = 10, 5, 3$) bei Einstrahlung auf 7.15 und 7.7 jeweils partiell entkoppelt wird. Die umgekehrten Entkopplungsexperimente lassen zwar erkennen, daß die Multipletts bei 7.3 und 7.7 verändert werden, es ergeben sich jedoch keine klardeutbaren Signale. Diese Befunde machen es wahrscheinlich, daß ein Germacrolid-Derivat mit folgender Struktur vorliegt:



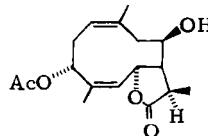
Offen ist jedoch sowohl die Stereochemie als auch die relative Stellung der O-Funktionen. Wir haben daher weitere NMR-Untersuchungen durchgeführt. Auch in Deuteriobenzol erhält man bei 110°C ein klares Spektrum, das auch unter Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ gemessen werden kann. Die beobachteten Signale, ihre Verschiebungen sowie weitere Entkopplungsexperimente und das NMR-Spektrum des durch Acetylierung erhaltenen Diacetats in DMSO bei 120°C führen schließlich zu einer weitgehenden Klärung. Im Spektrum des Diacetats rückt ein dddd bei 6.86 ($J = 9; 5; 3; 3$) aus dem Multiplett bei ca. 7.3 heraus, so daß jetzt die Zuordnung dieses Signals als das des 7-H durch Entkopplungen eindeutig belegt werden kann. Zu tieferen Feldern wird das Signal, das dem 8-H zugeordnet wird, verschoben, so daß angenommen werden darf, daß im Naturstoff an C-8 die OH-Gruppe und an C-3 die Acetoxygruppe angeordnet sind. Ein deutlicher Einfluß durch die neue *O*-Acetylgruppe auf das 6-H erfordert zweifellos eine *cis*-Stellung von 6-H und 8-OAc. Gleichzeitig beobachtet man eine Verschiebung des einen Vinylprotons (13-H) zu höheren Feldern, das im Naturstoff besonders tief liegt (dd 3.85, in C_6D_6), offenbar bedingt durch den Abschirmungs-Effekt der nachbarständigen OH-Gruppe, der durch Veresterung abgeschwächt wird.

Alle Ergebnisse sind am besten vereinbar mit dem Vorliegen eines *cis,cis*-Germacrolids mit einem *trans*-ständigen Lactonring und einer Acetoxygruppe in 3- und einer OH-Gruppe in 8-Stellung (6). Dafür sprechen auch Betrachtungen von Dreiding-Modellen,

die erkennen lassen, daß nur so ein sehr labiles System vorliegt, bei dem jedoch die Situation des 6-H relativ fixiert ist, was erklärt, daß das entsprechende Triplett bereits bei 20°C zu beobachten ist. Die nicht fixierte Konformation ist wahrscheinlich auch für das Versagen der thermischen electrocyclischen Reaktion verantwortlich, die bei *trans,trans*-Germacroliden sehr glatt verläuft⁶⁾. Die Stereochemie an C-3 und C-8 ist bei der Flexibilität des Systems nicht sicher anzugeben, die beobachteten Kopplungen sind jedoch gut mit der angegebenen Stereochemie von **6** bzw. **7** vereinbar:



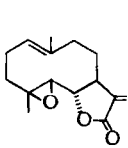
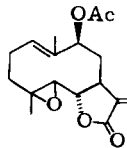
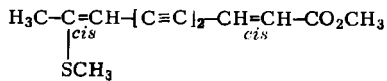
6: R = H
7: R = Ac

**8**

Die NMR-Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Germacrolide mit einer *cis*-Doppelbindung sind bereits aus *Compositen* isoliert worden⁷⁾, jedoch sind bei diesen Lactonen die NMR-Signale noch relativ scharf. Auch aus diesem Grunde erscheint das Vorliegen eines *cis,cis*-Germacrolids wahrscheinlich.

Die Wurzeln von *Anthemis cretica* L. ssp. *tenuiloba* (DC) Grierson enthalten ebenfalls **2** und **4** sowie ein Gemisch verschiedener Isofraxidin-Derivate, die mit Sesquiterpenen veräthert sind, die jedoch aus Substanzmangel nicht identifiziert werden konnten. Die oberirdischen Teile lieferten neben Linolsäure-methylester und Parthenolid (**9**) das kürzlich isolierte Acetoxyderivat **10**⁸⁾.

**9****10****11**

Die Wurzeln von *Anthemis cretica* L. ssp. *anatolica* (Boiss.) Grierson ergaben neben **2** und **4** den Thioenoläther **11**²⁾.

Die oberirdischen Teile von *Anthemis aciphylla* Boiss. var. *discoidea* Boiss. enthalten neben Linolsäure eine Sesquiterpensäure der Summenformel C₁₅H₂₂O₂. Mit Diazomethan erhält man einen Methylester, dessen NMR-Spektrum zeigt, daß die Verbindung eine sekundäre und eine olefinische Methylgruppe enthält. Außerdem beobachtet man zwei Signale, die Vinylprotonen zuzuordnen sind. Die unterschiedliche Lage und die Kopplungen sind nur vereinbar mit der Gruppierung A.

⁶⁾ S. M. Kupchan, T. Fujita, M. Muruyama und C. M. Britton, J. Org. Chem. **38**, 1260 (1973).

⁷⁾ S. M. Kupchan, M. Maruyama, R. J. Hemingway, J. C. Hemingway, S. Shibuya und T. Fujita, J. Org. Chem. **38**, 2189 (1973); W. Herz und I. Wahlberg, ebenda **38**, 2485 (1973).

⁸⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. **108**, 437 (1975).

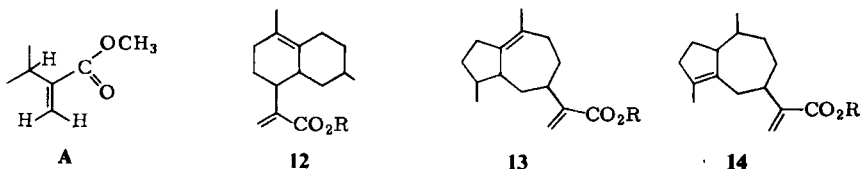
Tab. 2. NMR-Signale von 6-8 (τ -Werte, TMS bzw. DMSO oder C_6H_6 als innerer Standard)

	CDCl ₃		C ₆ D ₆		C ₆ D ₆ 110°C		+ Eu(fod) ₃ ^{a)} 110°C		DMSO 120°C ^{b)}		DMSO 120°C		CDCl ₃	
	6		7		8		9		10		11		12	
1-H	m	4.94	m	4.9	t(br)	5.10	0.12	t(br)	4.88	t(br)	4.80	m	4.9	
2-H	m	7.2			m	7.3	0.2	m	7.3	m	7.3	m	7.3	
2'-H	m	8.0			m	7.9	0.2	m	7.8	m	7.7	m	7.6	
3-H	m	4.94	m	4.9	t	4.70	0.42	t	4.73	t	4.76	m	4.9	
5-H	m	4.94	m	4.9	d(br)	5.06	0.21	d(br)	4.88	d(br)	4.92	m	4.9	
6-H	t	5.9	t	6.04	t	5.94	0.31	t	5.77	t	4.60	t	5.68	
7-H	m	7.2	m	7.5	m	7.35	0.2	m	7.15	ddd	6.86	m	7.2	
8-H	m	5.9	m	6.4	ddd	6.16	0.41	ddd	5.90	ddd	5.75	m	5.88	
9-H	m	7.2			m	7.3	0.2	m	7.3	m	7.3	m	7.3	
9'-H	m	8.0			m	7.9	0.2	m	7.8	m	7.7	m	7.6	
13-H	dd	3.70	dd	3.54	dd	3.53	0.85		3.80	dd	3.79		8.55	
13'-H	s(br)	3.82	s(br)	3.82	dd	3.85	0.37			dd	4.11		(J = 7)	
14-H	s(br)	8.18	s(br)	8.70	dd	8.53	0.05	dd	8.31	dd	8.30		8.39	
15-H	s(br)	8.27	s(br)	8.27	d	8.52	0.13	d	8.39	d	8.33		s	7.90
OAc	s(br)	7.97			s	8.12	0.26	s	7.95	s	7.95		s	7.90

a) Konz. 0.2 M bezogen auf Substanz. $J_{1,2} = J_{2,3} = 7$; $J_{5,6} = J_{6,7} = 9$; $J_{7,8} = 5$; $J_{8,9} = 10$; $J_{8,9'} = 3$; $J_{7,13} = 3$; $J_{7,13'} = 3$; $J_{13,13'} = 1$; $J_{5,15} = J_{1,14} = J_{9,14} = 1$.

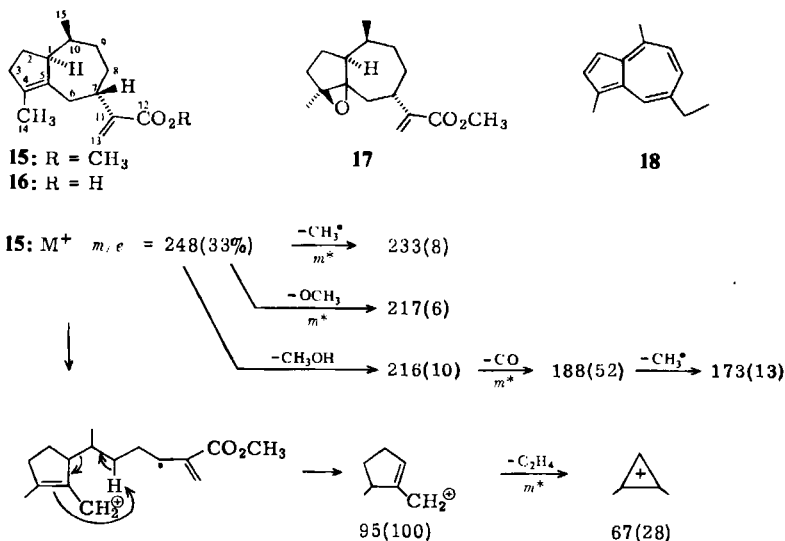
b) Emschaltung auf 7-H \rightarrow 6-H d ($J = 9$), 8-H dd ($J = 10 + 3$), 13 und 13'-H s(br); auf 2-H, 9-H \rightarrow 3-H d ($J = 7$), 1-H d ($J = 7$); auf 14-H, 15-H \rightarrow 1-H und 5-H scharf; auf 5-H \rightarrow 6-H d ($J = 9$); auf 2-H, 9-H \rightarrow 8-H dd ($J = 5 + 3$), 3-H d ($J = 7$), 1-H d ($J = 7$); auf 8-H \rightarrow 9-H s(br), 7-H ddd ($J = 5,3,3$).

Eine zweite Doppelbindung muß ditertiär sein, da keine weiteren olefinischen Protonensignale vorhanden sind. Nach der Summenformel muß daher ein bicyclisches Sesquiterpen vorliegen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gibt zunächst keine weiteren Aufschlüsse über das Kohlenstoffgerüst. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt jedoch, daß drei sekundäre C-Atome vorhanden sind. Nur 6-Ring-6-Ring- oder 5-Ring-7-Ring-Verbindungen sind mit den $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen vereinbar. Biogenetisch plausibel wären die Typen 12 – 14.



Weder das $^1\text{H-}$ noch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erlaubt direkt eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten. Untersucht man jedoch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Esters und des daraus mit Persäure erhaltenen Epoxids mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Verschiebungsreagenz, so lassen die beobachteten Verschiebungen erkennen, daß eine Verbindung vom Typ 14 vorliegen muß, wobei die Daten am besten mit der Konfiguration 15 in Einklang stehen (s. Tab. 3).

Auch das Massenspektrum ist gut mit dieser Struktur vereinbar, wobei besonders die Bildung des Fragments $m/e = 95$ wichtig ist. Durch Dehydrierung der Säure (16) mit Schwefel erhält man entsprechend Chamazulen (18), so daß das C-Gerüst eindeutig gesichert ist. Wir möchten 16 Acphyllsäure nennen.



$^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von 15: C-1 d 53.2; C-2 t 32.5; C-3 t 28.6; C-3 s 132.0; C-4 s 134.5; C-7 d 39.0; C-10 d 37.5; C-11 s 147.8; C-12 s 167.7; C-13 t 122.0; C-14 q 14.1; C-15 q 13.1; C-6, C-8, C-9: t 35.5, 36.8, 37.8 (off-resonance-Messung in CDCl_3 , ppm-Werte, bezogen auf TMS als inneren Standard, Zuordnung der Signale z. T. nicht völlig gesichert).

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten von 15–17 (τ-Werte, TMS als innerer Standard)

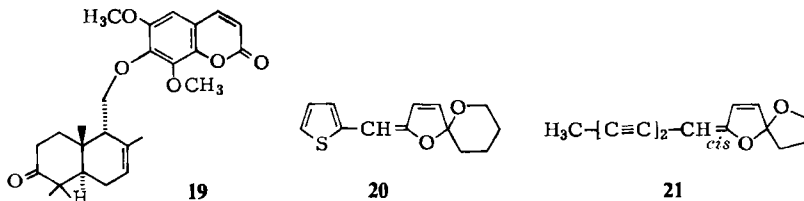
	15		16		17	
	C ₆ D ₆	+Eu(fod) ₃	CCl ₄	CCl ₄	+Eu(fod) ₃	
1-H	–	–	–	d(br) 7.46	–	
3-H	m 7.8	m 7.66	m 7.8	–	–	
6β-H	d(br) 7.48	d 6.43	m 7.35	dd 7.95	4.35	
7-H	m 7.12	t 5.43	m 7.02	t(br) 7.12	6.30	
13-H	d 3.88	s(br) 1.35	d 3.74	d 3.97	1.61	
13'-H	dd 4.63	s(br) 3.68	dd 4.39	dd 4.58	1.68	
14-H	s(br) 8.47	s(br) 8.24	s(br) 8.42	s 8.75	0.40	
15-H	d 9.24	d 8.99	d 9.24	d 9.10	2.07	
OCH ₃	s 6.52	s 4.07	–	s 6.30	2.30	

$J_{6\beta, 6\alpha} = 15 \text{ Hz}$; $J_{6\alpha, 7\beta} = J_{8\alpha, 7\beta} = 10$; $J_{13, 13'} = J_{13', 7\beta} = 1$; $J_{10, 15} = 7$; $J_{1, 2\alpha} = 8$.

Die sehr starke Verschiebung der Signale von 6β-H und 7-H lassen vermuten, daß beide O-Funktionen gleichzeitig durch Eu(fod)₃ komplexiert werden. 16 ist evtl. eine Vorstufe der Chamazulencarbonsäure, die aus *Matricaria chamomilla* L. isoliert worden ist⁹⁾.

Die Wurzeln von *Anthemis aciphylla* enthalten wiederum 1 und 2 sowie das Isofraxidin-Derivat 19, das wir bereits durch Oxidation des entsprechenden Alkohols dargestellt haben⁴⁾.

Die Wurzeln von *Anthemis tinctoria* L. var. *discoidea* (Allioni) DC enthalten neben 11 die Spiroketalenoläther 20 und 21, die sonst nur aus *Chrysanthemum*-Arten isoliert werden²⁾. Vielleicht handelt es sich bei dieser Art um eine Kreuzung, da die Inhaltsstoffe bis auf 11 von denen aus *Anthemis tinctoria* L. stark abweichen.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, Äther. – IR: Beckman IR 9, CCl₄. – NMR: Varian XL 100 und Varian CFT 20, CDCl₃. – MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direkteinlaß, 70 eV. Die Defokussierungsmessungen verdanken wir Herrn Dr. H. Schwarz und die C,H-Analysen unserer mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass. Das Pflanzenmaterial wurde im August 1973 von Herrn Dr. P. Hänel in der Türkei gesammelt und von Herrn Prof. Dr. G. Wagenitz, Botanisches Institut der Universität Göttingen, bestimmt. Die ca. eine Woche alten Pflanzenteile wurden zerkleinert und mit Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C) (= Ä/PÄ)-Gemischen

⁹⁾ E. Stahl, Chem. Ber. 87, 1626 (1954).

(1:2) extrahiert. Die Extrakte trennte man zunächst grob durch Chromatographie an SiO₂ (Akt.-St. II) und dann durch Dünnschichtchromatographie (DC) SiO₂ PF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (= Ä/PÄ)-Gemische. Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren sowie durch DC-Vergleiche.

Anthemis cretica L. ssp. *montana* (Briquet) Grierson: 200 g Wurzeln lieferten 50 mg 2, 10 mg 1, 20 mg 3, 50 mg 4 und 20 mg 5 (Ä/PÄ 3:1) neben kleineren Mengen anderer Cumarine mit gleichen UV-Spektren.

1 kg oberirdische Teile ergab 150 mg 6 (Ä/PÄ 1:1) sowie ca. 50 mg eines in seiner Struktur nicht geklärten Sesquiterpens.

Creticacumarin (5): Gelblich gefärbtes zähes Öl. – UV: $\lambda_{\max} = 337, 294 \text{ nm}$ ($\epsilon = 6700, 10300$). – IR: CO 1750 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 442.235 (1%) (ber. für C₂₆H₃₄O₆ 442.235); Isofraxidin⁺ 222 (100).

cis,cis-3 α -Acetoxy-8 β -hydroxycustonolid (6): Farbloses zähes Öl. – IR: OH 3620; γ -Lacton 1770; OAc 1745, 1240 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 306.147 (1%) (ber. für C₁₇H₂₂O₅ 306.147); – AcOH 246 (2); CH₃CO⁺ 43 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^c = \frac{589}{+60.7} \quad \frac{578}{+63.5} \quad \frac{546}{+72.9} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+130.0^\circ} \quad (c = 5.3, \text{CHCl}_3)$$

C₁₇H₂₂O₅ (306.3) Ber. C 66.65 H 7.24 Gef. C 66.19 H 7.41

30 mg 6 in 0.2 ml Pyridin versetzte man mit 30 mg 4-Pyrrolidinopyridin¹⁰ und 0.1 ml Acetanhydrid und erwärmte 1 h auf 80°C. Man nahm in Äther auf, wusch neutral, reinigte durch DC (Ä/PÄ 1:1) und erhielt in 85proz. Ausb. 7. Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 142–143°C. – IR: γ -Lacton 1777; OAc 1750, 1242 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 348.156 (9%) (ber. für C₁₉H₂₄O₆ 348.157); – CH₂=C=O 306 (2); – OAc 289 (4); – AcOH 288 (3); 288 – CH₂=C=O 246 (37); 288 – AcOH 228 (59); CH₃CO⁺ 43 (100).

20 mg 6 in 3 ml Methanol versetzte man bei 0°C mit 30 mg Natriumborant. Nach 30 min zersetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 20 mg 8, farbloses, zähes Öl. – IR: γ -Lacton 1780; OAc 1742, 1243 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 308.161 (2%) (ber. für C₁₇H₂₄O₅ 308.162); – CH₂=C=O 266 (3); – AcOH 248 (4); CH₃CO⁺ 43 (100).

Anthemis cretica L. ssp. *tenuiloba* (DC) Grierson: 230 g Wurzeln ergaben 50 mg 2, 30 mg 4 und ca. 20 mg eines Gemisches verschiedener nicht identifizierter Isofraxidin-sesquiterpen-Derivate der Summenformeln C₂₆H₃₂O₆ und C₂₆H₃₄O₆ (DC, Ä/PÄ 1:1) (massenspektroskopisch ermittelt). Durch saure Hydrolyse erhielt man Isofraxidinacetat⁴.

450 g oberirdische Teile lieferten 200 mg Linolsäure-methylester, 50 mg Parthenolid (9) und 30 mg 10.

Anthemis cretica L. ssp. *anatolica* (Boiss.) Grierson: 30 g Wurzeln ergaben 5mg 2, 5 mg 11 und 5 mg 4.

Anthemis aciphylla Boiss. var. *discoidea* Boiss.: 250 g Wurzeln lieferten 100 mg 2, 5 mg 1 und ca. 10 mg 19.

500 g oberirdische Teile ergaben ca. 0.3 g Linolsäure und 1.1 g 16 (DC, Ä/PÄ 1:1).

„Aciphyllsäure“ (1 α H-4-Dehydro- α -guajen-12-säure) (16): Farbloses Öl, Sdp. 150°C/0.1 Torr (Badtemp., Kugelrohr). – IR: CO₂H 3600–2600, 1710; C=C 1640 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 234.162 (ber. für C₁₅H₂₂O₂ 234.162).

¹⁰ W. Steglich und G. Höfle, Angew. Chem. 81, 1001 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 981 (1969).

Methylester: 100 mg **16** in 5 ml Äther versetzte man mit einem Überschuß an Diazomethan in Äther. Nach 3 min wurde eingedampft und der Rückstand durch DC (Ä/PÄ 1:20) gereinigt. Ausb. 80% **15**. Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr (Badtemp.). — IR: C=CCO₂R 1713, 1618, 932 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 248.178 (ber. für C₁₆H₂₄O₂ 248.178).

$$[\alpha]_{24^{\circ}\text{C}}^{\text{D}} = \frac{589}{+76.2} \quad \frac{578}{+79.6} \quad \frac{546}{+90.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+152^{\circ}} \quad (c = 4.86, \text{CHCl}_3)$$

C₁₆H₂₄O₂ (248.3) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.05 H 9.94

50 mg **15** in 3 ml Äther versetzte man mit 50 mg 3-Chlorperbenzoesäure. Nach 1 h wurde mit Hydrogencarbonat ausgeschüttelt und durch DC (Ä/PÄ 1:3) gereinigt. Ausb. 75% **17**, farbloses Öl. — IR: C=CCO₂R 1715, 1620 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 264.172 (ber. für C₁₆H₂₄O₃ 264.1725).

Dehydrierung von 16: 50 mg **16** erwärmte man mit 30 mg Schwefel 15 min auf 250°C. Das erkaltete Gemisch löste man in Petroläther und filtrierte über Al₂O₃ (Akt.-St. II). Das blaue Eluat reinigte man durch Ausschütteln mit 60proz. Perchlorsäure. Das erhaltene Azulen (Ausb. 15%) und das daraus dargestellte Trinitrobenzolat waren identisch mit authent. Chamazulen (**18**) bzw. seinem Derivat.

Anthemis tinctoria L. var. discoidea (Allioni) DC: 500 g Wurzeln ergaben 100 mg **20**, 10 mg **21** und 10 mg **11**.

[473/74]