

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

93. Jahrg. Nr. 9

S. 1931—2186

FERDINAND BOHLMANN, HANS BORNOWSKI
und PETER HERBSTPolyacetylenverbindungen, XXVII¹⁾**Konstitution und Synthese eines Polyins aus *Matricaria*-Arten**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 9. März 1960)

Wie schon N. A. SÖRENSEN und Mitarbb. festgestellt haben²⁾, enthalten nur wenige Vertreter der Gattung *Matricaria* L. den sogenannten Matricaria-ester (I). Die Untersuchung der typischen Vertreter dieser Gattung hat ergeben, daß diese in relativ kleiner Menge ein neues Polyin enthalten, dessen Konstitution II durch Abbau und Synthese gesichert wird. Weiterhin wird die Darstellung eines sehr ähnlichen Polyins beschrieben, das sich jedoch im IR-Spektrum deutlich von II unterscheidet.

Der Matricaria-ester (I) ist neben dem Lachnophyllum-ester³⁾ das am längsten bekannte natürlich vorkommende Polyin.



Diese Verbindung kommt jedoch nur in einigen, nicht typischen *Matricaria*-Arten wie z. B. *Matricaria inodora* L.²⁾ vor. Aus diesem Grunde haben bereits N. A. SÖRENSEN und Mitarbb.²⁾ vorgeschlagen, die Gattung zu teilen, was auch vom botanischen Standpunkt sinnvoll wäre⁴⁾. Wir haben nun die typischen Arten der Gattung *Matricaria* L. wie z. B. die echte Kamille — *Matricaria chamomilla* L. — und die strahllose Kamille — *Matricaria discoidea* DC. — auf Polyine untersucht.

Die Extraktion von ca. 3 kg Wurzeln von *Matricaria discoidea* DC. mit Äther/Petroläther ergibt ein Öl, aus dem nach sorgfältiger Chromatographie ein Rohprodukt isoliert werden kann, das nach dem UV-Spektrum (s. Abbild. 1) ca. 200 mg eines

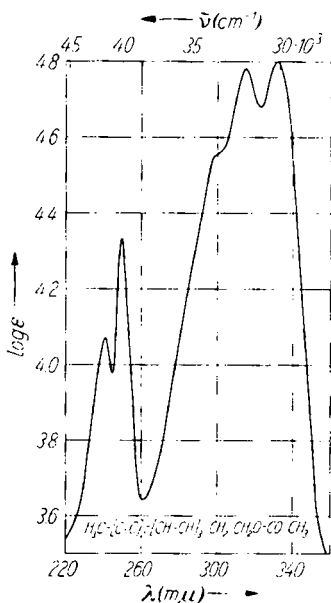
¹⁾ XXVI. Mitt.: F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI und P. HERBST, Chem. Ber. 93, 981 [1960].

²⁾ Liebig's Ann. Chem. 549, 80 [1941]; Acta chem. scand. 8, 26 [1954].

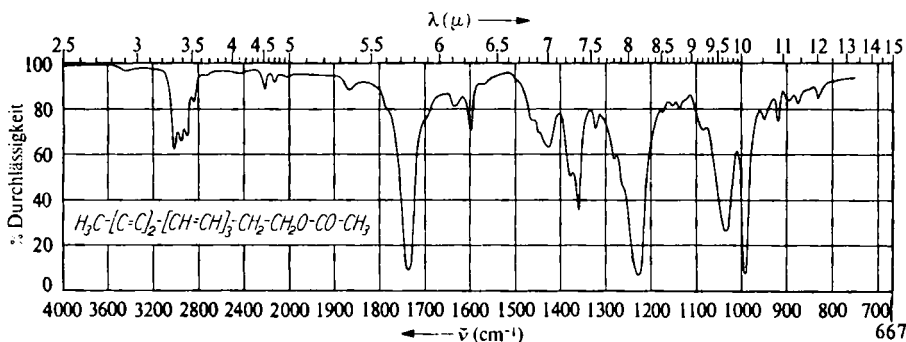
³⁾ W. WILJAMS, W. SMIRNOW und W. GOLMOW, Zhur. Obschii. Khimii 5, 1195 [1935]; C. 1936 I, 3347.

⁴⁾ Die Gattung wird in 3 Sektionen aufgeteilt, nur die Arten der dritten Sektion enthalten Matricaria-ester.

Diin-triens enthält. Nach erneuter Chromatographie erhält man schließlich einige Milligramm einer kristallinen Verbindung, die nach dem IR-Spektrum (s. Abbild. 2) eine Estergruppe enthält. Durch vorsichtige Verseifung bekommt man den ebenfalls kristallisierenden Alkohol III. Eine weitere Menge dieses Alkohols läßt sich aus den nicht kristallisierenden Esteranteilen nach Verseifung und Chromatographie gewinnen. Die Perhydrierung des Esters ergibt ein Acetat, das gaschromatographisch als n-Tri-decanol-(1)-acetat identifiziert werden kann.



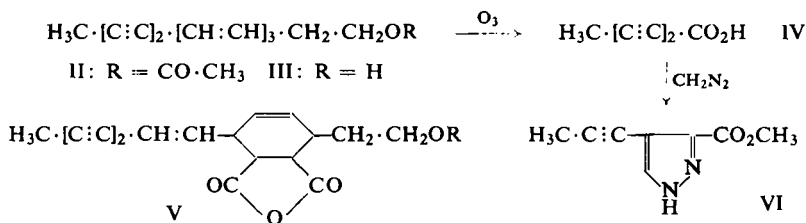
Abbild. 1.
UV-Spektrum des
Chamomilla-esters (II)
in Äther



Abbild. 2. IR-Spektrum des Chamomilla-esters (II) in Tetrachlorkohlenstoff

Da nach dem UV-Spektrum (s. Abbild. 1) ein Diin-trien-Chromophor vorliegen muß, ist zunächst festzustellen, wie dieses chromophore System auf die Kette verteilt ist. Dieses Problem kann relativ einfach geklärt werden, da man bei der partiellen Ozonisierung glatt Hexadiin-(2,4)-säure-(1) (IV) erhält, die als Pyrazolderivat VI charakterisiert wird; der Misch-Schmelzpunkt mit einem authentischen Präparat

und der IR-Spektrenvergleich ergeben eindeutig diese Konstitution, so daß damit auch die Konstitution II des Naturstoffes feststeht^{*)}. Naturgemäß erhält man vom Polyin glatt ein Maleinsäureanhydrid-Addukt V mit dem UV-Spektrum eines Diin-ens.

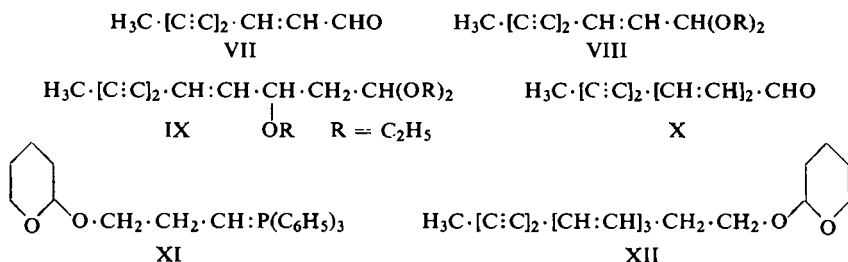


Der neue Polyinester II, den wir „Chamomilla-ester“ nennen wollen, ist von uns bisher nur in der Gattung *Matricaria* L. gefunden worden, die somit Arten mit zwei verschiedenen typischen Polyinen enthält: *Matricaria chamomilla*-Typ (Sekt. *Chamomilla* Hajek und Sekt. *Lepidothea* Hajek, z. B. *M. chamomilla* L. und *M. discoidea* DC.): II

Matricaria inodora-Typ (Sekt. *Tripleurospermium* Scholtz-Bip., z. B. *M. inodora* L., und *M. maritima* L. und *M. oreades* Boiss.): I.

Zur endgültigen Sicherung der Konstitution haben wir den Chamomilla-ester II auch synthetisch hergestellt. Folgender Weg hat sich als brauchbar erwiesen.

Der Aldehyd VII⁵⁾ wird mit Orthoameisensäureester in das Acetal übergeführt und dieses mit Vinyläther zum Ätheracetal IX kondensiert, das nach saurer Hydrolyse den kristallinen Aldehyd X liefert. Die Wittig-Reaktion dieses Aldehyds zum Alkohol III erfordert zunächst den Aufbau eines geeigneten Ylens. Zu diesem Zwecke werden 3-Brom-propanol-(1) in den Tetrahydropyranyläther und dieser mit Triphenylphosphin in das Phosphoniumsalz übergeführt. Das Salz muß zur Ylenbildung (XI) nach sorgfältiger Trocknung mit 2 Moll. Butyl-lithium umgesetzt werden⁶⁾. Die anschließende Reaktion mit dem Aldehyd X liefert dann in relativ guter Ausbeute die gewünschte Verbindung, die ohne vorherige Reinigung sofort sauer zum Alkohol III gespalten wird.



^{*)} Anm. b. d. Korr.: In einer inzwischen erschienenen Arbeit berichtet P. K. CHRISTENSEN, Norges Tekniske Vitenskapsakademi Serie 2, Nr. 7 [1959] (C. A. 54, 6531 [1960]) über ein Polyin aus der gleichen Pflanze, dem er die Struktur eines Mono-*cis*-II zuordnet. Offenbar ist Jahreszeit und Ursprung für das *cis-trans*-Verhältnis wesentlich. Wir haben bei erneuter Überprüfung eindeutig als Hauptprodukt „all“-*trans*-II gefunden.

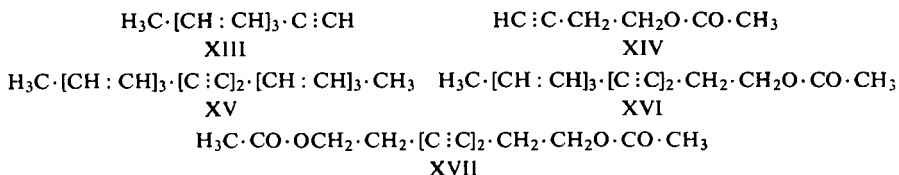
⁵⁾ F. BOHLMANN und P. HERBST, Chem. Ber. 91, 1631 [1958].

⁶⁾ Es wird z. Zt. noch geklärt, ob das zweite Mol. Butyl-lithium zur teilweisen Ätherspaltung verbraucht wird.

Der Alkohol III liefert mit Acetanhydrid ein Acetat, das nach Chromatographie kristallin erhalten wird und in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Ester (II) übereinstimmt. Hieraus und aus dem IR-Spektrum ergibt sich eindeutig die „all“-*trans*-Struktur.

Da am Anfang dieser Untersuchung die Struktur des Chamomilla-esters nicht völlig sicher war und uns weiterhin die Frage interessierte, wie weit sich die physikalischen Daten bei einem solchen Polyin ändern, wenn ein umgekehrtes chromophores System (entspr. XVI) vorliegt, haben wir den Ester XVI ebenfalls synthetisiert.

Das Ylen aus Crotyl-triphenyl-phosphoniumbromid gibt bei der Umsetzung mit Penten-(2)-in-(4)-al-(1) in guter Ausbeute den Kohlenwasserstoff XIII mit dem typischen UV-Spektrum des Trien-ins⁷⁾. Die gemischte oxydative Verknüpfung von XIII mit Butin-(3)-ol-(1)-acetat (XIV) ergibt drei Verbindungen, den Kohlenwasserstoff XV, den gewünschten Ester XVI sowie das Diacetat XVII, die durch Chromatographie leicht trennbar sind.



Das UV-Spektrum des bei 82.5° schmelzenden Esters XVI ist erwartungsgemäß identisch mit dem von II. Dagegen sind die IR-Spektren zwar sehr ähnlich, aber besonders im CH₂-Deformationsgebiet zwischen 1460 und 1350/cm deutlich verschieden, was zweifellos auf die Methylgruppe zurückzuführen ist, die einmal neben einer Dreifachbindung und einmal neben einer Doppelbindung steht.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman Recording Spektrophotometer Modell DK 1 und die IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman Recording Spektrophotometer Modell IR 5 gemessen. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt. Alle Operationen wurden bei möglichst tiefer Temperatur und bei weitgehendem Ausschluß von Luft und Licht durchgeführt. Für die Chromatographien wurde saures Aluminiumoxyd, Akt.-St. II, benutzt. Die Gaschromatogramme wurden im Beckman GC 2 im Wasserstoffstrom aufgenommen. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt, die angegebenen Siedetemp. sind Luftbadtemp. Die Analysen wurden in der Mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Frau Dr. FAASS durchgeführt. Für geschickte experimentelle Mitarbeit danken wir Fr. KLEINE.

Isolierung des Chamomilla-esters (II): 3 kg Wurzeln von *Matricaria discoidea* DC. wurden zerkleinert, zweimal mit Äther/Petroläther (1:1) extrahiert und das Lösungsmittel im Umlaufverdampfer eingedampft. Der Rückstand wurde mit Petroläther ausgezogen und über 250 g Aluminiumoxyd filtriert. Die Petroläthereluate zeigten UV-Maxima bei 315 und 333 mμ. Diese Fraktionen wurden erneut an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther/

⁷⁾ F. BOHLMANN und H. VIEHE, Chem. Ber. 88, 1347 [1955].

Äther (30:1) wurde zunächst eine braungefärbte Zone eluiert und anschließend der gesuchte Ester, der noch nicht spektralrein war. Die Hauptfraktionen wurden erneut chromatographiert. Es wurde so ein Öl erhalten, das nach dem UV-Spektrum ca. 200 mg II enthielt. Aus Petroläther wurden schließlich 25 mg farblose Kristalle vom Schmp. 65–66.5° erhalten. UV-Spektrum: λ_{\max} = 331.5, 315, (300), 250, 241 m μ (ϵ = 62800, 60600, 36000, 21500, 11700). IR-Spektrum: $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2220, 2130; —OAc 1740, 1330; $\text{—[CH=CH]}_n\text{—}$ 1600, 993; $\text{CH}_2\text{—Deform.}$ 1460, 1423/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228.3) Ber. C 78.90 H 7.06 Gef. C 78.70 H 7.41

Chamomilla-alkohol (III): Die Mutterlauge (1.5 g Öl, nach dem UV-Spektrum 150 mg Polyester enthaltend) wurde in 40 ccm Methanol gelöst und mit 1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser 2 Stdn. stengelassen. Nach Zugabe von Wasser wurde ausgeäthert, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand an 50 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Äther eluierte man den Alkohol, der nach Behandlung mit Kohle aus Äther/Petroläther kristallisierte. Farblose Kristalle vom Schmp. 86.5°, Ausb. 70 mg. UV-Spektrum: λ_{\max} = 332.5, 316, (302), 251, 242 m μ (ϵ = 62500, 60200, 35400, 20000, 11200).

Ozonisierung des Chamomilla-alkohols (III): 15 mg Alkohol wurden in 5 ccm Essigester bei 0° mit 20 mg Ozon zur Reaktion gebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels löste man das Ozonid in 0.5 ccm Dioxan und erwärmte nach Zusatz von 2 ccm 10-proz. Wasserstoffperoxyd 15 Min. auf 80°. Nach Versetzen mit Natriumhydrogencarbonat wurde ausgeäthert, anschließend die wäßr. Phase angesäuert und erneut ausgeäthert. Der Ätherextrakt zeigte das typische UV-Spektrum einer Diacetylen-carbonsäure, die mit Diazomethan in den 4-Propinyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester (VI) übergeführt wurde. Aus Äther erhielt man 2.3 mg farblose Kristalle vom Schmp. 99°, die mit einem authent. Vergleichspräparat vom Schmp. 102° keine Schmelzpunktsdepression ergaben. Auch die IR-Spektren waren identisch: >NH 3500, 3400; —COOR 1730; Pyrazol 1560; $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 2220/cm.

Hydrierung des Chamomilla-esters (II): 8 mg Ester wurden in 5 ccm Eisessig mit Platindioxyd hydriert. Nach Destillation im Kugelrohr wurde das Hydrierungsprodukt gaschromatographisch eindeutig als *n*-Tridecanol-(1)-acetat identifiziert. Auch das IR-Spektrum war von dem des authent. Esters nicht zu unterscheiden.

Maleinsäureanhydrid-Addukt (V): 2 mg Ester II wurden mit überschüss. Maleinsäureanhydrid in Benzol 2 Stdn. auf 90° erwärmt. Nach Abtrennung des unumgesetzten Maleinsäureanhydrids erhielt man einige Kristalle mit UV-Maxima bei 283, 262, 253, 239 m μ .

Decadiin-(6.8)-dien-(2.4)-al-(1) (X): 2.7 g Octadiin-(4.6)-en-(2)-al-(1) (VII)⁵⁾ wurden in 8 ccm Orthoameisensäure-äthylester gelöst und mit einer Lösung von 2 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 8 ccm absol. Methanol versetzt. Nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. verdünnte man mit Äther. Die neutral gewaschene Lösung wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp._{0.01} 102°, Ausb. 3.95 g. UV-Spektrum: λ_{\max} = 282, 265.5, 251, 239, 227, 210 m μ (ϵ = 13000, 16150, 10500, 5860, 2800, 32000).

3.9 g des Acetals VIII wurden mit 0.3 ccm einer 10-proz. Lösung von Zinkchlorid in Essigester versetzt und unter Rühren bei 40–45° langsam mit 2 g Äthylvinyläther versetzt. Man hielt eine Stde. auf 45°, verdünnte mit Äther und wusch mit verd. Natronlauge. Die getrocknete Lösung wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert, Sdp._{0.01} 140°, Ausb. 2.8g.

2.6 g Ätheracetal IX wurden in 50 ccm Dioxan, 10 ccm Wasser und 1 ccm 85-proz. Phosphorsäure in Gegenwart einer Spur Hydrochinon unter Stickstoff 3 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde auf Eis gegossen, neutralisiert und ausgeäthert. Die getrocknete Lösung wurde eingedampft und der Rückstand an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die mit Petroläther/Äther (10:1) eluierten Anteile wurden aus Äther/Petroläther umkristallisiert,

Ausb. 1.1 g gelbe Kristalle vom Schmp. 140°. UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 333.5, 314.5, 297.5, 284, 245.5, 235 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 43\,500, 42\,000, 24\,400, 12\,000, 20\,500, 14\,300$). IR-Spektrum: $-\text{CHO}$ 2810, 2730, 1680; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2225, 2140; $-\text{[CH=CH]}_2-$ 1600, 983/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ (144.2) Ber. C 82.48 H 5.59 Gef. C 82.62 H 5.84

Phosphoniumsalz des $[\gamma\text{-Brom-propyl}]\text{-[tetrahydropyranyl-(2)]-äthers}$: Zu 10 g Dihydropyran gab man unter Rühren 2 Tropfen wasserfreies Phosphoroxychlorid und ließ anschließend 13.9 g 3-Brom-propanol-(1) langsam zutropfen. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches destillierte man i. Vak., Sdp.₁₂ 111–112° (norm. Destillationsapparatur). Zur Entfernung noch vorhandener Spuren Alkohols filtrierte man die Petrolätherlösung über Aluminiumoxyd (Brockmann, Akt.-St. I–II) und erhielt nach Verdampfen des Lösungsmittels 14.4 g reine Substanz, die nach dem IR-Spektrum keinen Alkohol enthält.

5 g Bromid erwärmte man mit 6.5 g Triphenylphosphin in 50 ccm absol. Äther 36 Stdn. im Rohr auf 100°. Das grob kristallin anfallende Salz wurde im Mörser zerkleinert, mehrfach mit Benzol ausgekocht und 4 Stdn. bei 120° an der Ölpumpe getrocknet, Ausb. 3 g, Schmp. 238° (Zers.).

Tridecadiin-(9.11)-trien-(3.5.7)-ol-(1)-acetat (II): 1.11 g des vorstehenden Phosphoniumsalzes in 40 ccm absol. Äther versetzte man mit 2.6 ccm 1.2 *n* Butyl-lithium in Äther. Nach 10 Min. gab man langsam 220 mg X, in 20 ccm absol. Äther gelöst, hinzu und erwärmte 3 Stdn. zum Sieden. Der gebildete Niederschlag wurde in 10 ccm Methanol und 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure gelöst. Man ätherte erschöpfend aus, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonatlösung und verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. Den verbleibenden Rückstand nahm man zur Spaltung des Äthers in 25 ccm Methanol auf und ließ mit 7 ccm verd. Schwefelsäure 15 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Die Säure wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und das Methanol i. Vak. weitgehend verdampft. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Den Rückstand filtrierte man, in Petroläther/Äther (1:1) gelöst, über Aluminiumoxyd. Nach Vereinigen der spektral einheitlichen Fraktionen und Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man 200 mg Polyin-alkohol III, der sofort mit 10 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt wurde. Das Acetanhydrid verdampfte man i. Vak., versetzte den Rückstand mit Wasser, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat und ätherte aus. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (20:1) eluierte man 100 mg des Acetats II. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolzen die farblosen Kristalle bei 68.5°. Das IR-Spektrum war völlig identisch mit dem von natürlichem II. UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 331.5, 314.5, 299, 250.5, 240.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 62\,300, 60\,400, 36\,100, 22\,600, 13\,500$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228.3) Ber. C 78.90 H 7.06 Gef. C 79.08 H 7.13

Nonatrien-(3.5.7)-in-(1) (XIII): 20 g Crotyl-triphenyl-phosphoniumbromid wurden, fein gepulvert in 120 ccm Äther, mit 0.045 Mol Butyl-lithium in Äther umgesetzt. Nach 1 stdg. Rühren versetzte man mit 3 g Penten-(2)-in-(4)-al-(1) in 40 ccm absol. Äther, rührte abermals eine Stde., filtrierte den Niederschlag ab und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak., Sdp._{0.01} 50° (Badtemp.), Ausb. 50% d. Th. UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 304, 291 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 39\,000, 43\,000$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3300, 2100; $-\text{[CH=CH]}_3-$ 1630, 1610, 990/cm.

Oxydative Verknüpfung von XIII mit Butin-(3)-ol-(1)-acetat (XIV): 1.2 g XIII wurden mit 10 g XIV in 150 ccm Methanol sowie mit 20 g Kupfer(I)-chlorid und 60 g Ammoniumchlorid in 150 ccm Wasser versetzt und auf p_{H} 4.5 gebracht. Nach 4 stdg. Schütteln mit Sauerstoff versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Der Eindampfrückstand wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther wurde der Kohlenwasserstoff XV eluiert, gelbe Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 143–146° (Zers.), Ausb. 60 mg. UV-Spektrum:

$\lambda_{\max} = 400, 370, 349, 343, 305, 293 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 56000, 58500, 46700, 47300, 29000, 30500$).

Mit Petroläther/Äther (4:1) wurde das *Acetat XVI* eluiert, Ausb. 1 g, farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 82.5°. UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 332, 315, (301), 251, 240 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 61300, 58700, 34200, 21100, 11500$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220, 2130; $-\text{OAc}$ 1740, 1225; $-\text{[CH=CH]}_3-$ 1640, 1610, 990; CH_2 -Deform. 1460, 1450, 1433, 1418/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228.3) Ber. C 78.90 H 7.06 Gef. C 78.99 H 7.47

Eine Probe des Acetats XVI wurde mit methanol. Kalilauge verseift. Nach Chromatographie und Kristallisation aus Äther/Petroläther erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 90–91°.

Mit Äther wurde bei der Chromatographie schließlich das *Diacetat XVII* eluiert; farblose Kristalle aus Methanol/Äther, Schmp. 61.5°, Ausb. 4 g. UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 252, 238, 224, 215 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 220, 382, 437, 354$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2) Ber. C 64.86 H 6.35 Gef. C 65.08 H 6.60

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTIAN ARNDT und HANS BORNOWSKI

Polyacetylenverbindungen, XXVIII¹⁾

Über weitere Polyine aus dem Tribus *Anthemideae* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 9. März 1960)

Bei der Untersuchung zahlreicher Arten der einzelnen Gattungen des Tribus *Anthemideae* L. wurden einige neue Polyine isoliert. *Artemisia*-Arten sowie auch einige *Chrysanthemum*- und *Cladanthus*-Arten enthalten ein optisch aktives Polyinepoxyd (VII), dessen Konstitution eindeutig gesichert wird. Dieses Epoxyd kommt gemeinsam mit zahlreichen anderen Verbindungen auch in *Tanacetum vulgare* L. vor. Einige weitere *Tanacetum*-Polyine werden ebenfalls konstitutionell geklärt.

Der Tribus *Anthemideae* L. enthält eine Reihe von Gattungen, deren Abgrenzung botanisch sehr problematisch ist. Wie schon in der vorstehenden Arbeit¹⁾ gezeigt wird, sind die Polyine, die in diesen Pflanzen vorkommen, zumindest mit als Hilfsmittel zur Klassifizierung brauchbar. Zwei Gattungen, *Artemisia* L. und *Chrysanthemum* L., sind botanisch besonders schwer abzugrenzen. Wir haben daher einmal eine größere Zahl uns verfügbarer Arten auf ihre Polyine untersucht. Neben zahlreichen schon bekannten Polyinen haben wir einige neue Verbindungen aufgefunden.

Eine oberflächliche Untersuchung der Gattung *Artemisia* L. zeigt sehr schnell, daß auch hier recht große Unterschiede bezüglich der Inhaltsstoffe vorliegen. Bisher war nur der gewöhnliche Beifuß — *Artemisia vulgaris* L. — untersucht worden. Die Wurzeln enthalten hier eine ganze Reihe verschiedener Polyine, drei Kohlenwasser-

¹⁾ XXVII. Mitteil.: F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und P. HERBST, Chem. Ber. **93**, 1931 [1960], vorstehend.