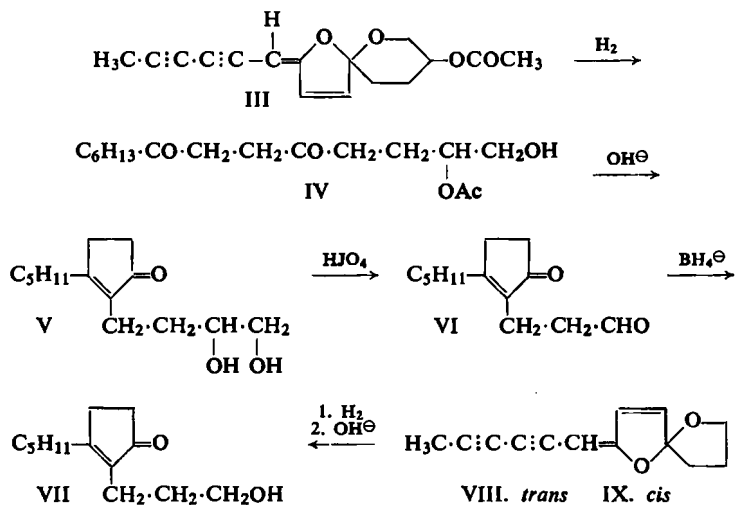


<sup>3)</sup>  $\tau$ -Werte, bezogen auf Tetramethylsilan als innerer Standard; die Ziffern in Klammern geben die Anzahl der Protonen an.

Die *trans*-Verbindung (I) läßt sich ebenfalls aus *Chrysanthemum arcticum* L. isolieren.

Eine weitere, sehr viel polarere Verbindung haben wir ebenfalls kristallin erhalten. Die analytische Zusammensetzung ist  $C_{16}H_{16}O_4$ . Da man im IR-Spektrum eine *O*-Acetyl-Gruppe erkennt, liegt es nahe, ein *O*-Acetyl-Derivat von II anzunehmen. Das IR-Spektrum hat große Ähnlichkeit mit dem von II. Auch das UV-Spektrum ist praktisch identisch mit dem von II. Die *O*-Acetyl-Gruppe kann daher nur im 6-Ring stehen. Zur Klärung der Stellung haben wir die neue, schwach optisch aktive Verbindung unter Ausnutzung der bei derartigen Substanzen gesammelten Erfahrungen<sup>2)</sup> abgebaut. Die katalytische Hydrierung in Gegenwart von etwas Wasser liefert eine Verbindung, die nach dem IR-Spektrum eine Hydroxyl-, eine *O*-Acetyl- und zwei Ketogruppen enthält. Nach Alkali-Behandlung läßt sich das Reaktionsprodukt mit Perjodat spalten. Das Spaltprodukt gibt schließlich nach partieller Boranat-Reduktion einen Ketoalkohol, der mit dem aus VIII erhaltenen<sup>2)</sup> identisch ist. Dieses Ergebnis läßt sich nur durch Annahme der Struktur III für das neue Polyin deuten, wie aus nachstehendem Formelschema zu ersehen ist:



Sowohl bei *Chrysanthemum arcticum* L. als auch bei *Chr. indicum* L. ist offenbar in sehr kleiner Menge auch das *trans*-Isomere von III zu finden. Die Mengen reichten jedoch nicht für eine eindeutige Charakterisierung.

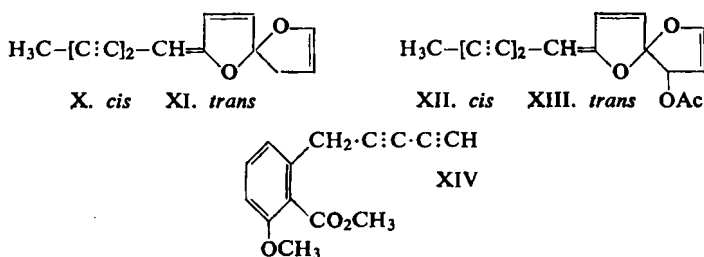
In der Gattung *Chrysanthemum* L. sind demnach 10 verschiedene Enolätherpolyine zu finden, die für die Pflanzensystematik aufschlußreich sind<sup>4)</sup>. Etwa ein Drittel der untersuchten Arten enthält keine derartigen Verbindungen.

In einer gelbblühenden Art — *Chrysanthemum segetum* L. — findet man neben den Enolätherpolyinen VIII—XIII<sup>2)</sup> das Polyin XIV, das bereits aus *Chrysanthemum frutescens*<sup>5)</sup> isoliert worden ist.

4) F. BOHLMANN und P. HERBST, unveröffentlicht.

5) F. BOHLMANN und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 95, 39, 602 [1962].

Außer diesen, bereits bekannten Verbindungen enthält die Pflanze jedoch in kleiner Menge bisher noch nicht aufgefundene Acetylenverbindungen. Die nach mehrfacher

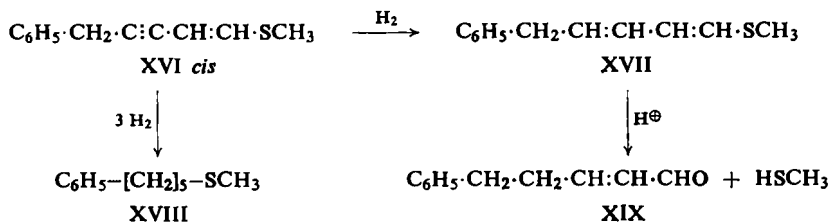


Chromatographie getrennten Verbindungen sind biogenetisch nahe verwandt. Die unpolarste Verbindung ist das Benzyldiacetylen (XV), das bereits aus *Artemisia Dracunculus* L. isoliert werden konnte<sup>5)</sup>.



Als nächste Verbindung folgt eine schwefelhaltige Acetylenverbindung, die auch nach mehrfacher Chromatographie nicht kristallin erhalten werden kann, jedoch im Hochvakuum destillierbar ist. Die Elementaranalyse gibt auf  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{S}$  stimmende Werte, während die bei 281 m $\mu$  absorbierende Substanz im IR-Spektrum deutlich die Anwesenheit einer  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung erkennen läßt. Ein Phenylrest ist wahrscheinlich, jedoch sind die entsprechenden Banden nicht sicher zuzuordnen. Die relativ kurzwellige UV-Absorption läßt ein nicht durchkonjugiertes System vermuten. Die Bindungsart des Schwefels ist aus dem IR-Spektrum nicht ohne weiteres zu entnehmen. Das NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Signal bei 7.7 (3), ein Dublett bei  $\sim 6.3$  (2), zwei Dubletts bei 3.7 und 4.6 (2), von denen das eine in zwei Triplets aufgespalten ist; schließlich erkennt man bei 2.7 ein kompliziertes Signal, das 5 Protonen entspricht. Die kleine Kopplungskonstante (ca. 2 Hz) für das Dublett und die beiden Triplets deuten auf das Vorliegen folgender Gruppierung hin:  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$ .

Wenn man dem komplizierten Signal bei 2.7 die Protonen an einem Phenylring zuordnet, bleiben für die Verknüpfung des Schwefels nicht mehr sehr viele Möglichkeiten offen. Als wahrscheinlichste Struktur wäre XVI anzunehmen. Diese Konstitution läßt sich durch Abbau sicherstellen. Durch partielle Hydrierung mit Lindlar-Katalysator gelangt man zu einer Verbindung, deren UV-Maximum geringfügig ins Langwellige verschoben ist, während die Hydrierung mit Palladium in Methanol eine

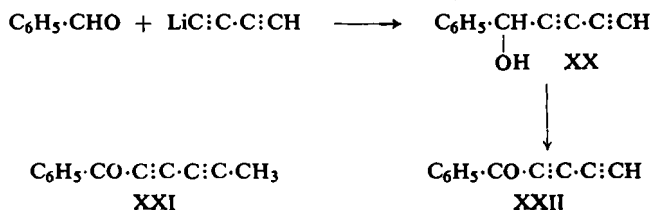


Verbindung mit dem typischen UV-Spektrum eines Phenylderivates ergibt. Das NMR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Signale, bemerkenswert ist lediglich, daß

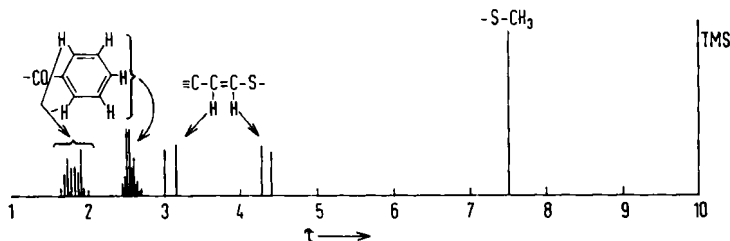
die Phenylprotonen jetzt viel einfachere Signale geben, sowie der Erhalt der Thioäthergruppierung. Behandelt man die partiell hydrierte Substanz mit Säure, so beobachtet man deutlich Mercaptan-Geruch, und man isoliert einen ungesättigten Aldehyd, der als Dinitrophenylhydrazon des 5-Phenyl-penten-(2)-als identifiziert wird.

Die Kopplungskonstante der olefinischen Protonen im NMR-Spektrum von XVI spricht für eine *cis*-Doppelbindung.

Die beiden in der Polarität folgenden Verbindungen zeigen recht ähnliche UV-Spektren. Die eine Substanz ist das bekannte Capillin (XXI)<sup>5,6)</sup>. Der zweite Naturstoff zeigt im IR-Spektrum die Anwesenheit einer  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ -Bande, so daß das Vorliegen von Desmethylcapillin (XXII) denkbar ist. Sowohl das IR- als auch das UV-Spektrum mit kürzerwelligen Maxima sprechen für diese Annahme. Durch Synthese läßt sich diese Struktur beweisen. Benzaldehyd wird mit Lithium-diacetylen kondensiert und das erhaltene Carbinol XX durch Mangandioxyd-Oxydation in XXII übergeführt. Das erhaltene kristalline Keton ist identisch mit dem Naturstoff.



Nach den Enolätherpolyinen IX, X und XI haben wir bei der Chromatographie zwei weitere Schwefelverbindungen isoliert, von denen zunächst die eine in ihrer Struktur geklärt wird. Die kristalline Substanz gibt auf  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS}$  stimmende Analysenwerte. Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei  $350\text{ m}\mu$ , während das IR-Spektrum die Anwesenheit eines konjugierten Acetylenketons vermuten läßt. Durch Boranat-Reduktion erhält man ein Carbinol mit UV-Maximum bei  $280\text{ m}\mu$ . Demnach muß es sich um ein kreuzkonjugiertes System handeln, da eine einzige CO-Gruppe die Lichtabsorption nicht nach  $350\text{ m}\mu$  verschieben kann. Das NMR-Spektrum zeigt Signale für eine Methylgruppe, deren Protonen nicht gekoppelt sind, zwei Dubletts, die zwei

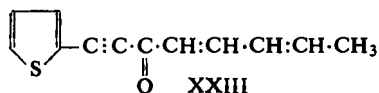


NMR-Spektrum von XXXVI in Tetrachlorkohlenstoff

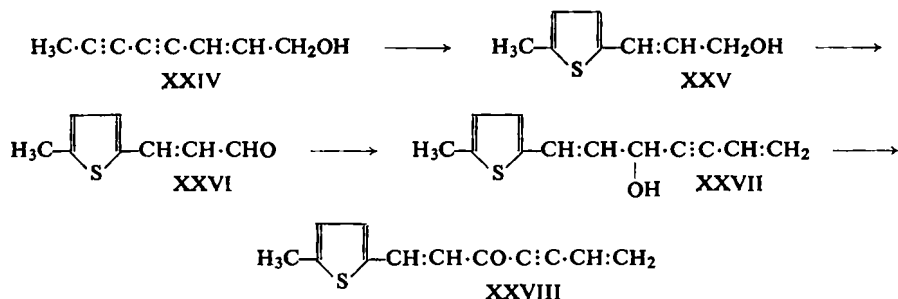
olefinischen Protonen zuzuordnen sind, sowie zwei komplizierte, noch weiter verschobene Signale, die zwei und drei olefinischen Protonen entsprechen. Wir haben zunächst mit der Möglichkeit gerechnet, daß ein Thiophenderivat mit einer disubstituierten Doppelbindung, einer Vinylgruppe und einer Acetylenketongruppierung vorliegt.

<sup>6)</sup> K. Imai, J. pharmac. Soc. [Japan] 76, 405 [1956].

Um den möglichen Chromophor zu identifizieren, wird das Keton XXIII durch Grignard-Reaktion von Thienyl-(2)-acetylen mit Sorbinaldehyd und anschließender Mangandioxyd-Oxydation dargestellt. Das UV-Spektrum dieses Ketons ist jedoch erheblich kurzwelliger.

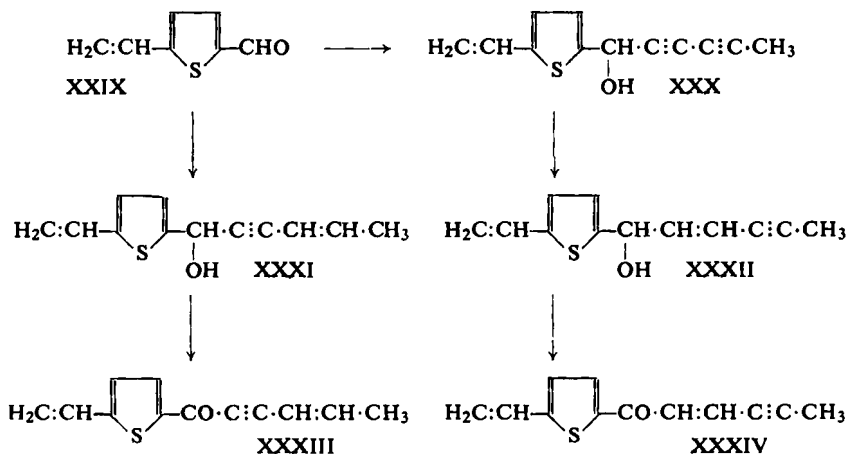


Als weitere Möglichkeit haben wir das Keton XXVIII in Betracht gezogen. Durch Umsetzung des Diinenols XXIV mit Natriumsulfid erhält man XXV, das mit Mangandioxyd den Aldehyd XXVI liefert. Umsetzung mit der Grignard-Verbindung von Vinylacetylen ergibt das Carbinol XXVII, das mit Mangandioxyd in das Keton XXVIII übergeführt wird.



Das UV-Spektrum von XXVIII ist dem des Naturstoffs bereits sehr ähnlich, jedoch sind die IR-Spektren völlig verschieden.

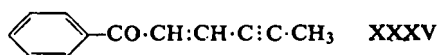
Obwohl nach dem IR-Spektrum die Struktur XXXIV wenig wahrscheinlich ist, haben wir auch dieses Keton dargestellt. Durch Vilsmeier-Reaktion mit 2-Vinyl-



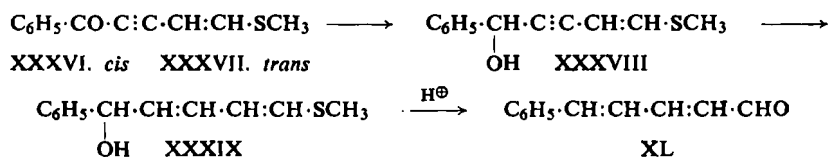
thiophen erhält man den Aldehyd XXIX, der mit der Grignard-Verbindung von Methylacetylen in das Carbinol XXX übergeführt wird. Durch Alanat-Reduktion

erhält man das Carbinol XXXII, das mit Mangandioxyd das Keton XXXIV liefert. Auch hier sind jedoch die spektralen Daten nicht mit denen des Naturstoffs vereinbar. Schließlich wird auch noch das Keton XXXIII dargestellt, obwohl mit dieser Struktur das NMR-Spektrum kaum vereinbar sein dürfte. Die Umsetzung des Aldehyds XXIX mit der Grignard-Verbindung von *trans*-Pentenin liefert ein Carbinol, das mit Mangandioxyd in das Keton XXXIII übergeführt wird. Jedoch auch diese Substanz ist mit dem Naturstoff nicht identisch.

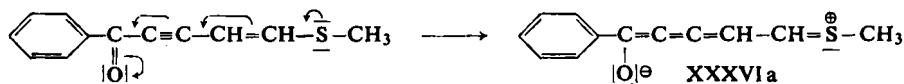
Das Strukturproblem wurde gelöst, als man eine enge Verwandtschaft des neuen Ketons mit XVI in Erwägung zog. Wenn man die  $\text{CH}_2$ -Gruppe von XVI durch eine CO-Gruppe ersetzt, so entsteht die Formel XXXVI, welche mit den spektralen Daten des Naturstoffs vereinbar ist. Gegen die Annahme einer Phenylverbindung sprach zunächst das NMR-Spektrum, da die 5 Protonen mit der stärksten chemischen Verschiebung sehr deutlich als zwei verschiedene Multipletts in Erscheinung treten. Die Messung des NMR-Spektrums von XXXV zeigt jedoch, daß durch die Verschiedenheit der *o*-ständigen Protonen und der übrigen Phenylprotonen eine derartig starke Aufspaltung zustande kommt.



Die Struktur XXXVI läßt sich durch Abbau sicherstellen. Die Alanet-Reduktion des Ketons liefert über das Carbinol XXXVIII, das auch durch Boranat-Reduktion erhältlich ist, das Dien XXXIX. Durch Hydrolyse mit verdünnter Säure wird XXXIX in Phenylpentadienal (XL) übergeführt.



Für die Konstitution der zweiten, nicht kristallisierenden Schwefelverbindung kommt die Annahme eines *cis-trans*-Isomeren in Betracht. Die Spektren der Substanzen sind einander sehr ähnlich. Durch UV-Bestrahlung läßt sich in der Tat XXXVI in die zweite Verbindung überführen. Das NMR-Spektrum von XXXVI zeigt für die beiden olefinischen Protonen eine Kopplungskonstante von 10 Hz, während im Spektrum des Isomeren die Kopplungskonstante 15 Hz beträgt. Auch die Methylgruppe zeigt eine etwas geringere chemische Verschiebung als bei XXXVI. Somit dürfte das kristalline Isomere die *cis*-Konfiguration (XXXVI) und die ölige Verbindung die *trans*-Konfiguration (XXXVII) besitzen.



Bemerkenswert ist die langwellige UV-Absorption von XXXVI und die relativ große hypsochrome Verschiebung des Maximums bei der *trans*-Verbindung. Für die Lage des UV-Maximums muß eine starke Beteiligung der Grenzform XXXVIa ver-

antwortlich gemacht werden, wodurch das kreuzkonjugierte System zu einem normalen konjugierten System wird.

Die Thioäther XVI, XXXVI und XXXVII sind offensichtlich biogenetisch eng verwandt mit dem ebenfalls in *Chrysanthemum segetum* L. vorkommenden Benzyl-diacetylen (XV) und dem Keton XXI. Ob XVI und XXXVI durch Methylmercaptan-Anlagerung an die Diene gebildet werden, muß noch durch Versuche mit markierten Verbindungen überprüft werden.

Vom Standpunkt der Pflanzensystematik dürfte die Stellung von *Chrysanthemum segetum* L., die nach ihren Inhaltsstoffen zwischen *Chrysanthemum frutescens* L. und den Arten mit Enolätherpolyinen steht, interessant sein. Die enge Verwandtschaft von *Chrysanthemum segetum* L. und *Chr. frutescens* L. erkennt man auch aus dem äußeren Habitus sowie dem Vorkommen von Hybriden zwischen diesen beiden Arten.

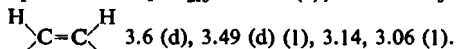
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1 und die IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff im Beckman IR 4 gemessen. Die NMR-Spektren wurden im Varian DP 60 (mit elektronischem Integrator) in Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Für die Chromatographie wurde saures  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II) oder  $\text{SiO}_2$  der gleichen Aktivität benutzt. Die Schmelzpunkte bestimmte man auf dem Leitz-Heiztischmikroskop. Die optische Rotation wurde in Äther im Zeiss LEP A 1 gemessen. Die Analysen verdanken wir der Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. FAASS.

*Isolierung der Polyine aus Chrysanthemum arcticum* L.: 620 g Wurzeln von *Chrysanthemum arcticum* L. wurden zerkleinert und mit Äther/Petroläther (1:1) dreimal extrahiert. Man verdampfte das Lösungsmittel und chromatographierte den verbleibenden Rückstand zur ersten Reinigung an 200 g  $\text{SiO}_2$ . Nach dem UV-Spektrum und der Polarität der Substanzen konnte dabei eine Auftrennung in 4 Fraktionen vorgenommen werden. Diese Fraktionen wurden jeweils mehrfach erneut chromatographiert. Dabei isolierte man schließlich 4 Verbindungen:

1. Mit Petroläther/4% Äther eluierte man eine Verbindung, die aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp.  $78^\circ$  bildete (II);  $\lambda_{\text{max}}$  317, 263, 248, 235.5  $\mu$  ( $\epsilon = 18200, 4400, 4700, 10200$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2190, 2150; Enoläther 1640, 1590/cm.  $[\alpha]_D^{20} = \pm 0^\circ$ . NMR-Spektrum:  $-\text{[CH}_2\text{]}_3-$  8.10 (6);  $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  7.93 (3);  $-\text{CH}_2\text{O}-$  6.02 (2);  $-\text{C}=$  4.88 (1);



$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (214.3) Ber. C 78.46 H 6.58 Gef. C 78.39 H 6.74

2. Mit Petroläther/6% Äther erhielt man eine krist. Verbindung, Schmp.  $83^\circ$ . Nach UV- und IR-Spektren identisch mit I<sup>2</sup>.

3. Die mit Petroläther/15% Äther erhaltenen Eluate kristallisierten ebenfalls aus Petroläther, farblose Kristalle vom Schmp.  $125-126^\circ$  (III). UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  316, 264.5, 249, 236.5, 223.5, 215.5  $\mu$  ( $\epsilon = 24950, 6800, 7080, 16000, 17700, 18400$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2190, 2150;  $-\text{OAc}$  1750, 1250; Enoläther 1640, 1590/cm.

$$[\alpha]_D^{20} = \begin{array}{cccc} 578 & 546 & 436 & 405 \\ +2.05 & +2.56 & \pm 0 & -3.59^\circ \end{array} \quad (c = 1.95)$$

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (272.3) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.75 H 5.95

4. Aus der polarsten Fraktion der Rohchromatographie erhielt man 7 mg einer Verbindung mit  $\lambda_{\max}$  318, 310, 254, 240 m $\mu$ . (*trans*-III?). Nach dem IR-Spektrum war die Substanz nicht ganz einheitlich.

*Isomerisierung von II*: 60 mg II wurden in 10 ccm Äther unter Rühren im Quarzkolben 1 Stde. mit kaltem UV-Licht bestrahlt. Man klärte mit Aktivkohle, filtrierte ab, verdampfte das Lösungsmittel und chromatographierte den Rückstand. Dabei wurden zuerst etwa 40 mg unverändertes II eluiert. Mit Petroläther/6% Äther eluierte man schließlich 16 mg I, die aus Petroläther kristallisierten und im IR-Spektrum mit I<sup>2)</sup> identisch waren.

*Hydrierung von III*: 40 mg III wurden in 20 ccm ungetrocknetem Äther mit 30 mg Palladium/Bariumsulfat bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme hydriert. Die nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Substanz wurde an SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Man eluierte 30 mg einer hydroxylhaltigen Verbindung (IV). IR-Spektrum: —OH 3400, —OAc 1750,  $\text{>C=O}$  1730/cm.

*Alkali-Behandlung und Perjodatspaltung von IV*: 30 mg IV wurden mit 60 mg Kaliumhydroxyd in 7 ccm Methanol 12 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verdampft und der Rückstand in 5 ccm Dioxan aufgenommen. Man säuerte mit 3 ccm 5-proz. Schwefelsäure an, versetzte mit 90 mg Natriumperjodat und schüttelte 2 Stdn. Es wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat, verdampfte man den Äther und chromatographierte den Neutralstoff an SiO<sub>2</sub>. Man erhielt 12 mg *Ketoaldehyd* VI. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  230 m $\mu$ .

*Reduktion von VI*: 12 mg VI wurden in 5 ccm Methanol mit Natriumborhydrid reduziert. Man säuerte an, verdünnte mit Wasser und ätherte aus. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand an SiO<sub>2</sub> chromatographiert, 6 mg VII;  $\lambda_{\max}$  230 m $\mu$ . IR-Spektrum identisch mit VII aus IX<sup>2)</sup>.

*Untersuchung der Polyine aus Chrysanthemum indicum L.*: Die Wurzeln von 12 verschiedenen Sorten von *Chrysanthemum indicum* L. wurden wie oben extrahiert und der Extrakt chromatographisch aufgetrennt. In allen Fällen konnten die Polyine I, II und III eindeutig identifiziert werden.

*Isolierung der Polyine aus Chrysanthemum segetum L.*: 27.7 kg frische Wurzeln wurden zerkleinert und dreimal mit Äther/Petroläther extrahiert. Der stark gefärbte Extrakt, im Umlaufverdampfer i. Vak. stark eingeeengt, lieferte schließlich 38 g eines dunkelgefärbten Extraktes. Zur ersten Reinigung und groben Auftrennung chromatographierte man diese Substanzmenge an 400 g SiO<sub>2</sub> (mit 4% H<sub>2</sub>O desaktiviert). Nach den UV-Spektren konnte dabei eine grobe Auftrennung in 6 Fraktionen vorgenommen werden. Diese Fraktionen wurden jeweils erneut chromatographiert. Dabei isolierte man schließlich 13 nach dem UV-Spektrum bzw. nach der Polarität voneinander verschiedene, teilweise bereits bekannte Polyine.

*Isolierung von XV und XVI aus Chr. segetum L.*: Die bei der Vorchromatographie zuerst eluierten unpolaren Fraktionen wurden zur weiteren Reinigung mehrfach an SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man 2 nach dem UV-Spektrum verschiedene Verbindungen. Die unpolarste Fraktion zeigt im IR-Spektrum eine —C $\equiv$ CH-Bande. Durch Destillation i. Hochvak. konnte eindeutig *Benzylidiacetylen* (XV) isoliert werden.

Die etwas polarere Fraktion lieferte bei der Destillation ein blaßgelbes Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 110° (Badtemp.) (XVI);  $\lambda_{\max}$  281, 274 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 18400, 18400). IR-Spektrum: —C $\equiv$ C— 2270, 2230; —CH=CH—S— 1610, 1580; Ph— 3070, 3035, 1970, 1870, 1820, 1505/cm. NMR-Spektrum: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>— Multipllett bei  $\sim$ 2.7 (5); —CH=CH—S— 3.7 (d) (1) und 2 Triplets  $\sim$ 4.6 (1); —CH<sub>2</sub>  $\sim$ 6.3 (d) (2); —S—CH<sub>3</sub> 7.7 (3).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>S (188.3) Ber. C 76.54 H 6.42 S 17.03 Gef. C 75.98 H 6.55 S 17.07



*Partielle Hydrierung von XVI und Hydrolyse von XVII:* 20 mg XVI wurden in Äther mit 50 mg Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydriert. Das Reaktionsprodukt (XVII) wurde in 1 ccm Dioxan mit 0.2 ccm 10-proz. Schwefelsäure 5 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und überführte den Eindampfrückstand in das Dinitrophenylhydrazon. Die nach chromatographischer Reinigung erhaltenen Kristalle waren identisch mit dem Dinitrophenylhydrazon von authent. 5-Phenyl-penten-(2)-al (XIX).

*Hydrierung von XVI mit Palladium auf Bariumsulfat:* 20 mg XVI wurden in Methanol mit Palladium/Bariumsulfat (5-proz.) hydriert. Es wurden 3 Mole Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt destillierte man i. Vak., farbloses Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 110° (XVIII);  $\lambda_{\max}$  267, 263, 260, 258, 254 m $\mu$ . NMR-Spektrum:  $-(CH_2)_3$  Multipl. 8.3 (6);  $-S-CH_3$  7.7 (3);  $PhCH_2-$  und  $-CH_2-S-$  Multipl.  $\sim 7.2$  (4);  $C_6H_5-$  2.8 (5).

*Isolierung von XXI und XXII aus Chrysanthemum segetum L.:* Die bei der Hauptchromatographie abgetrennte zweite Fraktion ergab nach mehrfacher Chromatographie zunächst in kleiner Menge eine Verbindung, die aus Petroläther kristallisierte, Schmp. 80° (XXI), identisch mit authent. Capillin<sup>5,6</sup>.

Anschließend eluierte man eine weitere Substanz, die nach Hochvak.-Destillation aus Petroläther kristallisierte, Schmp. 106° (XXII);  $\lambda_{\max}$  287, 273, 262.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 13\,500, 18\,200, 14\,100$ ). IR-Spektrum:  $-C \equiv C - C \equiv C - H$  3300, 2250, 2205, 2075;  $>C=O$  1665.

*Phenylpentadiin-(2.4)-on-(1) (XXII):* Aus 500 mg Lithium wurde in 200 ccm flüss. Ammoniak das Amid dargestellt. Man gab langsam 3.1 g 1.4-Dichlor-butin-(2) in 10 ccm Äther hinzu, ließ 15 Min. reagieren und setzte unter die Ammoniakoberfläche 2.6 ccm Benzaldehyd, gelöst in 8 ccm Äther, zu. Nach 30 Min. wurde mit 4 g Ammoniumchlorid zersetzt, das Ammoniak verdampft und der Rückstand mehrfach mit Äther ausgezogen. Man verdampfte das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand, Sdp.<sub>0.01</sub> 90° (Badtemp.): blaßgelbes Öl (XX). IR-Spektrum:  $-OH$  3610;  $-C \equiv CH$  3300, 2230/cm.

100 mg XX in 30 ccm Äther wurden mit 700 mg Mangandioxyd 1 Stde. gerührt. Man filtrierte und verdampfte das Lösungsmittel. Farblose Kristalle (aus Petroläther) vom Schmp. 106°. Die UV- und IR-Spektren waren identisch mit denen des Naturstoffs (XXII).

$C_{11}H_6O$  (154.2) Ber. C 85.70 H 3.93 Gef. C 85.98 H 4.21

*Isolierung von XXXVI und XXXVII aus Chrysanthemum segetum L.:* Die nächst polare Fraktion der Rohchromatographie mußte zur Auftrennung in die einzelnen Substanzen mehrfach an  $SiO_2$  rechromatographiert werden. Dabei wurde zunächst in geringer Menge eine Verbindung mit UV-Maximum bei 336 m $\mu$  isoliert, die nicht kristallin erhalten wurde (XXXVII). IR-Spektrum:  $-C \equiv C-$  2180;  $>C=O$  1655;  $CH$ -Deformationsschwing. 982,

H b)

945, 928, 850/cm. NMR-Spektrum:  $-S-CH_3$  7.69 (3);  $-C=C-S-$  a) 4.63; 4.38, b) 2.91;

H a)

2.65;  $Ph-CO$  Multipl. 1.8–2.7 (5);  $\lambda_{\max}$  336.5, 258 m $\mu$  ( $\epsilon = 20\,000, 14\,400$ ).

Schließlich konnten geringe Mengen Substanz mit wenig charakteristischem UV-Spektrum isoliert werden. Nach Rechromatographie kristallisierten die Hauptfraktionen aus Petroläther und ergaben farblose Kristalle vom Schmp. 42.5° (XXXVI);  $\lambda_{\max}$  350, 259 m $\mu$  ( $\epsilon = 13\,600, 15\,200$ ). IR-Spektrum: 2230, 2180;  $>C=O$  1650/cm.

$C_{12}H_{10}OS$  (202.3) Ber. C 71.25 H 4.96 S 15.85 Gef. C 71.28 H 4.90 S 15.26

*Isomerisierung von XXXVI:* 6 mg XXXVI wurden in 10 ccm Äther 1 Stde. mit UV-Licht bestrahlt. Nach Chromatographie erhielt man eine ölige Fraktion, deren UV- und IR-Spektren mit denen von XXXVII übereinstimmten.

**Borant-Reduktion von XXXVI:** 5 mg XXXVI wurden in Methanol mit Natriumborant bei Raumtemperatur reduziert. Das Reaktionsprodukt zeigte ein UV-Maximum bei 280 m $\mu$ . IR-Spektrum: —OH 3615, —C $\equiv$ C— 2220/cm.

**Abbau von XXXVI zu Phenylpentadienal (XL):** 5 mg XXXVI wurden in 3 ccm absol. Äther mit 20 mg Lithiumalanat 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Man zersetzte mit Ammoniumchlorid-Lösung. Der nach dem Eindampfen der Ätherphase verbliebene Rückstand wurde in 2 ccm Dioxan gelöst und mit 0.5 ccm 10-proz. Schwefelsäure 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und setzte den Eindampfdruckstand mit methanol. Dinitrophenylhydrazon-Lösung um. Das rohe Dinitrophenylhydrazon wurde durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> gereinigt. Man erhielt rote Kristalle, die mit authent. *Phenylpentadienal-dinitrophenylhydrazon* identisch waren.

**Isolierung bereits bekannter Polyine aus *Chrysanthemum segetum* L.:** Nach mehrfacher Chromatographie an SiO<sub>2</sub> konnten insgesamt 7 bereits bekannte Polyine isoliert werden. Durch Vergleich der UV- und IR-Spektren konnten in der Reihenfolge ihrer Polarität die Verbindungen X, IX, XI, XIV, VIII, XII und XIII identifiziert werden.

**1-[Thienyl-(2)]-octadien-(4.6)-in-(1)-on-(3) (XXIII):** Zu einer Grignard-Lösung, dargestellt aus 230 mg Magnesium und 890 mg Äthylbromid in 10 ccm Äther, gab man 800 mg 2-Äthynyl-thiophen in 3 ccm Äther und hielt 20 Min. am Sieden. Nach dem Abkühlen gab man langsam 785 mg *Sorbinaldehyd* in 5 ccm Äther hinzu, erwärmte 1/2 Stde. zum Sieden und zersetzte die abgekühlte Reaktionslösung mit Ammoniumchloridlösung. Man ätherte mehrfach aus, wusch den Äther mit verd. Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wurde destilliert, Sdp.<sub>0.08</sub> 130° (Badtemp.). IR-Spektrum: —OH 3610, —C $\equiv$ C— 2230, *trans*-(CH=CH)<sub>2</sub>— 1670, 995/cm.

160 mg des erhaltenen Alkohols in 20 ccm Äther wurden mit 400 mg Mangandioxyd 1 Stde. gerührt. Es wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand an SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Blaßgelbe Kristalle aus Äther/Petroläther vom Schmp. 46.5°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  322, 291, (282.5) m $\mu$  ( $\epsilon$  = 22 100, 23 500, 22 700). IR-Spektrum: —C $\equiv$ C— 2200, >C=O 1640, *trans*-(CH=CH)<sub>2</sub>— 1600, 1000/cm.

**3-[5-Methyl-thienyl-(2)]-allylalkohol (XXV):** 1.2 g XXIV in 10 ccm Methanol und 20 ccm Wasser wurden mit 15 g Natriumsulfid 1 Stde. bei 100° gehalten. Man verdünnte mit Wasser, säuerte an und zog mit Äther aus. Die Ätherlösung wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert, Sdp.<sub>0.02</sub> 130°, Ausb. 800 mg gelbes Öl (XXV). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  280, 264, 259.5, 237 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 15 150, 10 300, 7 100, 5 400). IR-Spektrum: —OH 3600, 3300; —CH=CH— 1620, 963/cm.

**3-[5-Methyl-thienyl-(2)]-acrolein (XXVI):** 700 mg XXV in 50 ccm Äther wurden mit 4 g Mangandioxyd 2 Stdn. gerührt. Man filtrierte vom Oxydationsmittel ab, wusch mit Äther und verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wurde an SiO<sub>2</sub> chromatographiert und anschließend im Kugelrohr destilliert, Sdp.<sub>0.001</sub> 105° (Badtemp.) (XXVI);  $\lambda_{\max}$  324.5, 278, 213 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 27 200, 7 200, 10 300). IR-Spektrum: —CH=CH— 1650, 960; —CHO 2820, 2730, 1700/cm.

**7-[5-Methyl-thienyl-(2)]-heptadien-(1.6)-in-(3)-on-(5) (XXVIII):** Zu einer Grignard-Lösung aus 780 mg Magnesium und 2.26 ccm Äthylbromid in 15 ccm Äther gab man bei 0° langsam 1.5 g *Vinylacetylen* in 6 ccm Äther, erwärmte langsam auf Raumtemperatur, rührte 1/2 Stde. und erwärmte schließlich noch 1/2 Stde. zum Sieden. Nach dem Abkühlen gab man 230 mg XXVI in 10 ccm Äther zu, erwärmte 1 Stde. zum Sieden und zersetzte mit Ammonium-

chloridlösung. Es wurde ausgeäthert, neutral gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  289, 233, 223  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 19\,500, 11\,000, 11\,300$ ) (XXVII). IR-Spektrum:  $-\text{OH}$  3610;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1650, 927; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  1625, 960/cm.

142 mg XXVII in 10 ccm Äther rührte man 2 Std. mit 700 mg Mangandioxyd. Es wurde abfiltriert, der Äther verdampft, der Rückstand an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert und anschließend destilliert, Sdp.<sub>0.001</sub> 125° (Badtemp.) (XXVIII);  $\lambda_{\text{max}}$  347.5, 271, 208  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 29\,000, 10\,400, 18\,600$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200,  $>\text{C}=\text{O}$  1640,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  970/cm.

5-Vinyl-thiophen-aldehyd-(2) (XXIX): 3.3 g 2-Vinyl-thiophen gab man langsam zu einer Mischung von 5.05 g Phosphoroxychlorid und 4.47 g *N*-Methyl-formanilid. Nach Beendigung der ersten heftigen Erwärmung wurde noch 20 Min. auf 70° erwärmt und nach Abkühlen mit Natriumacetatlösung zersetzt. Nach Ausäthern, Neutralwaschen und Trocknen wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der verbliebene Rückstand an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Mit Petroläther/3% Äther eluierte man 1.7 g XXIX;  $\lambda_{\text{max}}$  313  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 22\,200$ ). IR-Spektrum:  $-\text{CHO}$  2820, 2730, 1700;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1620, 965/cm.

6-[5-Vinyl-thienyl-(2)]-hexen-(4)-in-(2)-on-(6) (XXXIV): Zu einer Grignard-Lösung aus 220 mg Magnesium und 0.72 ccm Äthylbromid in 10 ccm Äther gab man 700 mg Pentadiin-(1,3) in 5 ccm Äther und hielt 20 Min. am Sieden. Nach Abkühlen wurden 965 mg XXIX in 5 ccm Äther zugefügt und 30 Min. erwärmt. Man zersetzte mit Ammoniumchloridlösung, ätherte aus, wusch neutral, trocknete mit Natriumsulfat und verdampfte das Lösungsmittel. Der Rückstand wurde mit Petroläther/7% Äther an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert, man erhielt 1 g XXX, farblose Kristalle aus Äther/Petroläther vom Schmp. 73°;  $\lambda_{\text{max}}$  281  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 16\,800$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2260;  $-\text{OH}$  3600,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1650, 960/cm.

Zu 300 mg XXX in 20 ccm Äther gab man langsam 70 mg Lithiumaluminiumhydrid und ließ 10 Min. reagieren. Man zersetzte mit verd. Schwefelsäure, ätherte aus, wusch neutral, trocknete über Natriumsulfat, verdampfte das Lösungsmittel und kristallisierte den Rückstand aus Äther/Petroläther, farblose Kristalle vom Schmp. 56–58° (XXXII). UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  277, 268, 244  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 25\,600, 26\,400, 16\,000$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240,  $-\text{OH}$  3630/cm.

300 mg XXXII wurden mit 1 g Mangandioxyd in 20 ccm Äther 1 Stde. gerührt. Es wurde abfiltriert, der Äther verdampft und der Rückstand mit Petroläther/2% Äther an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Gelbe Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 59° (XXXIV);  $\lambda_{\text{max}}$  339.5, 288  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 29\,600, 15\,200$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230;  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$  1670, 1600, 970/cm.

6-[5-Vinyl-thienyl-(2)]-hexen-(2)-in-(4)-on-(6) (XXXIII): Zu einer Grignard-Lösung aus 218 mg Magnesium und 0.72 g Äthylbromid in 10 ccm Äther gab man 700 mg *trans*-Penten-(3)-in-(1) in 5 ccm Äther und hielt 30 Min. am Sieden. Nach Abkühlen gab man 700 mg XXIX in 5 ccm Äther zu und hielt erneut 30 Min. am Sieden. Es wurde mit Ammoniumchloridlösung zersetzt, ausgeäthert, neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Mit Petroläther/7% Äther eluierte man XXXI, farblose Kristalle aus Äther/Petroläther vom Schmp. 56°;  $\lambda_{\text{max}}$  280, 236, 228  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 16\,700, 12\,500, 12\,700$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230,  $-\text{OH}$  3610/cm.

200 mg XXXI in 20 ccm Äther wurden 1/2 Stde. mit 1 g Mangandioxyd gerührt. Es wurde abfiltriert, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit Petroläther/2% Äther an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Blaßgelbe Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 76.5° (XXXIII). UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  336, 282  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 27\,700, 10\,900$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2210;  $>\text{C}=\text{O}$  1635;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  960; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  970/cm.