

Ferdinand Bohlmann und Käthe-Marie Rode

Polyacetylenverbindungen, CVIII¹⁾

Über die Inhaltsstoffe von *Artemisia pedemontana* Balb.

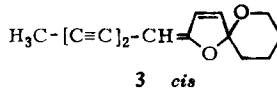
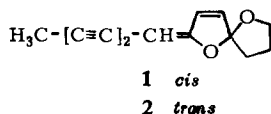
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 8. Februar 1966)

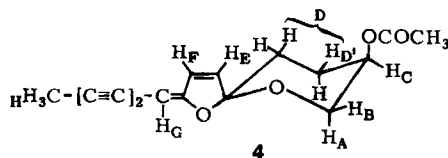
Aus *Artemisia pedemontana* Balb. werden neben bereits bekannten Enolätherspiroketalen zwei neue Ester dieses Typs isoliert. Die Strukturen und die Konfiguration des Esterrestes werden geklärt.

Enolätherspiroketale sind im Tribus *Anthemideae* weit verbreitet²⁾. Auch in der Gattung *Artemisia* findet man einige Vertreter, die diese Verbindungen enthalten. Die Extrakte aus den Wurzeln und den oberirdischen Teilen von *Artemisia pedemontana* Balb. zeigen, daß in dieser Art die Enolätherpolyine ebenfalls vorherrschen.

Nach sorgfältiger chromatographischer Trennung erhält man die bereits bekannten Verbindungen 1, 2 und 3, sowie das Acetat 4, das schon früher aus *Chrysanthemum*



arcticum L. isoliert wurde³⁾. Jedoch war damals die Konfiguration der *O*-Acetat-Gruppe ungeklärt geblieben. Das NMR-Spektrum von 4 bestätigt zunächst die Struktur und läßt gleichzeitig die Konfiguration der *O*-Acetat-Gruppierung erkennen.



H_A dd 5.87 (*J*_{AB} = 12.4, *J*_{AC} = 1.8)

H_B dm 6.12 (*J*_{AB} = 12.4)

H_C m 5.13

H_D m 7.92 (4 H)

H_E dd 3.71 (*J*_{EF} = 5.5, *J*_{EG} = 1.5)

H_F d 3.33 (*J*_{EF} = 5.5)

H_G dq 5.04 (*J*_{EG} = 1.5, *J*_{GH} = 1.2)

H_H d 8.04 (*J* = 1.2)

COCH₃ s 7.91

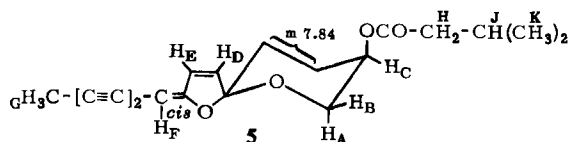
¹⁾ CVII. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 99, 2413 (1966), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Fortschr. chem. Forsch. 4, 138 (1962); F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski, K.-M. Kleine und P. Herbst, Chem. Ber. 97, 1179 (1964); F. Bohlmann, W. v. Kap-herr, L. Fanghänel und C. Arndt, ebenda 98, 1411 (1965); F. Bohlmann, L. Fanghänel, K.-M. Kleine, H. Kramer, H. Mönch und J. Schuber, ebenda 98, 2596 (1965).

³⁾ F. Bohlmann, P. Herbst und I. Dohrmann, Chem. Ber. 96, 226 (1963).

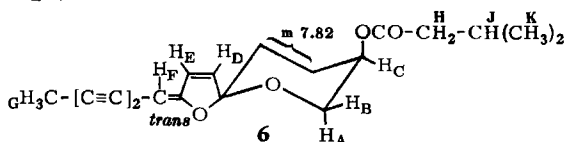
Die Protonen H_A und H_B zeigen Signale, die nur deutbar sind, wenn das benachbarte Proton H_C äquatorial angeordnet ist. Demnach steht die Estergruppe axial.

Das Signal für das Proton H_B läßt erkennen, daß hier eine „long range“-Kopplung mit H_D vorliegt, bedingt durch die günstige „W“-Konformation. Neben **4** lassen sich nach dünn-schichtchromatographischer Auftrennung der Zwischenfraktionen zwei unpolare Ester isolieren, bei denen es sich nach den UV- und IR-Spektren um *cis-trans*-Isomere eines neuen Enolätherspiroketalen handeln muß. Der kristallisierte *cis*-Ester zeigt im IR-Spektrum, daß eine unkonjugierte Estergruppe vorliegt (1744/cm). Die Elementaranalyse gibt auf $C_{19}H_{22}O_4$ stimmende Werte, so daß ein Derivat von **3** in Betracht kommt, das einen C_5 -Esterrest enthält. Nach dem NMR-Spektrum kann es sich nur um einen Isovaleriansäurerest handeln. Die übrigen Signale entsprechen weitgehend denen von **4**, so daß dem neuen Ester die Konstitution **5** zukommen muß. Die Estergruppe ist wiederum axial angeordnet.



H_A dd 5.95 ($J_{AB} = 12.5$, $J_{AC} = 1.6$)	H_F m 5.13
H_B dm 6.25 ($J_{AB} = 12.5$)	H_G d 8.03 ($J = 1$)
H_C m 5.19	H_H m 7.92
H_D dd 3.85 ($J_{DE} = 5.7$, $J_{DF} = 1.5$)	H_J m 8.40
H_E d 3.34 ($J_{DE} = 5.7$)	H_K d 9.04 ($J = 6$)

Der zweite Ester ist etwas polarer und besitzt nach dem NMR-Spektrum die Struktur **6** mit *trans*-konfigurierter Enolätherdoppelbindung (Lage des Signals für H_F sowie ABq für $H_D + H_E$).



H_A dd 5.77 ($J = 12.5 + 1.5$)	H_G d 8.01 ($J = 1$)
H_B dm 6.22 ($J = 12.5$)	H_H m 7.96
H_C m 5.12	H_J m 8.40
$H_D + H_E$ ABq 3.85	H_K d 9.02 ($J = 6.4$)
H_F m 5.46	

Die UV-Isomerisierung von **5** liefert das *trans*-Isomere, identisch mit dem natürlichen *trans*-Isomeren **6**. Das Isomerenverhältnis ist nach der Isomerisierung etwa 1:4 zugunsten der *trans*-Verbindung. Bemerkenswert ist, daß alle Ester eine axial angeordnete Estergruppe besitzen. Interessant ist ferner das Überwiegen des Fünfring-enoläthers **1** in den Wurzeln, während in den oberirdischen Teilen die Sechsring-enoläther stärker vertreten sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die optischen Drehungen wurden in Äther im Leitz LEP 1 gemessen. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Für die Dünnschichtchromatographien verwandte man SiO_2 HF 254 (E. Merck AG).

Die Analysen verdanken wir unserer Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Isolierung der Polyine aus Artemisia pedemontana Balb.: 1.6 kg frische, zerkleinerte Wurzeln wurden zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) extrahiert. Den erhaltenen Extrakt chromatographierte man an Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer). Nach mehrfacher Rechromatographie erhielt man mit Petroläther/Äther (1%) 1 g **1**, 10 mg **2** und mit 3% Ätherzusatz ein Gemisch, das nach dünn-schichtchromatographischer Trennung 10 mg **5** und 6 mg **6** ergab. Mit Petroläther/Äther (5%) eluierte man 50 mg **4**.

3.75 kg frische, zerkleinerte oberirdische Teile wurden wie oben extrahiert und der erhaltene Extrakt ebenfalls an Al_2O_3 chromatographiert. Nach mehrfacher Rechromatographie erhielt man mit Petroläther/2% Äther 60 mg **3** und 50 mg **1**. Mit Petroläther/3% Äther erhielt man 60 mg **5** und mit 5% Ätherzusatz 120 mg **4**.

cis-Enolätherspiroketal-acetat 4: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 127° ⁴⁾.

$$[\alpha]_{23}^{\lambda} = \frac{578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \text{ m}\mu}{+15.2 \quad +16.2 \quad +13.3 \quad \pm 0^\circ} \quad (c = 3.08)$$

cis-Enolätherspiroketal-isovalerat 5: Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. $87-88^\circ$.

$$[\alpha]_{23}^{\lambda} = \frac{578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \text{ m}\mu}{-35.1 \quad -37.9 \quad -26.5 \quad +9.4^\circ} \quad (c = 2.45)$$

UV: λ_{max} 317, 263.5, (249), 235.5, 223, 214.5 m μ ($\epsilon = 18850, 4100, 4300, 11100, 12000, 12600$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2245, 2150; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1744; $\text{>C}=\text{C}<$ 1637, 1588/cm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (314.4) Ber. C 72.58 H 7.05 Gef. C 72.66 H 7.28

trans-Enolätherspiroketal-isovalerat 6: Farblose Nadeln aus Petroläther, Schmp. $93-94^\circ$.

$$[\alpha]_{23}^{\lambda} = \frac{578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \text{ m}\mu}{+7.7 \quad +10.0 \quad +35.0 \quad +58.5^\circ} \quad (c = 1.71)$$

UV: λ_{max} (342), 321, 311, (269), 253, 240, (235), (230), (221), 213 m μ ($\epsilon = 11200, 21600, 21400, 4800, 3100, 8700, 8700, 8600, 10900, 12300$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2245, 2150; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1743; $\text{>C}=\text{C}<$ 1630, 1590/cm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (314.4) Ber. C 72.58 H 7.05 Gef. C 72.72 H 7.19

Isomerisierung von 5: 40 mg **5** in 30 ccm Äther wurden unter Zusatz von 2 mg Jod 1 Stde. mit UV-Licht bestrahlt (Quarzkolben, Heraeus-Quarzlampe). Der Eindampfrückstand gab nach dünn-schichtchromatographischer Trennung (dreimal Äther/Petroläther 1:4 als mobile Phase) 18% **5** und 82% **6**, das mit dem Naturstoff nach dem IR- und UV-Spektrum identisch war.

⁴⁾ In I. c.³⁾ war das isolierte **4** (Schmp. $125-126^\circ$) evtl. nicht völlig rein, da die Drehwerte abweichen. [46/66]