

Ferdinand Bohlmann und Käthe-Marie Rode

Polyacetylenverbindungen, CXXXII¹⁾

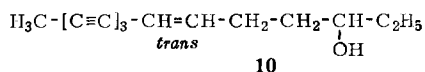
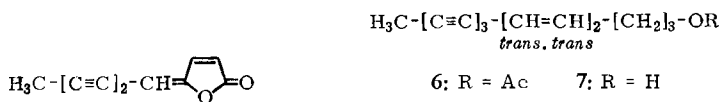
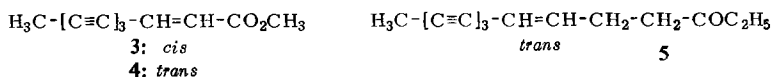
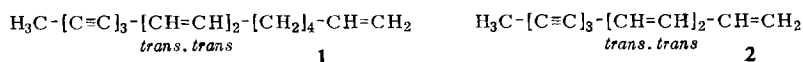
Die Inhaltsstoffe aus *Artemisia selengensis* auct.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 9. Januar 1967)

Die Wurzeln von *Artemisia selengensis* enthalten neben den für eine Gruppe von *Artemisia*-Arten charakteristischen Polyinen zwei C₁₇-Carbinole (**11**, **13**), deren Strukturen geklärt werden. Der eine der beiden Alkohole ist offenbar die biogenetische Vorstufe des weitverbreiteten „Centaur X₃“.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen von *Artemisia*-Arten haben wir die Inhaltsstoffe der Wurzeln von *Artemisia selengensis* auct. genauer untersucht. Nach mehrfacher Chromatographie und Dünnschichtchromatographie des Extraktes erhält man die bereits bekannten Verbindungen **1**—**10**²⁾:

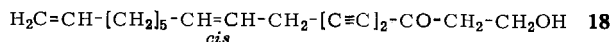


Im Anschluß an **8** und **9** eluiert man bei der Chromatographie ein Gemisch von zwei Alkoholen, die durch Dünnschichtchromatographie trennbar sind. Der etwas unpolare Alkohol zeigt das typische UV-Spektrum eines Triin-ens ($\lambda_{\text{max}} = 329, 308, 289, 272, 243, 232 \text{ m}\mu$) und im IR-Spektrum Banden für $-\text{OH}$ (3625/cm), $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (2230/cm), $\text{trans}-\text{CH}=\text{CH}-$ (960/cm) und unkonjugiertes Vinyl (3085, 1645, 920/cm). Mit Mangandioxid ist der Alkohol oxydierbar, und man erhält ein kristallisiertes Keton, dessen UV-Spektrum erkennen läßt, daß ein Triin-en-on (**12**) entstanden ist. Die Hydrierung liefert n-Heptadecanon-(8). Zusammen mit den spektralen Daten und dem NMR-Spektrum muß daher der Alkohol **11** vorliegen:

¹⁾ CXXXI. Mitteil.: F. Bohlmann und U. Niedballa, Chem. Ber. 100, 1936 (1967), vorstehend.

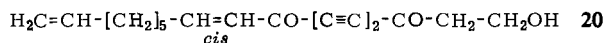
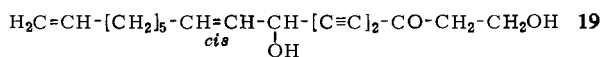
²⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Fortschr. chem. Forsch. 4, 138 (1962); F. Bohlmann, ebenda 6, 65 (1966).

Aus einer weiteren *Artemisia*-Art haben wir ein Hydroxyketon isoliert, dem folgende Struktur zukommt:



Die entsprechende 16,17-Dihydroverbindung haben wir schon früher aus *Falcaria vulgaris* Bernh. isoliert⁵⁾.

Das entsprechende Hydroxyderivat **19** dürfte ebenfalls vorliegen, die Menge dieser sehr empfindlichen Substanz reicht jedoch nicht für eine genaue Charakterisierung. Mit Mangandioxid erhält man das noch instabilere Diketon **20**, das schon beim Versuch einer Dünnschichtchromatographie zerstört wird.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung 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 mit TMS als innerem Standard im Varian HA 100, z. T. unter Benutzung des Computers C 1024, gemessen. Die Gaschromatographien wurden im Perkin-Elmer F 7 (30-proz. Carbowachssäule 20 M, 190°, Wasserstoff als Trägergas) ausgeführt. Für die Säulenchromatographien verwandte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die präparative Dünnschichtchromatographie SiO_2 HF 254 (E. Merck AG).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Artemisia selengensis auct.: 6,4 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt (30 g) zunächst grob. Die einzelnen Fraktionen wurden durch mehrfache Rechromatographie und z. T. durch Dünnschichtchromatographie weiter aufgetrennt. Als Laufmittel diente Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden. Man erhielt schließlich 300 mg **1**, 50 mg **2**, 250 mg **3**, 30 mg **4**, 150 mg **5**, 15 mg **6**, 5 mg **7**, 5 mg **8**, 2 mg **9**, 10 mg **10**, 10 mg **11** und 2 mg **13**.

trans-Heptadecadien-(1,9)-triin-(11,13,15)-ol-(8) (**11**): Farbloses Öl.

UV: λ_{max} 329,3, 307,5, 288,5, 272, 243, 232 $m\mu$ ($\epsilon = 13200, 19300, 14700, 8200, 121000, 75300$).

IR: $-\text{OH}$ 3625; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; *tr*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 960; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3085, 1645, 920/cm.

8 mg **11** rührte man in 5 ccm Äther 90 Min. mit 100 mg MnO_2 . Nach Chromatographie (Petroläther/3% Äther) erhielt man aus Petroläther gelbliche Kristalle, Schmp. 51°, Ausb. 74% **12**.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. 238.1358 Gef. 238.1356 (massenspektroskopisch, MS 9 der Firma AEI).

UV: λ_{max} 349, 325, 304, 286,5, 260,5, 250 $m\mu$ ($\epsilon = 16400, 19600, 13600, 6700, 48000, 37700$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2228, 2178, 2105; *tr*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 1588, 958; >C=O 1698; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3082, 1645, 914,5/cm.

⁵⁾ F. Bohlmann, U. Niedballa und K.-M. Rode, Chem. Ber. **99**, 3552 (1966).

1 mg **12** hydrierte man in Äther mit Pd/BaSO₄. Das Hydrierungsprodukt war gaschromatographisch identisch mit *n*-Heptadecanon-(8).

trans.trans-Heptadecatrien-(1.7.9)-triin-(11.13.15)-ol-(6) (**13**): Nicht völlig rein erhaltenes gelbliches Öl.

UV: λ_{\max} 347, 325, 304, 288, 268, 258 m μ .

IR: —OH 3620; —C \equiv C— 2230; *tr.tr*-[CH=CH]₂— 995; —CH=CH₂ 920/cm.

2 mg **13** oxydierte man 90 Min. mit 50 mg MnO₂ in Äther. Nach Chromatographie (Petroläther/3% Äther) erhielt man aus Petroläther gelbliche Kristalle, Schmp. 110°, Ausb. 1.2 mg **14**.

UV: λ_{\max} 363.5, 338.5, 316.5, 281, 269, 241.5 m μ (ϵ = 29700, 34300, 22700, 50800, 34000, 16800).

IR: —C \equiv C— 2226, 2186; *tr.tr*-[CH=CH]₂—CO— 1681, 1600, 995; —CH=CH₂ 3085, 1644, 918/cm.

1 mg **14** hydrierte man in Äther mit Pd/BaSO₄. Das Hydrierungsprodukt war gaschromatographisch identisch mit *n*-Heptadecanon-(6).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Artemisia scoparia W. et K.: Der Extrakt aus 1.30 kg Wurzeln ergab nach chromatographischer Auftrennung 600 mg *Capillen*²⁾, 30 mg *Desmethylcapillen*²⁾, 80 mg *Dehydrofalcarinon*²⁾, 3 mg **18** und ca. 10 mg **19**.

cis-Heptadecadien-(9.16)-diin-(4.6)-on-(3)-ol-(1) (**18**): Farbloses Öl.

UV: λ_{\max} 283.5, 267.5, 253, 240.5 m μ .

IR: —OH 3610; —C \equiv C— 2245, 2155; >C=O 1678; —CH=CH₂ 3080, 918/cm.

NMR: olef. H m 4.3—5.1 τ (5); =C—CH₂—C \equiv d 6.95 τ (2) (*J* = 6 Hz); —COCH₂CH₂OH t 7.30 τ (2) (*J* = 6), t 6.23 τ (2) (*J* = 6); =C—CH₂— m 7.95 τ (4); —[CH₂]₃— m 8.6 τ (6).

2 mg **18** hydrierte man in Äther mit Pd/BaSO₄. Das Hydrierungsprodukt war gaschromatographisch identisch mit *n*-Heptadecanon-(3)-ol-(1).

cis-Heptadecadien-(9.16)-diin-(4.6)-on-(3)-diol-(1.8) (**19**): Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl.

UV: λ_{\max} 283, 268, 253, 240 m μ .

IR: —OH 3600; —C \equiv C— 2240, 2150; >C=O 1675; —CH=CH₂ 920/cm.

1 mg **19** oxydierte man in 5 ccm Äther 10 Min. mit 20 mg MnO₂. Das erhaltene Keton (**20**) zeigte UV-Maxima bei 303, 285 und 268 m μ und zersetzte sich auf einer SiO₂-Platte.