Chem. Ber. 100, 1940-1943 (1967)

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 C_{17} -Carbinole (11, 13), deren Strukturen geklärt werden. Der eine der beiden Alkohole ist offenbar die biogenetische Vorstufe des weitverbreiteten "Centaur X_3 ".

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 unpolarere Alkohol zeigt das typische UV-Spektrum eines Triin-ens ($\lambda_{max}=329, 308, 289, 272, 243, 232 m\mu$) und im IR-Spektrum Banden für —OH (3625/cm), —C=C—(2230/cm), trans-CH=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:

CXXXI. Mitteil.: F. Bohlmann und U. Niedballa, Chem. Ber. 100, 1936 (1967), vorstehend.
 F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Fortschr. chem. Forsch. 4, 138 (1962); F. Bohlmann, ebenda 6, 65 (1966).

$$(J = 15 \text{ Hz})$$

$$d 4.332 \text{ m 5.9r} \qquad \text{m 4.3r} \qquad \text{H dm 5.12r} \qquad \text{H } \qquad \text{H m 8.65r} \qquad \text{H } \qquad \text{H dm 5.12r} \qquad \text{H } \qquad \text{H } \qquad \text{H m 8.65r} \qquad \text{H } \qquad \text{H } \qquad \text{H dm 5.10r} \qquad \text{H } \qquad \text{H$$

Die Signale für die olefinischen Protonen der ungesättigten Ketongruppierung in 12 fallen zusammen. Offenbar kompensieren sich hier gerade zwei Effekte, die Verschiebungen durch die Anisotropie der Carbonylgruppe und die der Triingruppierung. Interessanterweise ist die gleiche Situation beim *cis*-Ester 3 vorhanden, während beim *trans*-Ester 4 eine unterschiedliche Lage der Signale zu beobachten ist [d $3.23~\tau$ und d $3.85~\tau$ (J=15~Hz)].

Das etwas polarere Carbinol ist nach dem UV-Spektrum ein Triin-dien (λ_{max} = 347, 325, 304, 288, 268, 258 m μ) und ebenfalls mit Mangandioxid oxydierbar. Das erhaltene Keton 14 zeigt UV-Maxima, die für ein Triin-dien-on sprechen (λ_{max} = 364, 339, 317 m μ). Demnach dürfte es sich bei dem zweiten Carbinol um 13 handeln, das schon früher aus *Dahlia*-Arten isoliert worden ist³).

$$\begin{array}{c} \text{H}_{3}\text{C-}[\text{C}\equiv\text{C}]_{3}\text{-}[\text{CH=CH}]_{2}\text{-}\text{CH-}[\text{CH}_{2}]_{3}\text{-}\text{CH=CH}_{2} & \textbf{13} \\ & & \text{trans. trans} & \text{OH} \\ \\ & & \text{H}_{3}\text{C-}[\text{C}\equiv\text{C}]_{3}\text{-}[\text{CH=CH}]_{2}\text{-}\text{CO-}[\text{CH}_{2}]_{3}\text{-}\text{CH=CH}_{2} & \textbf{14} \\ \end{array}$$

11 ist wahrscheinlich die biogenetische Vorstufe bei der Bildung von 1, das wahrscheinlich auf folgendem Wege entsteht, obwohl 17 noch nicht in der Natur aufgefunden worden ist. Lediglich die entsprechende En-diin-Verbindung ist bekannt⁴⁾:

³⁾ Sir E. Jones, Chemistry in Britain 1966, 6.

⁴⁾ F. Bohlmann, H. Mönch und U. Niedballa, Chem. Ber. 99, 586 (1966).

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

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-[\text{C}\equiv\text{C}]_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$$
 18

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 CCl₄ im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl₄ 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 Al₂O₃ (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die präparative Dünnschichtchromatographie SiO₂ 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 μ (ϵ = 13 200, 19 300, 14 700, 8200, 121 000, 75 300).

IR:
$$-OH\ 3625$$
; $-C = C - 2230$; $tr-CH = CH - 960$; $-CH = CH_2\ 3085$, 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.

C₁₇H₁₈O Ber. 238.1358 Gef. 238.1356 (massenspektroskopisch, MS 9 der Firma AEI).

UV: λ_{max} 349, 325, 304, 286.5, 260.5, 250 m μ (ϵ = 16400, 19600, 13600, 6700, 48000, 37700).

IR: -C = C - 2228, 2178, 2105; tr-CH=CH- 1588, 958; C = O 1698; $-CH = CH_2$ 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 mμ.

IR: $-OH\ 3620$; -C = C - 2230; $tr.tr-[CH=CH]_2 - 995$; $-CH=CH_2\ 920/cm$.

2 mg 13 oxydierte man 90 Min. mit 50 mg MnO_2 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 ($\epsilon = 29700$, 34300, 22700, 50800, 34000, 16800).

IR: -C = C - 2226, 2186; tr.tr-[CH=CH]₂-CO- 1681, 1600, 995; $-CH=CH_2$ 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 Capillen²), 30 mg Desmethylcapillen²), 80 mg Dehydrofalcarinon²), 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 = C - 2245, 2155; $C = O\ 1678$; $-CH = CH_2\ 3080$, 918/cm.

NMR: olef. H m 4.3 – 5.1 τ (5); = $\overset{\cdot}{C}$ – CH₂ – C = d 6.95 τ (2) (J = 6 Hz); – COCH₂CH₂OH t 7.30 τ (2) (J = 6), t 6.23 τ (2) (J = 6); = $\overset{\cdot}{C}$ – 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 = C - 2240, 2150; $C = O\ 1675$; $-CH = CH_2\ 920/cm$.

1 mg 19 oxydierte man in 5 ccm Äther 10 Min. mit 20 mg MnO_2 . Das erhaltene Keton (20) zeigte UV-Maxima bei 303, 285 und 268 m μ und zersetzte sich auf einer SiO₂-Platte.

[10/67]