

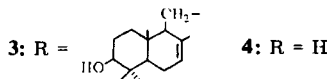
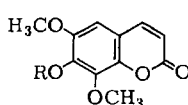
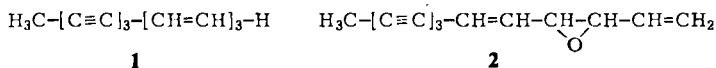
Notiz über die Isolierung von zwei neuen Sesquiterpenen aus *Artemisia molinie* Guezel¹⁾

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

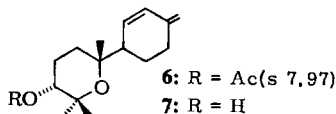
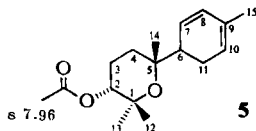
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 26. November 1974

Die Gattung *Artemisia* ist bereits relativ gut auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß diese Gattung im Hinblick auf die Inhaltsstoffe nicht sehr einheitlich ist²⁾. Die Wurzeln von *Artemisia molinie* Guezel (Fam. *Compositae*, Tribus *Anthemideae*) enthalten die Polyine 1 und 2²⁾ sowie das Cumarin 3, das wir bereits aus *A. pontica* L. isoliert haben³⁾, und Isofraxidin (4):



Die oberirdischen Teile enthalten neben Ascaridol, 3 und 4 ein sehr schwer trennbares Gemisch von zwei Acetaten. Nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie wird das weniger polare rein erhalten. Massenspektroskopisch ermittelt man die Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Charakteristisch sind die hohen Intensitäten der Fragmente $m/e = 185$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3$) und 125 ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}$), die erkennen lassen, daß sich alle O-Atome in dem einen Molekülteil befinden. Das NMR-Spektrum ähnelt bis auf den olefinischen Bereich, der dem des α -Phellandrens entspricht, dem des Bisabololoxids A. Alle Daten sind somit gut vereinbar mit der Konstitution 5:



Das zweite Acetat wurde nicht völlig frei von 5 erhalten. Alle Daten sprechen jedoch dafür, daß das Isomere 6 vorliegt. Das Signal für die Methylenprotonen überlagert das für 2-H. Nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ erkennt man jedoch klar das entsprechende Signal und somit die axiale Stellung der O-Funktion. Nach Verseifung erhält man den Alkohol 7, der jedoch ebenfalls nicht völlig vom isomeren Alkohol getrennt werden konnte.

¹⁾ Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, II. Mittel.; XLVIII. Mittel.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 108, 1902 (1975).

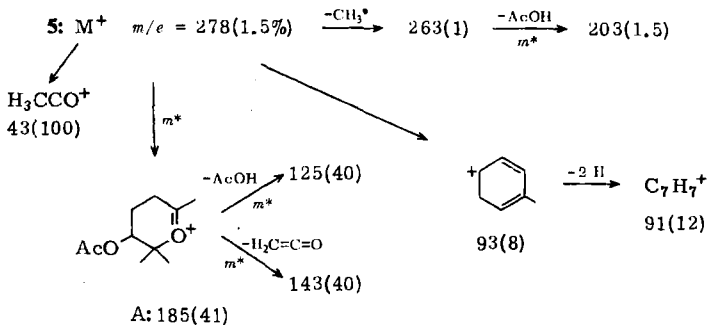
²⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und C. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London and New York 1973.

³⁾ F. Bohlmann, D. Schumann und C. Zdero, Chem. Ber. 107, 644 (1974).

NMR-Daten von 5–7 (τ -Werte, TMS als innerer Standard, CCl_4)

	2-H	7-H	8-H	10-H	12-H	13-H	14-H	15-H
5	dd 5.35	ABq	4.26	s(br) 4.63	s 8.88	s 8.81	s 8.70	dt 8.30
6	(5.33)	d(br) 4.11	dd 3.87		s 8.89	s 8.81	s 8.72	s(br) 5.33
+ 0.2 mol Eu (fod) ₃	dd 3.28	d 4.10	dd 3.86		s 8.40	s 8.16	s 8.60	s(br) 5.22
7	dd 6.63	d(br) 4.16	dd 3.86		s 8.89	s 8.87	s 8.77	s(br) 5.32

$J_{2e,3a} = 4 \text{ Hz}$; $J_{2e,3e} = 2$; $J_{10,15} = J_{11,15} = 1.5$; $J_{7,8} = 10$; $J_{8,10} = 2$.



Bei den Acetaten 5 und 6 handelt es sich um Derivate des Bisabololoxids A, das z. B. aus *Matricaria chamomilla* L. isoliert worden ist⁴⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9 (CCl_4). – NMR: Varian XL 100 (CCl_4 , TMS als innerer Standard, τ -Werte). – MS: Varian-MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV). – Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man bei Raumtemp. mit Äther/Petroläther (Sdp. 40–60°C) (= Ä/PÄ) (1:2), chromatographierte die erhaltenen Extrakte zunächst grob an SiO_2 (Akt.-St. II) und trennte anschließend die einzelnen Fraktionen weiter durch Dünnschichtchromatographie (DC). Man erhielt so aus dem Wurzelextrakt 5 mg 1, 10 mg 2, 300 mg 3 und 100 mg 4. Die oberirdischen Teile lieferten 2 g Ascaridol, 100 mg 5 (DC Ä/PÄ 1:20) und 50 mg 6 (DC Ä/PÄ 1:20) sowie 300 mg 3 und 100 mg 4.

7,8-Dehydrobisabololoxid-A-acetat (5): Farbloses Öl, Sdp. 100°C/0.1 Torr. – IR: OAc 1735, 1235; C=C 1650 cm^{-1} . – MS: M^+ $m/e = 278.187$ (1.5%) (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3$ 278.188).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-38.8} \quad \frac{578}{-40.7} \quad \frac{546}{-47.9} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-99.3^\circ} \quad (c = 4.1, \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (278.4) Ber. C 73.34 H 9.41 Gef. C 73.74 H 9.76

⁴⁾ V. Sampath, G. K. Trivedi, S. K. Paknikar und S. C. Bhattacharyya, Indian J. Chem. 1969, 100.

7,8-Dehydro- $\Delta^9(15)$ -bisabololoxid-A-acetat (6): Farbloses, nicht völlig frei von 5 erhaltenes Öl, Sdp. 100°C/0.1 Torr. – IR: 1730, 1240; C=C 1650; C=CH₂ 875 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 278.187 (1%) (ber. für C₁₇H₂₆O₃ 278.188); A 185 (35); C₈H₁₅O₂ 143 (38); C₈H₁₃O 125 (40); C₇H₉ 93 (11); C₇H₇ 91 (15); CH₃CO⁺ 43 (100).

40 mg 6 in 3 ml Methanol erwärmte man 30 min mit 1 ml 5 N KOH auf 70°C. Das Reaktionsprodukt gab nach DC (Ä/PÄ 1:3) 35 mg 7, farbloses Öl, nicht völlig frei vom isomeren Alkohol aus 5, Sdp. 100°C/0.1 Torr. – IR: OH 3600; C=CH₂ 875 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 236.178 (6%) (ber. für C₁₅H₂₄O₂ 236.178); – C₇H₉ 143 (100); 143 – H₂O 125 (52); C₇H₉ 93 (12); C₇H₇ 91 (41).

[484/74]