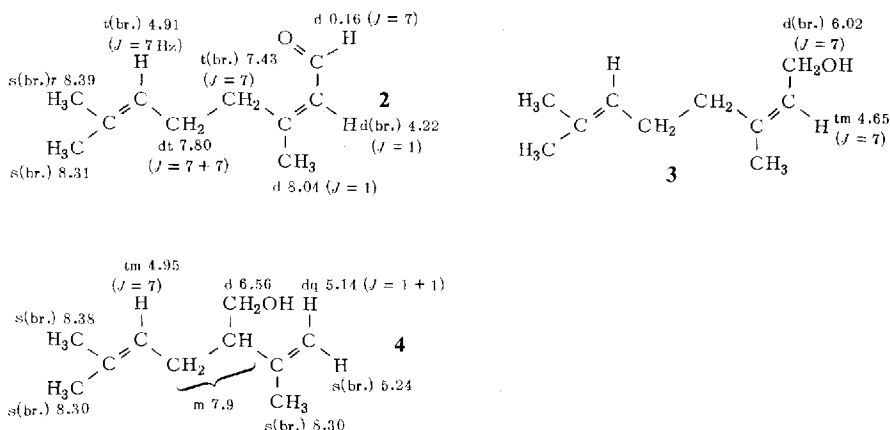
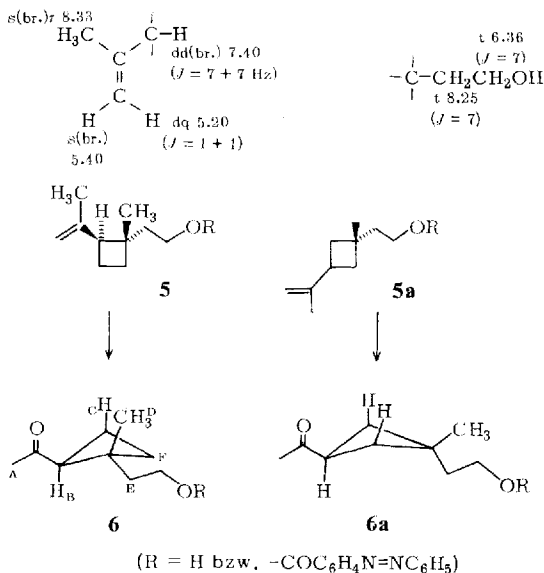


<sup>2)</sup> T. A. Geisman and M. A. Irwin, *Pure Appl. Chem.* **21**, 167 (1970); F. Bohlmann, T. Burckhardt und C. Zdero, *Naturally Occurring Acetylenes*, S. 427–435, Academic Press, New York und London 1973.

Aldehyd **2**, so daß Nerol (**3**) vorgelegen haben muß. Die beiden nicht allylischen Alkohole lassen sich jetzt dünnstschichtchromatographisch trennen. Bei dem weniger polaren Alkohol handelt es sich um Lavandulol (**4**):



Der zweite Alkohol ist offenbar noch nicht als Naturstoff isoliert worden. Massenspektroskopisch ermittelt man für den Azobenzolcarbonsäureester die Summenformel  $C_{23}H_{26}N_2O_2$ , so daß dem Alkohol die Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  zukommt. Die NMR-Daten lassen erkennen, daß folgende Gruppierungen vorliegen:



Außerdem erkennt man noch ein Methylsingulett bei  $\tau$  9.06 und ein Multipllett bei 7.9–8.4 (**4**). Durch Entkopplungsexperimente lassen sich die Zuordnungen eindeutig bestätigen.

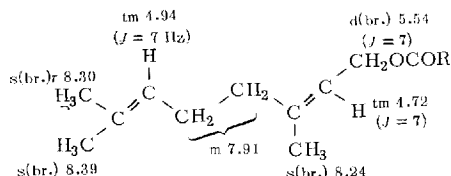
Diese Daten sind nur vereinbar mit den Strukturen **5** oder **5a**. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten haben wir den Azobenzolcarbonsäureester des Alkohols mit Osmiumtetroxid/Perjodsäure in das entsprechende Methylketon übergeführt. Das NMR-Spektrum dieses Ketons, besonders unter Zusatz von  $\text{Eu(fod)}_3$  als shift-Reagenz, zeigt klar, daß nur das Keton **6** vorliegen kann, da nur zwei Protonensignale ( $\text{H}_\text{A}$  und  $\text{H}_\text{B}$ ) zu tieferen Feldern verschoben werden, während im Spektrum von **6a** drei Protonensignale verschoben werden müßten.

NMR-Daten von **6** ( $\text{R} = \text{COC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ ) ( $\tau$ -Werte)

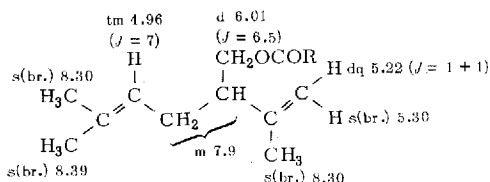
	$\text{CDCl}_3$	$+0.2 \text{ Äquiv. Eu(fod)}_3$	$\Delta$
$\text{H}_\text{A}$	s 7.92	s 5.38	2.54
$\text{H}_\text{B}$	t(br) 6.93	t(br) 4.54	2.39
$\text{H}_\text{C}$	m 7.57	m 5.24	2.33
$\text{H}_\text{D}$	s 8.87	s 7.72	1.15
$\text{H}_\text{E}$	t 7.88	t 6.52	1.36
$\text{H}_\text{F}$	t 5.53	dddd 3.38	2.15

Da der Alkohol mit *cis*-ständigem Substituenten am 4-Ring, der aus einer Rüsselkäfer-Art isoliert wurde<sup>3)</sup>, eine andere Lage des Methylsingulets aufweist, ist anzunehmen, daß hier die *trans*-Anordnung vorliegt. Wir möchten diesen Alkohol Fragranol nennen.

Nachdem die Strukturen der Alkohole geklärt waren, haben wir uns der Frage zugewandt, welche Ester vorliegen. Die Verseifung ergibt Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure und 2-Methylbuttersäure, so daß theoretisch zwölf Ester vorliegen können. Nach sorgfältiger präparativer Gaschromatographie läßt sich durch NMR-Spektroskopie zeigen<sup>4)</sup>, daß in der Tat alle Kombinationen, wenn auch in sehr unterschiedlichen Mengen, vorkommen.



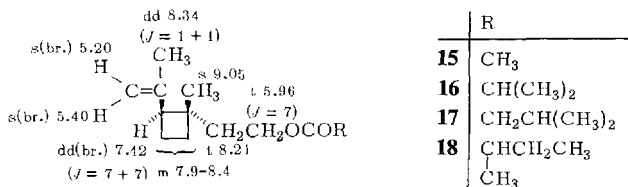
	R
<b>7</b>	$\text{CH}_3$
<b>8</b>	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
<b>9</b>	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
<b>10</b>	$\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$



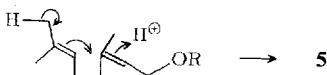
	R
<b>11</b>	$\text{CH}_3$
<b>12</b>	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
<b>13</b>	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
<b>14</b>	$\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$

<sup>3)</sup> J. H. Tumlinson, D. D. Hardee, R. C. Gueldner, A. C. Thompson, P. A. Hedin und J. P. Minyard, Science **166**, 1010 (1969); R. Zurflüh, L. L. Dunham, V. L. Spain und J. B. Sidell, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 425 (1970).

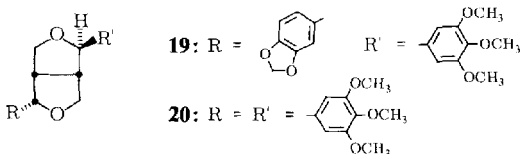
<sup>4)</sup> Die NMR-Signale für die verschiedenen Ester sind jeweils bis auf die der Esterprotonen innerhalb der Fehlergrenze identisch.



Während Ester von **3** und **4** häufig vorkommen<sup>5)</sup>, sind **5** und **15** bis **18** bisher nicht isoliert worden. **5** bildet sich in der Pflanze zweifellos nach folgendem Schema aus Nerol bzw. Geraniol:



Die stark polaren Anteile des Wurzelextraktes enthalten in großen Mengen ein Gemisch verschiedener Sesamin-ähnlicher Verbindungen, wobei den Hauptverbindungen die Strukturen **19** und **20** zukommen. Diese Derivate sind auch aus anderen *Artemisia*-Arten isoliert worden<sup>6)</sup>.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit; Herrn Dr. E. Klein, Dragoco, danken wir für eine Vergleichsprobe von Lavandulol.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> wurden mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> mit dem Varian XL 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren mit dem Varian MAT 711 aufgenommen. Für die Gaschromatographie wurde das Gerät von Hewlett-Packard (Modell 5750) mit Glassäulen (7.5% Siliconöl DC 200 auf Chromosorb W) verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) benutzte man SiO<sub>2</sub> PF 254 und Äther/Petroläther (Sdp. 40–60°C)(= Ä/PÄ)-Gemische als Laufmittel. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt, die angegebenen Siedetemperaturen sind die des Luftbades.

**Isolierung der Inhaltsstoffe:** 6 kg frisch zerkleinerte Wurzeln von *Artemisia fragrans* Willd. extrahierte man 2mal mit Ä/PÄ (1:2) und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst durch Säulenchromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt.-St. II). Mit Ä/PÄ (1:20) eluierte man eine Fraktion, die nach Destillation (Sdp. 120–130°C/12 Torr) 2.5 g eines Gemisches von **7–18** ergab,

<sup>5)</sup> R. G. Buttery, D. R. Black und M. P. Kealy, J. Chromatogr. **18**, 399 (1965); Yves-René Naves, P. Tullen und P. Ochsner, Bull. Soc. Chim. France **1969**, 588.

<sup>6)</sup> D. Schumann, unveröffentlicht.

mit 10% Ä-Zusatz 35 mg **12**), mit Ä/PÄ (1:3) eine Fraktion, die nach Destillation (Sdp. 110–120°C/12 Torr) 0.5 g **3–5** lieferte, und mit Ä ca. 10 g eines Gemisches verschiedener Sesaminderivate, von denen **19** und **20** eindeutig identifiziert werden konnten.

*Identifizierung der Alkohole:* 100 mg des Gemisches rührte man 2 h mit 2 g MnO<sub>2</sub> in 20 ml Äther. Das Reaktionsgemisch trennte man durch DC (Ä/PÄ 1:6) und erhielt 15 mg Neral (**2**), das durch NMR-Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurde, sowie das Gemisch der nicht oxidierten Alkohole. Diese trennte man durch mehrfache DC (Ä/PÄ 1:3) und erhielt 40 mg **5** und 25 mg Lavandulol (**4**) [als 3,5-Dinitrobenzoat, Schmp. 61°C (Lit. 62 bis 63°C), sowie durch NMR-Vergleich mit authentischem Material identifiziert]. NMR des Dinitrobenzoats von **4**: (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub> s (br)  $\tau$  8.28 (3), 8.33 (3);  $\tau$ m 4.87 (1) ( $J = 7$  Hz); dd 7.78 (2) ( $J = 7 + 7$ ); ROCH<sub>2</sub>CHC(CH<sub>3</sub>)= d 5.58 (2) ( $J = 7$ );  $\tau$ t 7.38 (1) ( $J = 7 + 7$ ); dd 8.19 (3) ( $J = 1 + 1$ ); dq 5.10 (1) ( $J = 1 + 1$ ); s (br) 5.15 (1); arom. H m 1.08 (3).

*Auftrennung des Estergemisches:* 5×20 mg des Estergemisches wurden gaschromatographisch in 6 Fraktionen zerlegt. Die erste Fraktion enthielt **11** (20%), die zweite **7** und **15** (2 und 15%), die dritte **12** (12%), die vierte **16** und **8** (15 und 5%), die fünfte **13**, **14** und **9** (5, 5 und 2%) und die letzte **17**, **18** und **19** (5, 5 und 2%). Die Zusammensetzung der Mischfraktionen bestimmte man NMR-spektroskopisch.

*Verseifung des Estergemisches:* 100 mg Gemisch erwärmte man in 5 ml CH<sub>3</sub>OH mit 2 ml 5 KOH 30 min auf 65°C. Die sauren Anteile ergaben gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch das Vorliegen von Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure und 2-Methylbuttersäure im Verhältnis von 2:2:1:1. Die Neutralteile wurden wie oben aufgetrennt und ergaben **3**, **4** und **5** (ca. 1:3:4).

*Fragranol* [2-(2-Isopropenyl-1-methylcyclobutyl)äthanol] (**5**, R = H): Farbloses Öl, Sdp. 120°C/12 Torr. — IR: OH 3630;  $\text{>C=CH}_2$  3090, 1650, 988 cm<sup>-1</sup>. — MS: M<sup>+</sup>  $m/e$  154.136 (ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 154.136) (1%); — CH<sub>3</sub> 139 (2); — H<sub>2</sub>O 136 (1.5); — CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 109 (35); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 69 (100).

*Azobenzolcarbonsäureester:* Orangefarbene Kristalle aus Petroläther, Schmp. 89.5°C,  $[\alpha]_D^{25} = +2.9^\circ$  ( $c = 1.4$ , CHCl<sub>3</sub>). — IR: CO<sub>2</sub>R 1730, 1280;  $\text{>C=CH}_2$  1650, 895 cm<sup>-1</sup>. — NMR: Arom. H d  $\tau$  1.86 (2) ( $J = 8$  Hz); m 2.08 (4); m 2.55 (3); H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)CH— dq 5.18 (1) ( $J = 1 + 1$ ), s (br) 5.38 (1), dd (br) 7.36 (1) ( $J = 7 + 7$ ); dd 8.31 (3) ( $J = 1 + 1$ ); H<sub>3</sub>C—C—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR s 8.95 (3), t 8.02 (2) ( $J = 7$ ), t 5.63 (2) ( $J = 7$ ). Cyclobutan-H m 7.8–8.4 (4). — MS: M<sup>+</sup>  $m/e$  362.199 (ber. für C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 362.199) (82%); — CH<sub>3</sub> 347 (1); — H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub> 294 (76); RCO<sub>2</sub>H 226 (100); RCO<sup>+</sup> 209 (88); — RCO<sub>2</sub>H 136 (62); 136 — CH<sub>3</sub> 121 (84).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (362.4) Ber. C 76.23 H 7.23 N 7.73 Gef. C 76.99 H 7.52 N 7.90

*Oxidativer Abbau von 5* (R = COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 100 mg des Azobenzolcarbonsäureesters in 5 ml Dioxan erwärmte man 15 min mit 150 mg NaJO<sub>4</sub> in 1 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Zusatz von 10 mg Osmiumtetroxid in 1 ml CH<sub>3</sub>OH auf 60°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Ä/PÄ: orangefarbene Kristalle, Schmp. 81°C.

IR: CO<sub>2</sub>R 1735; CO 1715 cm<sup>-1</sup>. — MS: M<sup>+</sup>  $m/e$  364.178 (ber. für C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 364.179) (45%); — H<sub>2</sub>C=CHCOCH<sub>3</sub> 294 (3); RCO<sup>+</sup> 209 (31); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 77 (100).

*Fragranol-acetat* (**15**): Farbloses Öl, Sdp. 120°C/12 Torr. — IR: OAc 1750; — CH<sub>2</sub> 3090, 1655, 900 cm<sup>-1</sup>. — MS: M<sup>+</sup>  $m/e$  196.146 (ber. für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 196.146) (27%); — H<sub>2</sub>C=C=O 154 (21); — AcOH 136 (100); 136 — CH<sub>3</sub> 121 (81).

*Fragranol-isobutytrat* (**16**): Farbloses Öl, Sdp. 120–130°C/12 Torr. — IR: CO<sub>2</sub>R 1740; =CH<sub>2</sub> 3090, 1650, 897 cm<sup>-1</sup>. — MS: M<sup>+</sup> *m/e* 224.177 (ber. für C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 224.178) (22%); — >C=C=O 154 (19); — RCO<sub>2</sub>H 136 (100); 136 — CH<sub>3</sub> 121 (84).

*Fragranol-isovalerat und -(2-methylbutytrat)* (**17** und **18**): Nicht getrenntes Gemisch, Sdp. 130°C/12 Torr. — IR: CO<sub>2</sub>R 1740; =CH<sub>2</sub> 3090, 1650, 900 cm<sup>-1</sup>. — MS: M<sup>+</sup> *m/e* 238.193 (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 238.193) (15%); — RCO 155 (14%); — R—C=C=O 154 (20%); — RCO<sub>2</sub>H 136 (100); 136 — CH<sub>3</sub> 121 (90).

R'

[211/73]