

ФИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ TANACETUM  
 MURIOPHYLLUM WILLD.

II. О СТРОЕНИИ ТАНАМИРИНА

В. А. МНАЦАКАНЯН и Л. В. РЕВАЗОВА

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 IV 1973

На основании данных ИК, ЯМР и масс-спектропии для сесквитерпенового лактона танамирина, выделенного из *Tanacetum muriophyllum* Willd., предлагаются четыре вероятные гваянолидные структуры.

Рис. 2, библи. ссылок 5.

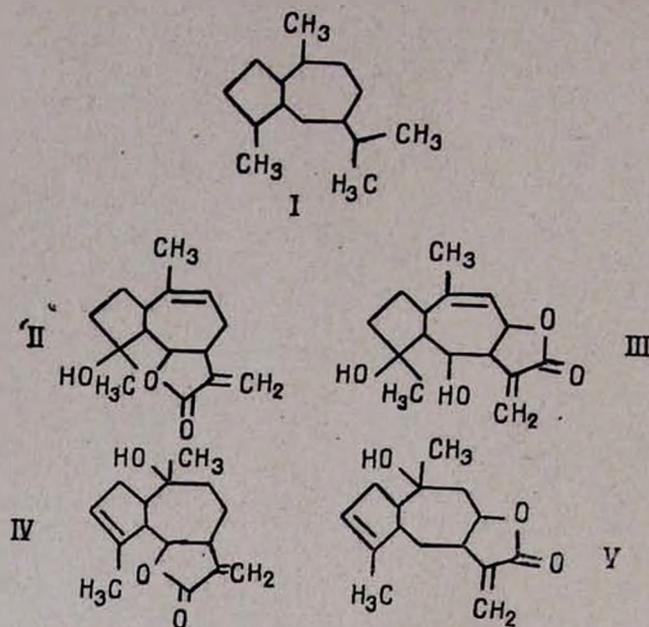
Ранее нами сообщалось [1] о выделении из *Tanacetum muriophyllum* Willd., наряду с лактоном гермакранового ряда—тамирином, другого кристаллического сесквитерпенового лактона с т. пл. 99—101°. Дальнейшее изучение физико-химических характеристик этого лактона позволило определить его как новое вещество и приписать ему название танамирин. Танамирин имеет молекулярную формулу  $C_{15}H_{20}O_4$  и, по данным ИК спектра, является диоксилактоном: 3250, 3420—3480, 3590  $см^{-1}$  (2 OH) (рис. 1). Наличие двух спиртовых гидроксильных групп подтверждается также масс-спектрами танамирина и его ацетата. Фрагменты с  $m/e$  246 и 228 в спектре танамирина соответствуют отщеплению одной и двух молекул воды от молекулярного иона ( $M^+$ ,  $m/e$  264), фрагменты с  $m/e$  288, 246 и 228 в спектре ацетата—отщеплению воды и уксусной кислоты. При ацетилировании танамирина образуется моноацетат ( $M^+$ ,  $m/e$  360), в ИК спектре которого наблюдается полоса гидроксильной группы при 3550  $см^{-1}$ . Это указывает на трет-спиртовый характер одного из гидроксильных групп. Полоса поглощения  $\gamma$ -лактонного карбонильного танамирина смещена в длинноволновую область и находится при 1740  $см^{-1}$ , что при наличии полосы при 1670  $см^{-1}$  говорит об  $\alpha,\beta$ -ненасыщенности системы.

Эти выводы хорошо согласуются с картиной ЯМР спектров танамирина и его ацетата (рис. 2). В спектре танамирина имеется два однопротонных квартета при 6,3 ( $J_1=4$ ,  $J_2=0,8$  гц) и 6,14 м. д. ( $J_1=4$ ,  $J_2=0,8$  гц), отвечающих сигналам экзоциклической метиленовой группы, конъюгированной с лактонным карбонилем. В спектре ацетата сигналы

эти становятся дуплетами, причем сигнал одного из протонов метилена смещен в более сильное поле на 0,56 м. д. и обнаруживается при 5,58 м. д. Это указывает на то, что ацетилируемый гидроксил танамирина находится при  $\beta$ -углеродном атоме по отношению к углероду лактонной системы, связанному с экзоциклическим метиленом. В спектрах танамирина и ацетата при 1,97 м. д. наблюдается трехпротонный синглет, соответствующий по положению протонам винилметильной группы. Сигнал этот вследствие дальнего спин-спинового взаимодействия с  $\beta$ -олефиновым протоном укорочен и уширен. Последний выявляется в спектре танамирина в виде однопротонного уширенного сигнала при 5,59 м. д., сливающегося в спектре ацетата с сигналом протона экзоциклического метилена. Отсутствие четкого расщепления этого сигнала в спектре танамирина и его уширенный характер указывают на наличие аллильного взаимодействия с протонами метильной группы и вицинального взаимодействия с протонами алициклической метиленовой или метиновой групп, подобно тому, как это имеет место в глобигине [2], дезацетилгайлардине [3],  $\Delta^3$ -карене и  $\alpha$ -пинене [4]. В спектре танамирина отсутствует сигнал ангулярной метильной группы, но наблюдается четкий трехпротонный синглет при 1,41 м. д., который может соответствовать лишь третичной метильной группе, находящейся в геминальном положении к электроноакцепторному атому. Таким атомом в танамирине может быть лишь кислород неацетилируемого гидроксила, иначе говоря, ЯМР спектр танамирина подтверждает наличие в нем третичного спиртового гидроксила.

Отсутствие в спектре танамирина сигналов других олефиновых протонов позволяет с полным основанием относить танамирин к бициклическим сесквитерпеновым лактонам, а т. к. из бициклических сесквитерпеноидов только у гваянолидов отсутствует ангулярный метил, то естественно предположить принадлежность танамирина к ряду гваяна I. Этот вывод находится в согласии с биогенетическими представлениями, а также с тем, что представители трибы Anthemideae, к которой относится и род *Tanacetum*, продуцируют лишь лактоны типа гермакрана, селинана и гваяна [5]. Резюмируя вышеизложенное, для танамирина можно предложить четыре вероятные структуры II, III, IV, V.

Отсутствие необходимого количества лактона для его химических превращений и недостаточная четкость сигналов протонов геминальных к вторичноспиртовому гидроксилу ( $5,2 \pm 0,1$  м. д. в спектре ацетата) и лактонному кислороду препятствовали дальнейшему уточнению структуры танамирина.



### Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках с окисью алюминия IV степени активности в системе хлороформ—этанол (30:1), проявитель—1% раствор перманганата калия в 1% серной кислоте. ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 в хлороформном растворе, ЯМР спектры—на спектрометре Varian 60A в растворе  $\text{CDCl}_3$ , масс-спектры—на спектрометре MX 1303.

*Танамирин* получили по [1] из надземной части *Tapacetum pugio-phyllum* Willd., собранного в районе Хосровского заповедника Араратского района Армянской ССР в июне 1970 года, с выходом 0,013% от веса сухого растения. Танамирин, т. пл. 99—101° (из эфира),  $R_f$  0,28 (ТСХ),  $[\alpha]_D^{20}$  69±2° (с 1,22; этанол). Найдено %: С 67,83; Н 7,95.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . Вычислено %: С 68,16; Н 7,63. М 264,3. В масс-спектре танамирин имеют пики с  $m/e$  264 ( $M^+$  28%), 246 (100%), 228 (64%), 213 (17%), 188 (76%), 178 (75%), 166 (42%), 160 (41%), 133 (64%), 123 (42%), 121 (88%), 107 (41%).

*Ацетат танамиринина*. 0,125 г танамиринина растворили в 5 мл пиридина, добавили 5 мл уксусного ангидрида и оставили при комнатной температуре на сутки, затем разбавили 10 мл воды. Выпавший кристаллический осадок отфильтровали, фильтрат разбавили 10 мл 20% соляной кислоты и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промыли 20 мл воды, высушили сульфатом натрия, эфир отогнали. Остаток смешали с осадком на фильтре и перекристаллизовали из бензола. Получили 95 мг (65, 5%) кристаллов с т. пл. 181—183°,  $R_f$  0,71. В масс-спектре ацетата обнаружены пики с  $m/e$  306 ( $M^+$ , 17%), 288 (46%), 246 (91%), 228

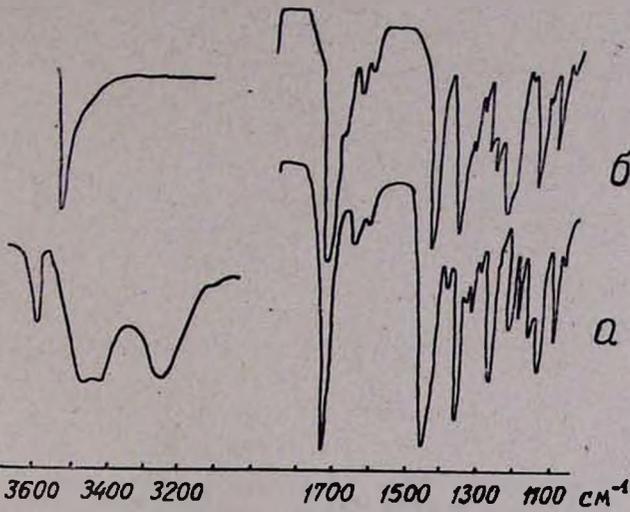


Рис. 1. ИК спектры: а — танамирина; б — ацетата танамирина.

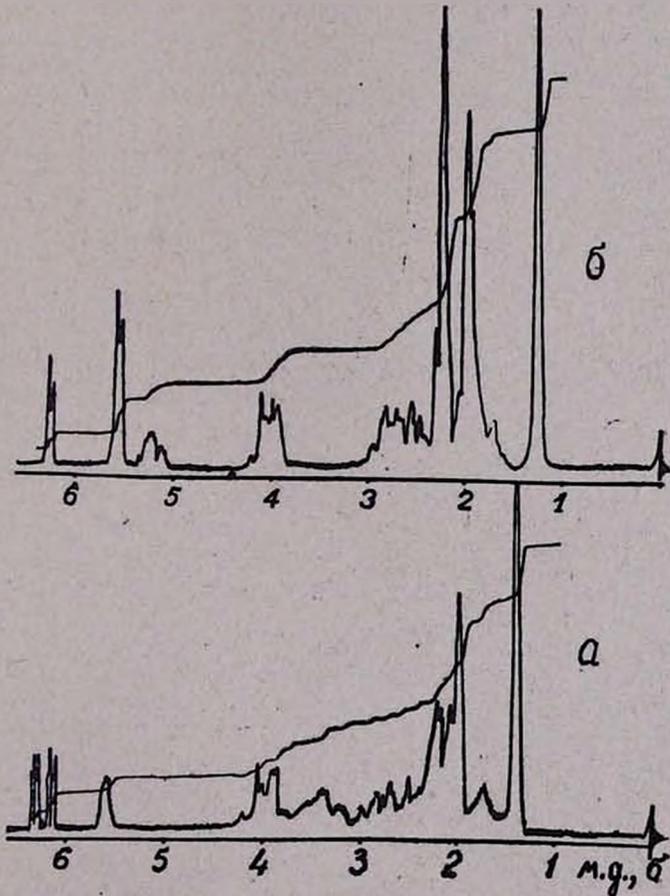


Рис. 2. ЯМР спектры: а — танамирина; б — ацетата танамирина.

(100 %), 213 (26%), 188 (35%), 165 (29%), 133 (27%), 121 (23%), 123 (30%), 107 (37%), 93 (36%), 81 (46%).  $C_{15}H_{20}O_5$ . Вычислено M 306,36.

Авторы выражают благодарность Р. С. Авоян, К. С. Лусараряну, Р. Т. Григоряну за снятие ИК, ЯМР и масс-спектров.

## TANACETUM MYRIOPHYLLUM WILLD. ՌՈՒՅՍԻ ՖԻՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԸ

### II. ՏԱՆԱՄԻՐԻՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՄԱՍԻՆ

#### Վ. Հ. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ և Լ. Վ. ՌԵՎԱԶՈՎԱ

Տարկավան՝ *Tanacetum myriophyllum* Willd (= *T. argyrophyllum* (C. Koch.) Trvel., = *Pyrethrum myriophyllum* auct. non c. A. Meg) բույսից անջատված է սեսկվիտերպենային լակտոն տանամիրինը՝  $C_{15}H_{20}O_4$  մոլեկուլային բանաձևով, 99—101° հ. կ.,  $[\alpha]_D^{20}$  69 ± 2° (с 1,22, էթանոլ), ացետիլային ածանցյալի հ. կ. 181—183°, ԻԿ, ՄՄՌ, մասս-սպեկտրների տվյալների հիման վրա և կինսագենետիկական պատկերացումներից ելնելով տանամիրինի համար առաջարկվում են չորս հավանական գվալանտիդային կառուցվածք:

## PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF TANACETUM MYRIOPHYLLUM WILLED

### II. THE STRUCTURE OF TANAMIRIN

#### V. H. MNATSAKIAN, L. V. REVAZOVA

A sesquiterpene lactone tanamirine of molecular formula  $C_{15}H_{20}O_4$  m. p. 99—101°,  $[\alpha]_D^{20}$  69 ± 2°, (с 1.22; ethanol), has been isolated from *tanacetum myriophyllum* Willd. On the basis of IR, NMR and mass-spectra and biogenetic considerations, four probable quatanolidic structures are proposed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мнацаканян, Л. В. Ревазова, Арм. хим. ж., 26, 914 (1973).
2. V. Prochazka, Z. Cekan, R. B. Bates, Coll., 28, 1202 (1963).
3. S. M. Kupchan, J. M. Cassidy, J. E. Kelsey, M. K. Schnols, D. H. Smith, A. L. Burlingame, J. Am. Chem. Soc., 88, 5292 (1966).
4. N. S. Bhacca, L. F. Johnson, J. N. Schoolery, High resolution NMR spectra catalog, vol. 1, 272 (1962), Varian Associated, National Press, New York.
5. V. Herout, *Planta med.*, 14, 97 (1966).