

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 152¹⁾

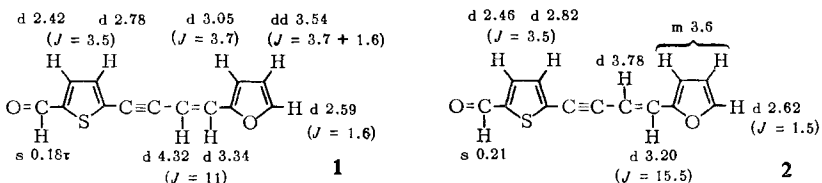
Die Acetylenverbindungen aus *Santolina chamaecyparissus* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 20. Dezember 1967)

Eine nochmalige Untersuchung der Wurzeln von *Santolina chamaecyparissus* L. zeigt, daß neben dem Hauptinhaltsstoff **15** auch die wahrscheinlichen Vorstufen zu finden sind.

Vor einiger Zeit haben wir im Frühjahr geerntete Wurzeln von *Santolina chamaecyparissus* L. untersucht²⁾ und neben dem Hauptinhaltsstoff **15** nur das entsprechende Acetat **11** isoliert. Wir haben vermutet, daß **15** biogenetisch aus **7** über **9** gebildet wird, was durch das Verfütterungsergebnis mit **3** weitgehend wahrscheinlich gemacht wurde³⁾. Trotzdem war es interessant, nach weiteren Zwischenprodukten zu suchen. Wir haben daher eine etwas größere Wurzelmenge von im Herbst gesammelten Pflanzen untersucht. Die chromatographische Auftrennung des Extraktes läßt erkennen, daß wiederum **15** der Hauptinhaltsstoff ist. Daneben isoliert man jedoch in kleinen Mengen sechs weitere Acetylenverbindungen, die z. T. sehr schwer trennbar sind. Durch Dünnschichtchromatographie läßt sich die Acetat-Fraktion in vier Substanzen auftrennen. Die beiden polarsten Substanzen sind nicht vollständig trennbar. Die IR-Spektren zeigen sofort, daß es sich um Aldehyde handeln muß. Das relativ langwellige breite UV-Maximum bei 370 m μ läßt vermuten, daß es sich möglicherweise um die *cis-trans*-isomeren Aldehyde **1** und **2** handelt. Die NMR-Spektren und auch das Massenspektrum bestätigen diese Annahme:



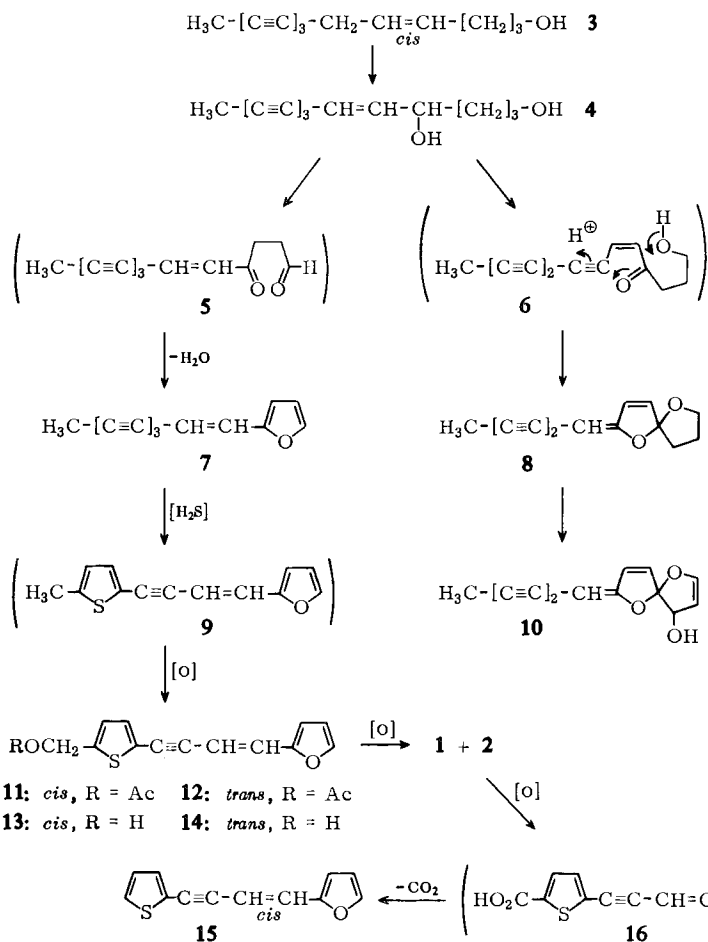
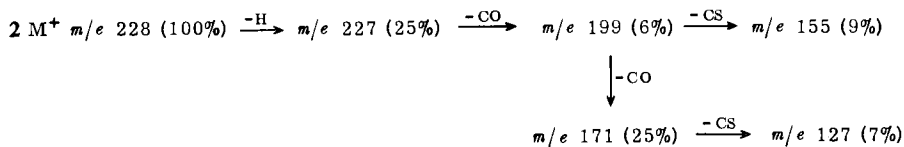
Bedingt durch die *cis*-konfigurierte Doppelbindung gerät das eine β -Furanproton in den Deshielding-Bereich der Dreifachbindung, während beim *trans*-Isomeren das eine olefinische Proton in den Deshielding-Bereich des Furanringes gelangt.

¹⁾ 151. Mitteil.: F. Bohlmann, M. Wotschokowsky, J. Laser, C. Zdero und K.-D. Bach, Chem. Ber. 101, 2056 (1968), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann und C. Arndt, Chem. Ber. 99, 135 (1966).

³⁾ F. Bohlmann, W. Lucas, J. Laser und H. Bonnet, Chem. Ber. 101, 1176 (1968).

Das Massenspektrum von **2** ergibt bei Hochauflösung zunächst einmal die erwartete Summenformel $C_{13}H_3O_2S$ sowie als Hauptfragmente im wesentlichen die durch Abspaltung von CO bzw. CS sich ergebenden.



Bei den beiden etwas unpolareneren Verbindungen handelt es sich um das bereits bekannte *cis*-Acetat **11**²⁾ sowie um das *trans*-Isomere **12**. Nach vorsichtiger Verseifung lassen sich die erhaltenen Alkohole mit MnO_2 in die Aldehyde **1** und **2** überführen.

Aus den mit Äther/Petroläther (1:1) erhaltenen Fraktionen isoliert man den Spiroketalenolätheralkohol **10** sowie einen weiteren, schwer zu reinigenden Alkohol, dem nach NMR- und Massenspektrum die Struktur **13** zukommt. Dieser Alkohol ist schon früher isoliert worden⁴⁾.

Die Wurzeln von *Santolina chamaecyparissus* L. enthalten demnach offenbar besonders im Herbst mehrere biogenetisch interessante Zwischenprodukte des Biogeneseweges zum Hauptinhaltsstoff **15**, so daß der früher diskutierte Biogeneseweg²⁾ weitgehend gesichert sein dürfte.

Die Bildung von **7**⁵⁾ und von **15**³⁾ aus **3** ist bereits durch Fütterungsversuche gesichert.


Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen 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 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard gemessen. Die Massenspektren nahm man im MS 9 der Firma AEI auf.

Isolierung der Acetylenverbindungen aus den Wurzeln von Santolina chamaecyparissus L.: 950 g von im Herbst dieses Jahres gesammelten Wurzeln wurden zerkleinert und zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) extrahiert. Den Extrakt chromatographierte man an Al₂O₃ (Akt.-St. II). Mit Petroläther/1% Äther eluierte man 700 mg **15**²⁾ und mit 5–10% Ätherzusatz ein Gemisch von **11**, **12**, **1** und **2**. Nach zweimaliger Dünnschichtchromatographie (SiO₂ HF 254, Äther/Petroläther 1:10) erhielt man in der Reihenfolge ihrer Polarität 3 mg **12**, 15 mg **11**²⁾, 4,5 mg **2** und 1,5 mg **1**. Äther/Petroläther (1:1) eluierte 25 mg **10** und 12 mg **13**⁴⁾.


2-[4-(5-Formyl-thienyl-(2))-butin-(3)-en-(1c)-yl]-furan (1): Gelbgefärbte Kristalle aus Petroläther, Schmp. 75–76°. UV: λ_{\max} 373, 302, 282 m μ ($\epsilon = 19500, 12100, 12600$).

IR: —CHO 2750, 1685;  1486/cm.

Der gleiche Aldehyd wurde aus **11** durch Verseifung mit methanolischer KOH bei 50° und anschließender Oxydation mit MnO₂ erhalten.

2-[4-(5-Formyl-thienyl-(2))-butin-(3)-en-(1t)-yl]-furan (2): Gelbgefärbte Kristalle aus Petroläther, Schmp. 80–81°. UV: λ_{\max} (391), 370,5, 302, 280 m μ ($\epsilon = 27100, 32300, 13100, 12810$). IR: —CHO 2750, 1687;  1487; *trans*-CH=CH— 950/cm.

C₁₃H₈O₂S Ber. 228.024 Gef. 228.024

2-[4-(5-Acetoxymethyl-thienyl-(2))-butin-(3)-en-(1t)-yl]-furan (12): Gelbliches, nicht völlig rein erhaltenes Öl. UV: λ_{\max} 362, 340, 262 m μ . IR: —OAc 1745, 1260;  1490; *trans*-CH=CH— 950/cm.

3 mg **12** in 1 ccm Methanol verseifte man mit 0,5 ccm 1 *n* KOH durch 5 Min. Erwärmen auf 50°. Den erhaltenen Alkohol **14** oxydierte man in 3 ccm Äther mit 50 mg MnO₂ 30 Min. bei 20°. Nach Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1:10) erhielt man 1,5 mg **2**, identisch mit natürlichem Material.

⁴⁾ R. E. Atkinson, R. F. Curtis und G. T. Phillips, Chem. and Ind. 1964, 2101.

⁵⁾ F. Bohlmann, R. Jente, W. Lucas, J. Laser und H. Schulz, Chem. Ber. 100, 3183 (1967).