

Polyacetylenverbindungen, 214¹⁾

Über die Inhaltsstoffe von *Santolina rosmarinifolia* L.

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 13. November 1972

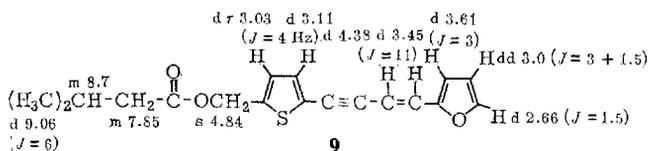
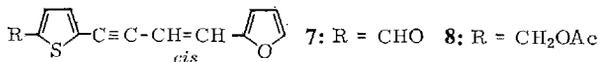
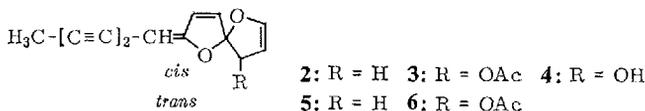
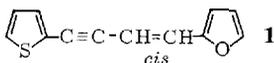
Aus *Santolina rosmarinifolia* L. werden vier neue Acetylenverbindungen (**9**, **12**–**14**) isoliert und in ihrer Struktur durch ihre spektroskopischen Daten geklärt.

Polyacetylenic Compounds, 214¹⁾

On the Constituents of *Santolina rosmarinifolia* L.

From *Santolina rosmarinifolia* L. four new acetylenic compounds (**9**, **12**–**14**) are isolated, their structures being elucidated by their spectroscopical data.

Vor einiger Zeit haben wir die Inhaltsstoffe einiger *Santolina*-Arten untersucht²⁾. *Santolina rosmarinifolia* L. war jedoch noch nicht näher untersucht worden. Die Wurzeln enthalten wiederum als Hauptinhaltsstoff **1** sowie die Spiroketalenoläther **2**–**4**. Außerdem isoliert man die Furane **7** und **8** sowie einen weiteren Ester, dem aufgrund der spektroskopischen Daten nur die Struktur **9** zukommen kann:



¹⁾ 213. Mitteil.: F. Bohlmann und W. Skuballa, Chem. Ber. **106**, 497 (1973).

²⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und H. Schönowsky, Chem. Ber. **95**, 1733 (1962); F. Bohlmann und C. Arndt, ebenda **99**, 135 (1966).

Auffällig ist, daß *Santolina rosmarinifolia* L. relativ reich an Spiroketalenoläthern ist und daß nur wenig **3** und sehr viel mehr **6** isoliert wurde. Dafür findet man jedoch in sehr großer Menge das *cis*-Carbinol **4**.

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

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman-DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9 und die Massenspektren im Varian MAT 711 bzw. CH 7 (Direkteinlaß) aufgenommen. Die Drehwerte bestimmte man im Perkin-Elmer-Polarimeter in CHCl₃. Die Analysen (C,H,N-Analyser von Hewlett-Packard) verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Isolierung der Inhaltsstoffe: 600 g frische zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (Sdp. 40–60°) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt zunächst grob an Al₂O₃ (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Petroläther eluierte man 1 g **1**, mit 5% Ätherzusatz 35 mg **2** und mit 10% Ätherzusatz 35 mg **8**, 3 mg **7** sowie 3 mg **9**; das Gemisch von **7**–**9** trennte man durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO₂ PF 254, Äther/Petroläther 1 : 3 als Laufmittel). Mit Äther/Petroläther (1 : 5) eluierte man 170 mg **3** und mit Äther 200 mg **4**.

12.4 kg oberirdische, frisch zerkleinerte Teile extrahierte man wie oben und chromatographierte den erhaltenen Extrakt (s. o.) zunächst grob. Mit Petroläther eluierte man 3 g eines Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff-Gemisches sowie 30 mg **1** und 3 mg **10**, die nach Rechromatographie und DC (Äther/Petroläther 1 : 20) getrennt werden konnten. Mit 5% Ätherzusatz erhielt man 400 mg **2** und 100 mg **5**. Mit 10% Ätherzusatz erhielt man ein Gemisch von 20 mg **11**, 250 mg **14** und 20 mg **3**, das durch DC (Äther/Petroläther 1 : 6) getrennt wurde. Mit Äther/Petroläther (1 : 4) eluierte man zunächst 20 mg **12** und 50 mg **13** sowie 750 mg **6**. Die Trennung von **12** und **13** gelang durch DC (Äther/Petroläther 1 : 3). Die Äthereluate enthielten schließlich 3.5 g **4**.

1-(2-Furyl)-4-[5-(isovaleryloxymethyl)-2-thienyl]-1-buten-3-in (9): Farbloses Öl. — IR: C=C 2210; CO₂R 1740 cm⁻¹. — UV: λ_{max} = (363), 344 nm. — MS: M⁺ *m/e* 314.097 (55%) (ber. für C₁₈H₁₈O₃S 314.098); — OCOR 213.036 (ber. für C₁₃H₉OS 213.037) (100); 213 — CHO 184 (23); (CH₃)₂CHCH₂CO[⊕] 85 (8); 85 — CO 57 (31).

(Z)-5-(2,4-Hexadiinyliden)-2,5-dihydrofuran-2-spiro-2'-(3'-isovaleryloxy-2',3'-dihydrofuran) (12): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 74.5°. — UV: λ_{max} = (337), 318, (306), 240.5, 232, 206 nm (ε = 14000, 23400, 21800, 12400, 13000, 19000). — IR: C=C 2150; CO₂R 1740 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 298 (42%); — CO 270 (7); — CHO 269 (7); — C₃H₆ 256 (31); — C₄H₈ 242 (95); — O=C=CHR 214 (51); — COR 213 (50); — OCOR 197 (46); 256 — CHO 227 (13); 197 — CO 169 (20); 213 — CO 185 (83); 169 — CH₂O 139 (49); 169 — C₂H₂ 143 (47); 143 — CH₃ 128 (49); 143 — CO 115 (88); (CH₃)₂CHCO[⊕] 85 (100).

$$[\alpha]_{24}^{20} = \frac{\begin{array}{cccc} 589 & 578 & 546 & 436 \text{ nm} \\ -896 & -946 & -1130 & -2620^{\circ} \end{array}}{\quad} \quad (c = 0.57)$$

C₁₈H₁₈O₄ (298.3) Ber. C 72.99 H 5.44 Gef. C 73.17 H 5.43

(E)-5-(2,4-Hexadiinyliden)-2,5-dihydrofuran-2-spiro-2'-(3'-senecionioxy-2',3'-dihydrofuran) (14): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 85°. — UV: λ_{max} = 314, 212 nm

($\epsilon = 20700, 33000$). -- IR: C=C 2150; C=C-CO₂R 1730, 1655; C=C-OR 1645, 1635, 1585 cm⁻¹.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+136 \quad +143 \quad +170 \quad +395^{\circ}} \quad (c = 1.14)$$

C₁₈H₁₆O₄ (296.3) Ber. C 72.99 H 5.44 Gef. C 72.91 H 5.46

(*Z*)-5-(2,4-Hexadiinyliden)-2,5-dihydrofuran-2-spiro-2'-(3'-senecionylloxy-2',3'-dihydrofuran) (**13**): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 113°. -- UV: $\lambda_{\text{max}} = (338), 319, (308), 210.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13900, 23300, 21700, 31900$). -- IR: C=C 2145; C=C-CO₂R 1725, 1650; C=C-OR 1630, 1580 cm⁻¹.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-1165 \quad -1232 \quad -1575 \quad -3480^{\circ}} \quad (c = 0.49)$$

C₁₈H₁₆O₄ (296.3) Ber. C 72.99 H 5.44 Gef. C 72.73 H 5.99

[413/72]