

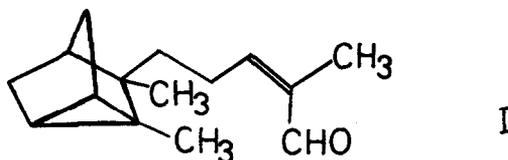
## ISOLIERUNG VON (-)- $\alpha$ -SANTALAL AUS PIQUERIA TRINERVA

F. Bohlmann und C. Zdero

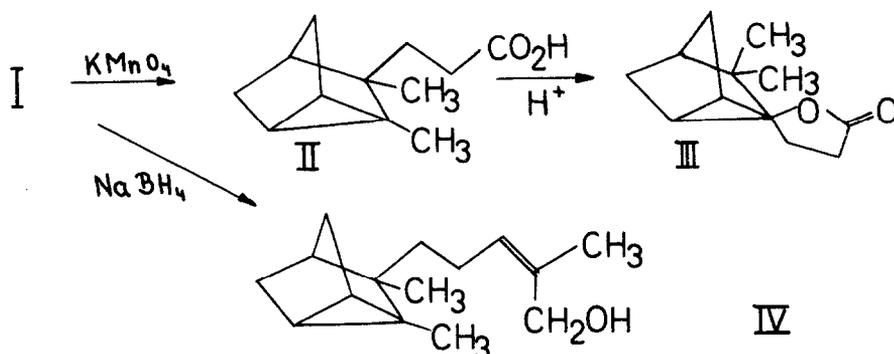
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 29 November 1967)

Die zum Tribus Eupatorieae (Comp.) gehörende *Piqueria trinerva* enthält nur Spuren des Tridecapentains, dagegen jedoch relativ grosse Mengen eines Sesquiterpenaldehyds, dessen Struktur eindeutig als die des bisher nicht bekannten (-)- $\alpha$ -Santalals (I) bestimmt werden konnte. Der rechtsdrehende Aldehyd ist schon früher aus dem aus Sandelholzöl isolierten (+)- $\alpha$ -Santalol dargestellt worden (1). IR-, NMR- und Massenspektrum dieses Aldehyds sind völlig identisch mit denen des natürlichen linksdrehenden Aldehyds. Ebenso stimmen die Semicarbazone in allen Eigenschaften überein. Da durch die Synthese des  $\alpha$ -Santalens aus Campher die absolute Konfiguration bekannt ist (2), muss das (-)- $\alpha$ -Santalal (I) die folgende Konfiguration besitzen:



Durch Abbau zur Eksantalsäure (II) und weiter durch Überführung in das Lacton III wird die Struktur von I völlig gesichert. Die Reduktion von I liefert das (-)- $\alpha$ -Santalol (IV), das in kleiner Menge ebenfalls isoliert wurde.



### Beschreibung der Versuche

Isolierung von I: 650 g frisch zerkleinerte Wurzeln von *Piqueria trinerva* extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther 1 : 2 und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Petroläther eluierte man Spuren des Tridecapentain-ens und ein Gemisch verschiedener Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe ( $\text{M}^+$  m/e 204). Anschliessend eluierte man mit 5 % Ätherzusatz 2 g I und mit 25 % Ätherzusatz ca. 10 mg IV.

(-)- $\alpha$ -Santalal (I): Farbloses Öl, Sdp.  $0.3 \cdot 105^\circ$ . IR:  $-\text{CH}=\overset{1}{\text{C}}-\text{CHO}$  2714, 1692, 1650/cm.

$[\alpha]_{22^\circ}^{546} = -35.2^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $c = 6.25$ ) [(+)-I:  $[\alpha]_{22^\circ}^{546} = +35.3^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ )].

NMR:  $\text{OCH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  s 0.7  $\tau$  (1), dt 8.31  $\tau$  (3) ( $J = 1.4$  und 0.6 Hz), tq 3.62  $\tau$  (1) ( $J = 8$

und 1.4), dtqd 7.74  $\tau$  (2) ( $J = 8, 8, 0.8$  und 0.8);  $-\text{C}-\text{CH}_3$  s 8.99  $\tau$  (3) und s 9.12  $\tau$  (3).

Massenspektrum:  $\text{M}^+$  m/e 218.1673 (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$  218.1671),  $-\text{CH}_3$  m/e 203 (4.5 %);  $-\text{CHO}$  m/e 189 (3.5 %);  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\overset{1}{\text{C}}-\text{CHO}$  m/e 121 (51 %); m/e 119 (25 %), m/e 107 (37 %),

m/e 105 (24 %), m/e 93 (100 %), m/e 91 (41 %), m/e 79 (39 %), m/e 77 (35 %), m/e 55 (36 %), m/e 53 (22 %), m/e 41 (57 %), m/e 39 (28 %).

Semicarbazon: Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp.  $223^\circ$ . UV:  $\lambda_{\text{max}}$  263  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 34200$ ) (in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). [(+)- $\alpha$ -Santalalsemicarbazone Schmp.  $220^\circ$  (3)].

50 mg I reduzierte man in 2 ccm  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit 50 mg Natriumcarbonat. Anschliessend zer-

setzte man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . IR- und NMR-Spektrum identisch mit denen von (+)- $\alpha$ -Santalol.

(-)- $\alpha$ -Santalol (IV): Farbloses Öl, Sdp.  $0,2$   $105^\circ$ .

$[\alpha]_D = -18,6^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $c = 3,48$ ). [(+)- $\alpha$ -Santalol:  $[\alpha]_D = +18,33^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ) (4)]

Darstellung des Lactons III: Je 240 mg (-)- bzw. (+)- $\alpha$ -Santalol oxydierte man in 10 ccm Wasser, 2 ccm Pyridin und 0.1 ccm 20-proz. NaOH bei  $20^\circ$  mit 470 mg Kaliumpermanganat. Nach beendeter Reaktion wurde ausgeäthert, die wässrige Phase angesäuert und wiederum ausgeäthert. Die erhaltene Eksantalsäure (II) erwärmte man in 30 ccm 15-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5) 3 Stdn. zum Sieden. Nach Erkalten nahm man in Äther auf, trennte mit Natriumhydrogencarbonat die sauren Bestandteile ab und kristallisierte den Neutralteil aus Petroläther. Man erhielt aus beiden Ansätzen ein Lacton vom Schmp.  $103^\circ$ . Die IR- und NMR-Spektren waren identisch.

#### Literatur:

- (1) F. W. Semmler und K. Bode, Chem. Ber. **40**, 1124 (1907).
- (2) E. J. Corey, S. W. Chow und R. A. Scherrer, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5773 (1957)
- (3) P. C. Guha und S. C. Bhattacharyya, J. Indian chem. Soc. **21**, 261 (1944)
- (4) R. G. Lewis, D. H. Gustafson, W. F. Erman, Tetrahedron Letters [London] **1967** (5), 401
- (5) S. Ramaswami, S. K. Ramaswami und S. C. Bhattacharyya, J. org. Chemistry **27**, 2791, 1962.