

T. R. GOVINDACHARI, N. S. NARASIMHAN
und B. S. THYAGARAJAN

Struktur und Synthese des Feronialactons

Aus dem Department of Chemistry, Presidency College, Madras, Indien

(Eingegangen am 27. August 1957)

Durch Abbau und Synthese wurde gezeigt, daß in dem aus der Wurzelrinde von *Feronia elephantum* isolierten Feronialacton der Geranyläther des 7-Hydroxy-cumarins vorliegt.

Aus der Wurzelrinde von *Feronia elephantum* (Rutaceae) konnten wir durch Extraktion mit Petroläther eine neutrale, farblose, kristalline und optisch inaktive Substanz $C_{19}H_{23}O_3$ vom Schmp. 68–69° erhalten, welche wir als Feronialacton bezeichnen möchten. Das UV-Spektrum zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem des Toddalolactons¹⁾, einem Cumarinderivat. Im IR-Spektrum treten Banden auf bei 1730 cm^{-1} (α,β -ungesättigtes- δ -Lacton), 991 cm^{-1} (terminale Methylengruppe), 833 cm^{-1} (trisubstituierte Doppelbindung) und bei 1122 cm^{-1} (Ätherbindung). Feronialacton läßt sich mit äthanol. Natronlauge in ein Salz überführen, aus dem beim Ansäuern das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten wird. Das Lacton ist stark ungesättigt, wie aus der intensiven Färbung beim Behandeln mit Tetranitromethan hervorgeht.

Die Pyrolyse des Feronialactons bei 200° ergibt 7-Hydroxy-cumarin und ein Öl mit Terpengeruch. Durch Reduktion wird ein Tetrahydroderivat erhalten, dessen UV-Spektrum nahezu identisch ist mit dem des Ausgangsmaterials und mit dem des 7-Hydroxy-cumarins, das gleichzeitig – vermutlich durch Hydrogenolyse einer Allyläther-Gruppierung – entsteht. Ozonspaltung führt zu den Bruchstücken Aceton, Lävulinaldehyd und Glyoxylsäure. Die beiden erstgenannten Substanzen könnten durch Spaltung einer Geranyl- (oder Neryl)-Seitenkette, die Glyoxylsäure durch Aufspaltung des aromatischen Kerns entstanden sein. Auf Grund dieser experimentellen Befunde nahmen wir für das Feronialacton die Struktur eines Geranyläthers des 7-Hydroxy-cumarins an und konnten diese Konstitution durch Synthese bestätigen.

Nach Abschluß dieser Untersuchungen wurde uns eine Arbeit von T. KARIYONE und T. MATSUNO²⁾ bekannt, in welcher die Autoren durch Abbau und Synthese zeigten, daß das Aurapten nicht, wie ursprünglich angenommen, der Heptyl-, sondern der Geranyläther des 7-Hydroxy-cumarins ist. Das aus *Feronia elephantum* isolierte Lacton ist somit wahrscheinlich mit Aurapten identisch.

1) B. B. DEY und P. P. PILLAY, Arch. Pharmaz. Ber. deutsch. pharmaz. Ges. **273**, 223 [1935].

2) Pharmac. Bull. **1**, 119 [1953].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Isolierung: Die Wurzelrinden von *Feronia elephantum* wurden auf Madras in Forst-Reservaten gesammelt und von dem Forest Department der Regierung von Madras zur Verfügung gestellt.

7 kg des lufttrockenen und sorgfältig gepulverten Materials wurden dreimal mit Petroläther (Sdp. 40–60°) extrahiert und der schwach gelbe Extrakt auf ein kleines Volumen eingedampft. Das im Laufe weniger Tage in farblosen Nadeln ausfallende Feronialacton (30 g) wurde abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Einmaliges Umkristallisieren aus Petroläther ergab ein für die weiteren Umsetzungen genügend reines Produkt vom Schmp. 66–68°. Zur Analyse wurde eine Probe unter Zusatz von Tierkohle aus Methanol umkristallisiert. Farblose, schillernde Nadeln. Schmp. 68–69°.

$C_{19}H_{23}O_3$ (299.4) Ber. C 76.21 H 7.74 C-Methyl 5.0
Gef. C 76.46 H 7.53 C-Methyl 5.6
Mol.-Gew. (durch Röntgenstrahl-Methode) 301

Hydrierung: 2 g des Lactons wurden in 100 ccm Äthanol über Adams-Katalysator bei 3.5 at mit *Wasserstoff* geschüttelt. Nach Abnahme des Drucks um ca. 100 Torr war die Wasserstoffaufnahme beendet, die Lösung wurde filtriert und das Äthanol auf dem Wasserbad entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde mit Petroläther unter Rückfluß erhitzt. Das in Petroläther unlösliche Material (200 mg) wurde abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert. Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. mit *Umbelliferon* 236°. Die in Petroläther lösliche Fraktion ergab nach Destillation i. Vak. 1.2 g *Tetrahydro-feronialacton*, Sdp.₂ 220°.

$C_{19}H_{27}O_3$ (303.4) Ber. C 75.21 H 8.97 Gef. C 75.47 H 8.74

Hydrolyse: Bei der Hydrolyse mit äthanol. Kaliumcarbonat-Lösung entstand eine alkalilösliche Substanz, aus der jedoch beim Ansäuern oder beim Versuch des Umkristallisierens aus Äthanol die Ausgangssubstanz zurückerhalten wurde. Dagegen wurde das Lacton beim 6stdg. Erhitzen mit 15-proz. methanolischer Salzsäure zu *Umbelliferon* und einem Öl mit Terpengeruch hydrolysiert.

Ozonspaltung: 500 mg Feronialacton wurden in Eisessig bis zur Beendigung der Oxydation ozonisiert, die Reaktionsprodukte mit Wasserdampf abdestilliert und das Destillat mit 1.5 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, 30 ccm Äthanol und 2 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Nach 5 Stdn. wurde filtriert und Niederschlag und Filtrat getrennt mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolextrakte wurden getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Benzol über Al_2O_3 chromatographiert. Man erhielt eine gelbe Substanz, die nach Umkristallisieren aus Äthanol im Schmp. und Misch-Schmp. – 126° – mit dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Acetons übereinstimmte.

$C_9H_{10}N_4O_4$ (238.2) Ber. C 45.37 H 4.53 Gef. C 45.52 H 4.34

Das in Benzol Unlösliche wurde sorgfältig mit Äthanol digeriert. Beim Eindampfen schieden sich aus der äthanol. Lösung gelbe Nadeln ab, die nach einmaligem Umkristallisieren bei 198° schmolzen. Diese Substanz ist vermutlich das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon der *Glyoxylsäure*.

$C_8H_6N_4O_6$ (254.2) Ber. C 37.81 H 2.38 Gef. C 37.17 H 2.78

Der weder in kaltem Benzol noch heißem Äthanol lösliche Rückstand wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert und als das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des *Lävulininaldehyds* identifiziert. Schmp. und Misch-Schmp. 231–232°.

$C_{17}H_{16}N_8O_8$ (460.4) Ber. C 44.34 H 3.50 Gef. C 44.51 H 3.33

Synthese des Feronialactons: 3.78 g trockenes *Umbelliferon-natrium* wurden in 30 ccm Toluol suspendiert und nach Zugabe von 4.4 g *Geranyl bromid* 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nun wurden 50 ccm Wasser zugefügt und die Lösung filtriert. Nach Trocknen der Toluolphase wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in Benzol über Al_2O_3 chromatographiert. Man erhielt einen öligen Vor- und Nachlauf. Die kristalline Mittelfraktion wurde aus Methanol umkristallisiert und ergab 300 mg *Feronialacton*. Schmp. und Misch-Schmp. 68–69°.

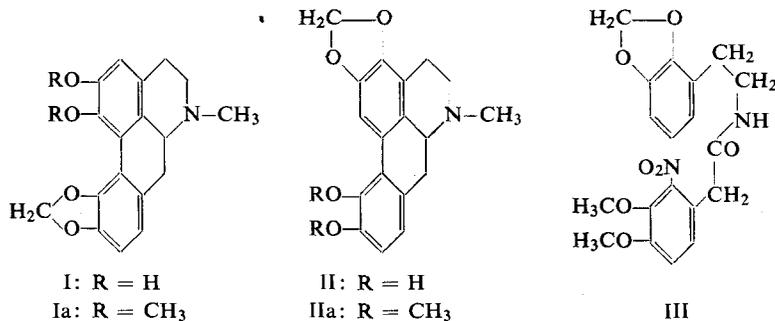
T. R. GOVINDACHARI, K. NAGARAJAN, S. RAJADURAI und
U. RAMADAS RAO

Synthese von 3,4-Dimethoxy-6,7-methylenedioxy-aporphin

Aus dem Department of Chemistry, Presidency College, Madras, Indien
(Eingegangen am 27. August 1957)

Für Laurepukin-dimethyläther wurde die Struktur eines 3,4-Dimethoxy-6,7-methylenedioxy-aporphins (IIa) ausgeschlossen, und es konnte durch Eliminierung anderer Strukturmöglichkeiten gezeigt werden, daß dem Dimethyläther die Konstitution Ia zukommt.

Für Laurepukin, einem Alkaloid mit zwei phenolischen Hydroxyl- und einer Methylenedioxy-Gruppe, wurde von A. GIRARDET¹⁾ die Struktur I vorgeschlagen, da sein Dimethyläther Ia ein für Aporphine charakteristisches UV-Spektrum aufwies und weiterhin verschieden war von den drei damals bekannten Dimethoxy-methylenedioxy-aporphinen, Bulbocapnin-methyläther, Domesticin-methyläther und Dicentrin.



¹⁾ *Hélv. chim. Acta* **14**, 504 [1931].