

**96. Isolierung von (-)-Dunnione aus *Calceolaria integrifolia* MURR.
(*Scrophulariaceae*)**

von Peter Ruedi und Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(1. III. 77)

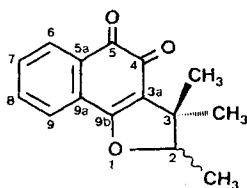
**Isolation of (-)-dunnione from the leaves of *Calceolaria integrifolia* MURR.
(fam. *Scrophulariaceae*)**

Summary

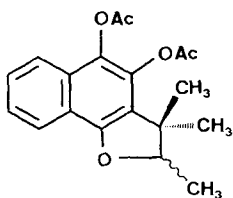
From the leaves of *Calceolaria integrifolia*, a plant often used in horticulture, partially racemic (-)-dunnione (**1**) has been isolated. This seems to be the first record of its occurrence outside the family *Gesneriaceae*, where it previously has been found in two species as the (+)-enantiomer.

Die Blätter der gärtnerisch oft verwendeten Pantoffelblume (*Calceolaria integrifolia*) sind auf der Unterseite deutlich gelborange gefärbt. Der Farbstoff liess sich mit Äther leicht extrahieren und nach chromatographischer Reinigung an SiO₂ in orangefarbenen Nadeln kristallisieren, ($[\alpha]_D^{23} = -45,5^\circ$ (CHCl₃), Smp. 93,3–93,6°, C₁₅H₁₄O₃)

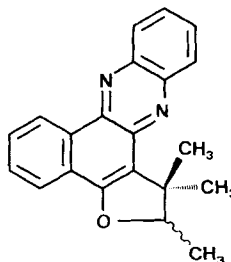
Schema



1



2



3

(M^+ 242). Nach UV./VIS.-Spektren und chemischen Testen liegt ein *o*-Naphthochinon vor, was durch Bildung eines farblosen Leucodiacetats, Smp. 144,7–145,2°, $C_{19}H_{20}O_5$ (M^+ 328) (2) und eines gelben Chinoxalins, Smp. 88,6–87,1° (3) bestätigt wurde. Das 1H -NMR.-Spektrum (Benzol- d_6) zeigte bei tiefem Feld das für *o*-disubstituierte Aromaten charakteristische *ABMX*-System in ausgeprägter Weise, was zusammen mit den Signalen bei 1,01 (*d*, $J = 6,5$ Hz), 1,04, 1,22 (je 1s, je 3H) und 4,12

ppm (*qa*, $J = 6,5$ Hz, 1 H), welche auf die Sequenz $-C(=O)-C(CH_3)(H)-C(CH_3)(CH_3)-O-$ zurückge-

führt werden können, auf die Konstitution **1** führt. Eine solche Verbindung ist als Dunnion¹⁾ bekannt. Ihre Konstitution wurde von Price & Robinson in klassischen Arbeiten [1] aufgeklärt. Ein Vergleich zwischen unserer Verbindung und (+)-Dunnion²⁾ aus *Streptocarpus dunnii* Mast. (*Gesneriaceae*)³⁾, Smp. 99,1–99,6°⁴⁾, $[\alpha]_D = +310^\circ$ [1], ergab als einzigen signifikanten Unterschied einen negativen $[\alpha]_D$ -Wert sowie einen enantiomeren Kurvenverlauf im CD. Somit liegt ein partiell racemisches Enantiomeres von (+)-Dunnion mit ca. 65% der (–)-Form vor. Unseres Wissens ist dies der erste Fall eines Nachweises von Dunnion ausserhalb der Gattung *Streptocarpus*⁵⁾. Auf die noch offenstehende Bestimmung der abs. Konfiguration der enantiomeren *Dunnione* werden wir in einer späteren Arbeit zurückkommen. Da spektroskopische Daten von **1** bisher erst unvollständig bekannt waren, werden sie im exper. Teil festgehalten.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.129-0.74) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Bemerkungen.* Arbeitstechniken und Geräte s. Helv. 54, 1606 (1971) und 55, 1994 (1972); UV./VIS.-Spektren in 95proz. Äthanol; IR. und MS.: kursive Zahlen = intensivste Banden bzw. 100% Pik.

2. *Isolierung von (–)-Dunnion (1).* 35 g angetrocknete Blätter von *Calceolaria integrifolia* MURR. wurden 15 Min. bei RT. mit Äther extrahiert, die orange Lösung nach Eindampfen zur Abtrennung von viel farblosen wachsartigen Stoffen in Hexan/Benzol 1:1 aufgenommen und mit 80proz. wässrigem Methanol erschöpfend extrahiert. Hypophase nach Eindampfen an Kieselgel (Säule 4 × 18 cm, trocken gestopft) mit Benzol/Äther 9:1 chromatographiert, die leuchtend orange Farbstoffzone durch Zerschneiden der Säule und Eluierung mit Äther isoliert. Kristallisation aus Methylcyclohexan lieferte

1) Nach IUPAC-Regeln ist Dunnion als 2,3,4,5-Tetrahydro-2ξ,3,3-trimethyl-naphtho[1,2-*b*]furan-4,5-dion zu bezeichnen.

2) Wir danken Herrn Prof. R. H. Thomson, Aberdeen, für die Überlassung einer Probe von (+)-Dunnion.

3) Die Blätter sind an der Unterseite sehr reich an tiefroten, kugeligen Farbstoffdrüsen. Pro Einzelblatt lassen sich 0,5 bis 2,0 g an kristallisiertem Farbstoff gewinnen [1]. Dem *Jardin botanique de la Ville de Genève* sind wir für die Überlassung einiger Blatteile von *Streptocarpus dunnii* zu Dank verpflichtet.

4) Mischsmp. mit (+)-Dunnion = 91,6–96,4°; vgl. den Mischsmp. von (+)-Dunnion mit (±)-**1** = 93–97° [2].

5) Ausser in *Str. dunnii* wurde Dunnion auch in *Str. pole-evansii* festgestellt [3], allerdings fehlen chiroptische Daten.

70 mg (–)-*Dunnion* (1), Smp. 93,3–93,6° (nach Umkristallisation, Methylcyclohexan), $[\alpha]_D^{23} = -45,5^\circ$ (CHCl₃, *c* = 1,05). Die Verbindung liess sich bei 100–110°/5 · 10⁻⁴ Torr unzersetzt destillieren.

3. *Spektraldaten von 1*. UV./VIS.: ~249⁶⁾ (4,24), 260 (4,38), 267 (4,30), ~290 (3,73), 328 (3,08), 442 (3,32), ~505 (2,89)⁷⁾. – IR. (KBr): 2970, 2930, 2870, ~1706, 1654, 1641, 1625, 1615, 1594, 1576, 1495, 1404, 1387, 1304, 1231, 1218, 1155, 1086, 1064, 1033, 902, 845, 726, 684 cm⁻¹; in CCl₄: 2985, 2875, 1709, 1659, 1648, 1625, 1597, 1577, 1494, 1400, 1386, 1301, 1280, 1219, 1151, 1083, 1064, 1032, 988, 901, 852, 726, 685 cm⁻¹ ⁷⁾. – CD. (Methanol): 465 nm ($\Delta\epsilon = -0,16$). (+)-*Dunnion*: 450 nm ($\Delta\epsilon = +0,76$). – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,24 (*s*, 3H); 1,42 (*s*, 3H); 1,45 (*d*, 7, 3H); 4,59 (*qa*, 7, 1H); 7,52 (*m*, 3H); 7,84 (*m*, 1H)⁸⁾; in Benzol-d₆: 1,01 (*d*, 6,5, 3H); 1,04 (*s*, 3H); 1,22 (*s*, 3H); 4,12 (*qa*, 6,5, 1H); 6,9 (*m*, *AB*-Teil, 2 × (*J_o* + *J_o* + *J_m* + *J_p*) = 12 und 13); 7,29 (*m*, *M*-Teil, *J_o* + *J_m* + *J_p* = 9); 7,82 (*m*, *X*-Teil, *J_o* + *J_m* + *J_p* = 9). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 14,6; 20,3 (je *qa*, gem. CH₃ an C(3)); 25,8 (*qa*, CH₃ an C(2)); 44,1 (*s*, C(3)); 92,8 (*d*, C(2)); 123,1; 127,7; 130,6 (je *s*, C(3a)(5a)(9a)); 124,3; 131,5; 134,3 (je *d*, C(7), C(8), C(9)); 129,0 (*d*, C(6)); 168,0 (*s*, C(9b)); 175,1 und 181,2 (je *s*, O=C(4), O=C(5)). – MS.: 242 (*M*⁺, C₁₅H₁₄O₃), *m/e* 243 (*M*⁺ + 1), 227 (*M*⁺ – CH₃), 214 (*M*⁺ – CO), 199 (*m/e* 227 – CH₃), 186, 173, 171 (*m/e* 199 – CO)⁹⁾.

4. *Leucodiacetat 2*. 25 mg **1**, gelöst in 3 ml Acetanhydrid wurden mit etwas frisch geschmolzenem Na-Acetat und Zn-Staub versetzt, 30 Min. auf 130° erhitzt, die Lösung filtriert, i.HV. eingedampft und aus Methanol kristallisiert: 25 mg **2**, farblose Prismen, Smp. 144,7–145,2°. – UV.: 211 (3,60), 242 (3,64), ~308 (2,79), 316 (2,81), 330 (2,78). – IR. (KBr): 2985, 2975, ~1782, 1771, 1588, 1453, 1386, 1375, 1209, 1195, 1162, 1114, 1082, 1075, 1039, 1023, 1000, 910, 892, 867, 859, 777, 767, 747, 712, 615 cm⁻¹. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,17 (*s*, 3H); 1,37 (*s*, 3H); 1,43 (*d*, 6,5, 3H); 2,25 und 2,28 (je *s*, je 3H); 4,52 (*qa*, 6,5, 1H); 7,33 (*m*, 2H); 7,59 (*m*, 1H); 7,88 (*m*, 1H). – ¹H-NMR. (Benzol-d₆): 1,00 (*s*, 3H); 1,13 (*d*, 6,5, 1H); 1,16 (*s*, 3H); 4,22 (*qa*, 6,5, 1H); 7,15 (*m*, *AB*-Teil); 7,70 (*m*, *M*-Teil, $\Sigma J = 9$); 8,12 (*m*, *X*-Teil, $\Sigma J = 9$). – MS.: 328 (*M*⁺, C₁₉H₂₀O₅), *m/e* 329 (*M*⁺ + 1), 287, 286 (*M*⁺ – Keten), 245, 245, 244 (*M*⁺ – 2 × Keten), 229 (*m/e* 244 – CH₃), 211 (*m/e* 229 – H₂O), 188⁹⁾.

5. *Chinoxalinderivat 3*. Aus 10 mg **1** wurde nach [2] das *o*-Phenylendiaminaddukt **3** hergestellt. Reinigung an Kieselgel mit Benzol (Säule 2 × 10 cm) ergab aus der stehend gelben Hauptzone 8 mg intensiv grüngelbe Blättchen aus Methanol, Smp. 88,6–87,1°. – UV./VIS.: 223 (3,45), 237 (3,53), 273 (3,39), 297 (3,46), 307 (3,54), ~326 (2,66), 343 (2,66), 361 (2,50), ~400 (2,73), 422 (2,95), 444 (2,94). – IR. (KBr): 2995, 2970, 1638, 1602, 1537, 1430, 1345, 1320, 1250, 1150, 1075, 1049, 1028, 958, 866, 780, 777, 689, 649 cm⁻¹. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,52 (*s*, 3H); 1,56 (*d*, 6,5, 3H); 1,83 (*s*, 3H); 4,73 (*qa*, 6,5, 1H); 7,66 (*m*, 4H); 8,09 (*m*, 3H); 9,30 (*m*, 1H). – MS.: 314 (*M*⁺, C₂₁H₁₈N₂O), *m/e* 299 (*M*⁺ – CH₃), 285, 283, 271, 257 (*m/e* 299 – 42), 149, 142.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. R. Price & R. Robinson, *J. chem. Soc.* 1939, 1522; *idem*, *ibid.* 1940, 1493.
 [2] R. G. Cooke, *Austral. J. Sci. Res.* **A3**, 481 (1950).
 [3] J. B. Harborne, *Phytochemistry* **5**, 589 (1966).
 [4] D. R. Buckle & E. S. Waight, *Org. Mass Spectr.* 1969, 367.
 [5] R. H. Thomson, 'Naturally Occurring Quinones', Academic Press, New York 1971, S. 214.

⁶⁾ ~ bedeutet Inflexion.

⁷⁾ Vgl. teilweise abweichende Werte in [5].

⁸⁾ Aufnahme der Spektren in CDCl₃, Aceton-d₆ oder Methanol-d₄ ergaben keine Vereinfachung der Aromatenregion und keine signifikanten Verschiebungen gegenüber CCl₄.

⁹⁾ MS.-Spektren sind absolut identisch mit den in einer eingehenden Untersuchung [4] publizierten Werten.