

SHORT COMMUNICATION

DIE STRUKTUR DES ISOFURANODIENS AUS *STENOCYLAX MICHELII* (MYRTACEAE)

G. RÜCKER

Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfäl. Wilhelms-Universität Münster,
44 Münster, Germany

und

G. A. DE ASSIS BRASIL E SILVA und L. BAUER

Faculdade de Farmacia e Bioquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Porto Alegre, Brasil

(Received 31 March 1970)

Abstract—For the sesquiterpenoid “Isufuranodiene” isolated from *Stenocylax michelii* (Lam.) Berg. (Myrtaceae), the structure of 3,6,10-trimethyl-4,7,8,11-tetrahydrocyclo-deca-[b]-furan (I) is deduced by means of u.v., i.r., NMR- and Mass-Spectrometry.

Zusammenfassung—Für das Sesquiterpen “Isufuranodien” aus *Stenocylax michelii* (Lam.) Berg. (Myrtaceae) wird aus dem u.v., i.r., NMR- und Massenspektrum die Struktur des 3,6,10-Trimethyl-4,7,8,11-tetrahydrocyclo-deca-[b]-furans (I) abgeleitet.

AUS DEN Blättern von *Stenocylax michelii* (Lam.) Berg. (Myrtaceae),* einem Strauch, der im südlichen Brasilien unter dem Namen “Pitangueira” vorkommt und in der Volksmedizin Brasiliens Verwendung gefunden hat,¹ läßt sich mit einer Ausbeute von ca. 0,45 Prozent ein ätherisches Öl destillieren. In diesem Öl wurde schon früher Eucalyptol nachgewiesen.² Daneben konnte eine feste Substanz (I, “Isufuranodien”, Schmp. 66°) isoliert werden,† für welche sich aus der Mol. Gew.-Bestimmung (216, massenspektrometr.) und der Elementaranalyse die Summenformel C₁₅H₂₀O ergibt. I, die offenbar ein Sesquiterpen darstellt, nimmt bei der Absättigung mit Wasserstoff (PtO₂; 90% Methanol) 4 Mol H₂ auf. I besitzt daher 4 Doppelbindungen und ist bicyclisch. Aus dem Reaktionsprodukt ließ sich keine einheitliche Substanz isolieren. Auf Grund der Farbreaktion mit dem Stahl-Müller-

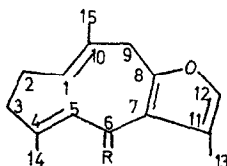
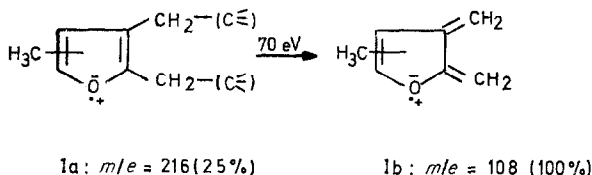
* Synonym: *Eugenia uniflora*. Für die botanische Zuordnung danken wir auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Schultz, Direktor des Natural Science Institute of the Faculty of Philosophy, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

† Ob I mit dem “Pitagin” identisch ist, das 1903 von Th. Peckolt¹ aus der gleichen Pflanze isoliert wurde, ist nicht bekannt, da der Autor für diese Substanz keine Konstanten angibt.

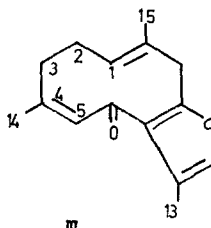
¹ T. PECKOLT, *Ber. Deut. Pharmaz. Ges.* **13**, 128 (1903).

² G. FESTER und A. MITARB, *Rev. Fac. Ing. Quim. Univ. Nac. Litoral Santa Fe* **27** (1958); B. FRYDMAN, A. MONTES und A. TROPAREVSKY, *Anales Asoc. Quim. Arg.* **45**, 261 (1957); ref. W. TREIBS und K. BOURNOT in Gildemeister-Hoffmann, *Die Ätherischen Öle*, Bd. VI, S. 118 (1961).

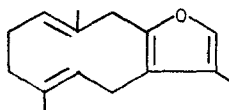
Reagenz³⁻⁷ (rot, λ_{\max} 586, 535 nm) sowie aus dem U.V.-Spektrum⁶⁻¹⁰ (λ_{\max} 219 nm (ϵ 5730), Petroläther) und dem i.r.-Spektrum⁹⁻¹¹ ($\tilde{\nu}$ = 3120 w; 1560 m; 1512 m; 1028 m; 850 m; 761 s; 752 s cm^{-1}) kann auf das Vorliegen eines Furan-Ringes geschlossen werden.* Im Massenspektrum von I liegt das Signal mit der größten Intensität bei m/e = 108; es kann einer Retro-Diels-Alder-Spaltung der Teilstruktur I a zu I b zugeordnet werden. Diese Fragmentierung ist für Furan-Derivate charakteristisch.¹²⁻¹⁶ Danach ist der Furan-Ring

I: R = H₂

II: R = O



III



IV

* Durch Schütteln von I in 90% Methanol mit Luft in Gegenwart von PtO₂ wird ein Substanzgemisch gebildet, das im i.r.-Spektrum ein Bande bei 1765 cm^{-1} aufweist, die für fünfgliedrige Lactone charakteristisch ist.¹¹

³ A. MÜLLER, *J. Prakt. Chem.* **2** **151**, 233 (1938); **153**, 77 (1939).

⁴ L. NOVOTNÝ, J. JIZBA, V. HEROUT und F. ŠORM, *Collection Czech. Chem. Commun.* **27**, 1393 (1962).

⁵ J. HOCHMANNOVÁ, L. NOVOTNÝ und V. HEROUT, *Collection Czech. Chem. Commun.* **27**, 1870 (1962).

⁶ L. NOVOTNÝ, C. TABAČIKOVÁ-WŁOTZKA, V. HEROUT und F. ŠORM, *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 1922 (1964).

⁷ H. ISHII, T. TOZOY und H. MINATO, *Tetrahedron* **21**, 2605 (1965).

⁸ A. I. SCOTT, *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, S. 136, Pergamon Press, Oxford (1964).

⁹ R. E. WOLFF, J. CHIEN-NAN MA und G. LUKAS, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **257**, 1784 (1963).

¹⁰ H. HIKINO, Y. HIKINO und J. YOSIOKA, *Chem. Pharm. Bull.* **12**, 755 (1964).

¹¹ K. NAKANISHI, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, San Francisco (1962).

¹² K. BIEMAN, *Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications*, S. 106, McGraw-Hill, New York (1962).

¹³ H. BUDZIKIEWICZ, J. I. BRAUMANN und C. DJERASSI, *Tetrahedron* **21**, 1855 (1965).

¹⁴ G. SPITELLER, *Advan. Het. Chem.* **7**, 301 (1968).

¹⁵ C. J. W. BROOKS und G. H. DRAFFAN, *Tetrahedron* **25**, 2865 (1969).

¹⁶ J. HARMATHA, Z. SAMEK, L. NOVOTNÝ, V. HEROUT und F. ŠORM, *Collection Czech. Chem. Commun.* **34**, 1739 (1969).

in I in α - und β -Stellung durch je eine Methylen-Gruppe substituiert, zusätzlich trägt er noch eine Methyl-Gruppe.

Diese Zuordnung wird durch das NMR-Spektrum* bestätigt.¹⁵⁻²⁰ Hier sind Signale für ein α -H-Atom ($\delta = 7,0$; 1H) und für eine Methyl-Gruppe am Furan-Ring ($\delta = 1,88$, 3 H; d, $J = 1$ Hz)[†] vorhanden. Ein Doublett bei 3,05 ppm (2 H; $J = 7$ Hz) und ein AB-System ($\delta_A = 3,43$; $\delta_B = 3,49$; $J_{AB} = 16$ Hz) können zwei Methylen-Gruppen zugeordnet werden, welche sowohl an den Furan-Ring als auch an eine Doppelbindung gebunden sind. Weiterhin liegen Signale für zwei olefinische Protonen ($\delta = 4,70$; 1 H; t, $J = 7$ Hz. $\delta = 4,90$; 1 H, t, $J = 8$ Hz) vor, die an zwei trisubstituierten Doppelbindungen stehen. Jede Doppelbindung ist durch eine Methyl-Gruppe substituiert ($\delta = 1,57$; 3 H; s. $\delta = 1,24$; 3 H; s).

Diese beiden CH_3 -Gruppen stehen wahrscheinlich in trans-Stellung zu dem entsprechenden olefinischen H-Atom. Dies geht aus der Messung des intramolekularen Overhauser Effekts (NOE)²¹ hervor. In Analogie zu dem Keton II und im Gegensatz zum 4-5-cis-Keton III (Zunahme: 33%)²⁰ trat im Spektrum von I bei Sättigung der Methyl-Gruppen keine signifikante Vergrößerung des Integrals der olefinischen Protonen ein[‡] (Zunahme: <6%).

Diese Ergebnisse führen zu den Strukturformeln I bzw. IV. IV ist das Furanodien (Schmp. 44–45°), das von H. Hikino u. Mitarbb.¹⁹ aus den Rhizomen von *Curcuma zedoaria* Roscoe (Zingiberaceae) isoliert wurde.§ Für die vorliegende Verbindung (Schmp. 66°) wird die Struktur des Isofuranodiens (I) vorgeschlagen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Spektren wurden mit dem u.v.-Spektralphotometer DMR 21 (Zeiss), dem I.R.-Spektrophotometer 457 (Perkin-Elmer), dem Massenspektrometer RMU-6 D (Hitachi-Perkin-Elmer) und dem Polarimeter LEP A 1 (Zeiss) aufgenommen. Zur Dünnschichtchromatographie verwendete man Kieselgel G (Merck). Der Schmelzpunkt (unkorrigiert) wurde unter dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt.

Beschreibung der Droge. Die Epidermis des dunkelgrünen Blattes ist ohne Haare und Ölzellen, das Palisadenparenchym einschichtig mit zahlreichen Calciumoxalat-Drusen bzw. Prismen. Die schizogenen Ölgänge befinden sich im Mesophyll.

Destillation des ätherischen Öles. Das ätherische Öl wurde durch Destillation in einer modifizierten-ClevengerApparatur²² gewonnen. Ausbeute: 0,45 Prozent; d_{25}^4 0,840; n_D^{20} 1,4978 (Lit.² d_{15}^4 0,963; n_D^{29} 1,4993).

Isofuranodien.|| Nach Trocknen des ätherischen Öles über Na_2SO_4 kristallisierten beim Stehen im Eis-schrank gelbliche Kristalle aus, die durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel G (Merck) Benzol) gereinigt wurden. Die Fraktionen mit R_f 0,90 ergaben schwach gelbliche Kristalle. Schmp. 66,

* 100 M Hz-Spektrum in CDCl_3 , TMS als innerer Standard. Die elektronisch integrierten Protonenzahlen sind in Klammern angegeben. s = Singulett, d = Doublett, t = Triplett. Für die Aufnahme des Spektrums und die Durchführung der NOE-Experimente danken wir Herrn Dr. U. Scheidegger, Varian AG, Zürich.

† Die Aufspaltungen durch Fernkopplungen sind nur im 60 M Hz-Spektrum in CDCl_3 + 20% DMSO sichtbar.

‡ Einschränkung muß bemerkt werden, daß auch Fälle bekannt sind, in welchen trotz idealer NOE-Konstellation kein Effekt beobachtet werden kann.

§ Herrn Prof. Hikino, Sendai, Japan, danken wir für die Überlassung des i.r., NMR- und Massenspektrums des Furanodiens.

|| 3.6.10-Trimethyl-4.7.8.11-tetrahydrocyclodeca-[b]-furan.

¹⁷ K. TAKEDA, H. MINATO und J. HORIBE, *Tetrahedron* **19**, 2307 (1963).

¹⁸ K. TAKEDA und M. IKUTA, *Tetrahedron Letters* 277 (1964).

¹⁹ H. HIKINO, K. AGATSUMA und T. TAKEMOTO, *Tetrahedron Letters* 931 (1968).

²⁰ H. HIKINO, C. KONNO, T. TAKEMOTO, T. KORI, M. OHTSURU und J. HORIBE, *Chem. Commun.* 662 (1969).

²¹ F. A. L. ANET und A. J. R. BOURN, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5250 (1965).

²² R. WASICKY, *Rev. Fac. Farm. Bioquim. S. Paulo* **1**, 77 (1963).

(Äthanol). $[\alpha]_D \pm 0^\circ$. (Gef. C, 83.39; H 8.98. $C_{15}H_{20}O$ Ber. C, 83.40 H 9.33). U.V.-Spektrum: λ_{\max} (e) 219 nm (5730) Petroläther). I.R.-Spektrum (KBr): 3120 w, 1560 m, 1512 m, 1028 m, 850 m, 761 s, 752 s (Furan); 3060 w, 3035 w, 1623 w, 761 s, 752 s ($—C=C—$); 2778 s; 2940 s; 2900 s; 2860 s; 2840 m; 1458 m; 1449 s; 1428 m; 1388 m; 1355 m; 1330 w; 1318 w; 1292 m; 1263 m; 1230 w; 1210 w; 1183 m; 1179 m; 1137 s; 1109 m; 1080 s; 1038 m; 1012 w; 990 m; 962 w; 938 w; 900 m; 890 m; 858 m; 805 w; 780 m; 710 w cm^{-1} .

NMR-Spektrum. (HA 100; $CDCl_3$) δ = 7,0 s (1 H); 4,90 t, J = 8 Hz (1 H); 4,70 t, J = 7 Hz (1 H); AB-System 3,49 (1 H); 3,43 (1 H), J = 16 Hz; 3,05 d, J = 7 Hz (2 H); 2,2—2,0 m (4 H) 1,88 s (3 H); 1,57 s (3 H); 1,24 s (3 H). Massenspektrum: (70 e V; 200° C) m/e (%) = 216 (M^+ ; 25); 201 (7); 187 (5); 173 (5); 159 (12); 145 (13); 133 (10); 109 (21); 108 (100); 106 (20); 93 (32); 91 (37); 81 (10); 79 (20); 77 (21); 65 (11); 53 (15); 41 (30).

Anerkennung—Wir danken dem Direktor des Instituts für Pharmazeutische Chemie der Westfäl, Wilhelms Universität Münster, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. K. E. Schulte, für die wohlwollende Förderung der Arbeit.