

selected activities of these compounds is in progress. *P. foetida* is also one of a series of plants being investigated for carcinogenic potential.

Acknowledgements—The authors thank Dr. H. Inouye, Kyoto University, Japan for samples of asperuloside, paederoside and scandoside hexaacetate methyl ester. This work was supported in part by the National Cancer Institute Contract No. 1 CP 33266.

REFERENCES

1. Chopra, R. N., Chopra, I. C., Handa, K. L. and Kapoor, L. D. (1958) *Chopra's Indigenous Drugs of India*, 2nd ed.,

p. 518. U.N. Dhar, Calcutta.

2. (1966) *The Wealth of India: Raw-Materials*, vol. VII, p. 210. C.S.I.R., New Delhi.
3. Bose, P. K., Banerjee, A. K. and Ghosh, C. (1953–55) *Trans. Bose Research Inst. Calcutta* **19**, 77 (*Chem. Abstr.* **52**, 3259i).
4. Inouye, H., Inouye, S., Shimokawa, N. and Okigawa, M. (1969) *Chem. Pharm. Bull.* **17**, 1942.
5. Bentley, T. W., Johnstone, R. A. W., and Grimshaw, J. (1967) *J. Chem. Soc. (C)*, 2234.
6. Bobbit, J. M. and Segebarth, K. P. (1969) *Cyclopentanoid Terpene Derivatives* (Taylor, W. I., and Battersby, A. R., eds.), p. 1–145. Marcel Dekker, New York.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 1990–1991 Pergamon Press Printed in England.

ROSEOSID AUS *BETULA ALBA* UND *CYDONIA OBLONGA**

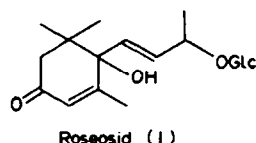
RUDOLF TSCHESCHE, FELICITAS CIPER und ARTUR HARZ

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Deutschland

(Eingegangen 31 May 1976)

Key Word Index—*Betula alba*; Betulaceae; *Cydonia oblonga*; *Chaenomeles japonica*; Rosaceae; roseoside; C₁₃-glycoside.

Aus einem Extrakt von *Betula alba* und den Früchten von *Cydonia oblonga* wurde ein Glycosid isoliert, das sich als 4-(1-hydroxy-4-keto-2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-ol-2-β-D-glucopyranosid (Roseosid) [1] (1) erwies; es wurde bisher in den Blättern von *Vinca rosea* [1] beobachtet.



Enzymatische Hydrolyse mit β-Glucosidase [2] lieferte 4-(1-hydroxy-4-keto-2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-ol (Vomifoliol) [3] (2). (2) fiel neben (1) in *Cydonia oblonga* auch unmittelbar an. Die Strukturermittlung des Aglycons erfolgte durch IR-, NMR-, UV- und Massenspektroskopie von (2) und des 2-monoacetats. Die Verknüpfungsstelle der β-D-Glucose mit dem Aglycon wurde durch Behandeln von (1) und (2) mit N-Bromsuccinimid bestimmt.

An den Blättern von *Eichhornia crassipes* [4] hat man beobachtet, daß Vomifoliol gleiche Wirkung auf den Spaltöffnungsmechanismus wie Abscisinsäure zeigt. Über die Aktivität des Glucosids des Vomifoliols (1) in dieser Richtung scheint bisher nichts bekannt geworden zu sein. Auf jeden Fall wird sein Anteil bei einer Bestimmung von (2) zu berücksichtigen sein [5].

In unserem Arbeitskreis konnte ferner gezeigt werden, daß auch die japanische Zierquitte, *Chaenomeles japonica* (Rosaceae), das Glycosid (1) enthält (Ausb. 0,025%) [6].

EXPERIMENTELLES

Isolierung von (1) aus *Betula alba* 900 g Rohextrakt aus Birkenblättern, bezogen von der Fa. H. Finzelberg's Nachfolger, Andernach, suspendierte man in H₂O, schüttelte zur

Entfernung unpolarerer Substanzen mit CHCl₃ und anschließend mehrmals mit n-BuOH aus. Die BuOH-Phasen wurden zur Trockne gebracht und der erhaltene Rückstand (165 g) zur Abtrennung der Farbstoffe über Al₂O₃ mit CHCl₃-MeOH-H₂O (13:7:2) [7] filtriert. Es fielen 77 g Substanzgemisch an, das an Kieselgel mit einem CHCl₃-MeOH-H₂O-Gemisch steigender Polarität (13:4:2, 13:5:2, 13:7:2) chromatographiert wurde. Die (1) enthaltende Glycosidfraktion (4 g) wurde zur Reinsolierung mit Ac₂O und C₅H₅N (2:1) bei Zimmertemperatur 12 hr acetyliert. Nach säulenchromatographischer Trennung des Acetatgemisches (5,2 g) mit CH₂Cl₂-EtOAc (10:1) an Kieselgel fielen 420 mg (1)-acetat an. Ausbeute nach Entacetylierung nach Zemplén: 290 mg (1) (0,032%).

Isolierung von (1) aus *Cydonia oblonga*. 5 kg zerkleinerte Früchte wurden mit 80%igem MeOH extrahiert. Der methanolische Extrakt wurde im Vakuum eingedunstet und zur Fällung des Hauptteils an vorhandenen Zuckern in Aceton gegeben und das Unlösliche abgetrennt. Nach dem Aceton und Methanol entfernt worden waren, fiel ein stark saurer (pH 2) Extrakt (200 g) an. Dieser wurde zweimal an Kieselgel mit CHCl₃-MeOH-H₂O (13:5:2, 13:7:2) chromatographiert. Die (1) enthaltende Glycosidfraktion (450 mg) wurde wie bei der Isolierung aus Birkenblättern acetyliert. Aus 232 mg Rohacetat wurden nur 4 mg (1)-acetat isoliert, das aus Essigester-Petroläther (40–60°) in Form feiner Nadeln kristallisierte. Ausbeute von (1) nach Entacetylierung ca 0,00006%. Die Daten der NMR-, IR, UV- und Massenspektren waren mit den Angaben der Literatur [1,3,8] identisch. Oxidation von (2) mit N-Bromsuccinimid lieferte die Ketoform [9]. (1) wurde von N-Bromsuccinimid nicht oxidiert. Die berechnete Annahme, daß die β-D-Glucose über die sekundäre OH-Gruppe gebunden ist, erscheint damit gesichert.

Acknowledgement—We are grateful to Dr. J.-L. Poussel for providing us with a sample of vomifoliol.

REFERENCES

1. Bhakuni, D. S., Joshi, P. P., Uprety, H. and Kapil, R. S. (1974) *Phytochemistry* **13**, 2541.
2. Legler, G. (1967) *Z. Physiol. Chem.* **348**, 1359.
3. Poussel, J.-L. and Poisson, J. (1969) *Tetrahedron Letters* **15**, 1173.

*Herrn Professor Dr. Birkofer, Düsseldorf, mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

4. Stuart, K. L. and Coke, L. B. (1975) *Planta (Berlin)* **122**, 307; Coke, L. B., Stuart, K. L. and Whittle, Y. G. (1975) *Planta (Berlin)* **127**, 21.
5. Stuart, K. L., Roberts, E. V. and Whittle, Y. G. (1976) *Phytochemistry* **15**, 332.
6. Gratzfeld, A., Diplomarbeit, Bonn 1976, unveröffentlicht.
7. Kawasaki, T. and Miyahara, K. (1963) *Chem. Pharm. Bull., Tokyo* **11**, 1546.
8. Galebraith, M. N. and Horn, D. H. S. (1972) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **3**, 113.
9. Roberts, D. L., Heckman, R. A., Hege, B. P. and Bellin, S. A. (1968) *J. Org. Chem.* **33**, 3566.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 1991-1992. Pergamon Press Printed in England.

THE CONSTITUTION OF ADUNCIN, A SESQUITERPENE RELATED TO PICROTOXININ, FOUND IN *DENDROBIUM ADUNCUM*

LARS GAWELL* and KURT LEANDER†

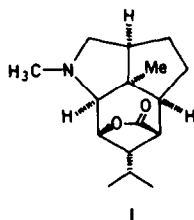
*Department of Organic Chemistry, Arrhenius Laboratory, University of Stockholm, S-104 05 Stockholm;

†Department of Toxicology, Swedish Medical Research Council, Karolinska Institute, S-104 01 Stockholm, Sweden

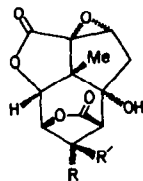
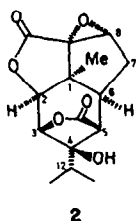
(Received 31 May 1976)

Key Word Index—*Dendrobium aduncum*; Orchidaceae; sesquiterpene; aduncin; 4-hydroxy-6-deoxydihydropicrotoxinin.

Fifteen alkaloids of the dendrobine (1) type have hitherto been isolated from various *Dendrobium* species [1]. They are structurally and biogenetically related to the sesquiterpenes of the picrotoxane group [2]. We now report the constitution of aduncin (2) the first sesquiterpene of this group isolated from a *Dendrobium* species.



Spectrochemical and elemental analyses show aduncin (2) to have the molecular formula $C_{15}H_{18}O_6$. From the similarities between the spectral properties (IR, NMR, and CD) of aduncin and those of α - and β -dihydropicrotoxinin (3 and 4), derived from picrotoxinin, aduncin is assigned the structure 2.



- 3: R = -CH(Me)₂
 R' = -H
 4: R = -H
 R' = -CH(Me)₂

The location of the hydroxyl group in aduncin (2) is evident from its NMR spectrum (see Table 1). In aduncin (2) as well as in α -dihydropicrotoxinin (3) H-3 appears as a doublet of doublets. In the case of aduncin (2), however, the splitting is due to coupling to H-2 and H-5, whereas in α -dihydropicrotoxinin it is due to coupling

to H-2 and H-4 as demonstrated by double resonance experiments. A long range coupling between H-3 and H-5 has also been observed in some other compounds of the picrotoxane group [3]–[6]. In β -dihydropicrotoxinin (4) H-3 appears as a doublet due to coupling to H-2 while H-5 appears as a singlet. Although no coupling to H-4 is shown by H-3 or H-5 in 4, H-4 is coupled to H-12 and represented by a distinct doublet which cannot be seen in the NMR spectrum of 2. These results indicate that aduncin (2) is 4-hydroxy-6-deoxydihydropicrotoxinin.

The configuration at C-4 is not yet known, but since all 4-hydroxylated compounds of the picrotoxane group of known stereochemistry have the 4R configuration [2], aduncin is proposed to have structure 2. Although alkaloids have been reported to occur in *D. aduncum* [7], we were not able to detect any.

EXPERIMENTAL

Mp's are corrected. NMR spectra were measured on a Varian XL-100 spectrometer, CD spectra on a Jasco J-40 spectropolarimeter and MS on a Varian MAT 311 instrument. Elemental analyses were carried out at Alfred Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, Elbach über Engelskirchen, Germany.

Plant material. *Dendrobium aduncum* Wall. was delivered from Chandra Orchid & Bulb Nurseries, 8 1/2 Miles P.O. Kalimpong, West Bengal, India.

Isolation of 2. Fresh plants of *Dendrobium aduncum* Wall. (2.8 kg) were extracted with MeOH (12 l). The extract was concentrated to 0.7 l, washed with CCl_4 (5 $\times$ 100 ml), concentrated to 0.3 l and diluted with water (0.4 l). The aqueous solution was extracted with butanol (6 $\times$ 100 ml). Concentration of the combined butanolic extracts gave a syrup from which 2 (115 mg) slowly crystallised.

Characterisation of 2. Recrystallisation of 2 from MeOH gave needles mp 298–300°; $[\alpha]_D^{24} - 5.8^\circ$ (c 0.4, Me₂CO). CD, nm ($\Delta\epsilon$): $\lambda_{extrema}$ (MeOH) 228 (–2.8). IR: ν_{max} (KBr) 3490(m), 3080(w), 1795(s), 1760(s) cm^{-1} . MS, m/e (rel. intensity): 294 (M^+ , 6), 161(10), 149(14), 147(12), 139(60), 137(11), 135(12), 133(11), 112(12), 109(11), 107(12), 105(13), 97(12), 95(19), 93(14),