

TWO ACYCLIC MONOTERPENE DIOLS FROM
CINNAMOMUM CAMPHORA

DAISUKE TAKAOKA and MITSURU HIROI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University Bunkyo-chō, Matsuyama-si, 790, Japan

(Received 14 August 1975)

Key Word Index—*Cinnamomum camphora*; Lauraceae; acyclic monoterpenediols; 3,7-dimethylocta-1,7-dien-3,6-diol; 3,7-dimethylocta-1,5-dien-3,7-diol.

Plant. Linalool tree, one of five forms of *Cinnamomum camphora* Sieb. (camphor tree), classified according to the major component of leaf oil [1]. **Source:** The garden of Ehime University, Matsuyama-si, Japan. **Uses.** The leaves and small twigs are steam-distilled to obtain an oil, called "Ho-oil", in Japan.

Previous work. Non-volatile sesquiterpenoids in the leaves [2].

Present work. The Me₂CO-extract of the fresh leaves was extracted with *n*-hexane. The hexane was evaporated *in vacuo*, and the residue steam-distilled. The essential oil produced (yield 2%, *n*_D 1.4608, [α]_D -14.06, major component (—) linalool ca 80%) was distilled under red. pres. (~55–0.4 mm Hg) and the residue chromatographed on a column of Si gel with *n*-hexane-EtOAc (1:1) to give 3 fractions. The last fraction was further purified by means of preparative TLC on Si gel to give [1] and [2]. [1]: C₁₀H₁₈O₂, oil, *n*_D 1.4859, IR (cm⁻¹) 3330 (OH) 995, 920 (CH=CH₂) 895 (=CH₂), NMR (δ , ppm) 1.22 (3H, s, CH₃), 1.68 (3H, s, CH₃-C=C), 3.92 (1H, m, -CHOH-) 3.92 (2H, m, disappears when added with D₂O, OH), 4.6 ~ 5.3 (4H, m, CH₂=C<, CH₂=CH-), 5.62 ~ 5.98 (1H, d, d, J 10, 17 Hz, CH₂=CH- $\blacksquare$). Monoacetate: oil, [α]_D -7.7, IR (cm⁻¹) 3450 (OH), 1740, 1240

(acetate), NMR (δ , ppm) 1.22 (3H, s, CH₃-), 1.71 (3H, s, CH₃-C=C), 2.00 (3H, s, CH₃CO), 2.50 (1H, m, OH), 4.8 ~ 5.3 (5H, m, CH₂=C<, CH₂=CH-, -CHOAC), 5.95 ~ 5.68 (1H, d, d, J 10, 18 Hz, CH₂=CH-) [2]: C₁₀H₁₈O₂, oil, *n*_D 1.4818, IR (cm⁻¹) 3330 (OH), NMR (δ , ppm) 1.22 (s) 1.26 (s) (9H, CH₃-) 3.54 (2H, m, disappears when added with D₂O, OH), 4.90 ~ 6.00 (3H, ABX, J₁ 10, J₂ 17, J_{gem} 2 Hz, $\blacksquare$ -CH=CH₂) 5.5 ~ 5.62 (2H, m, -CH=CH-). These data for 1 and 2 correspond to 3,7-dimethylocta-1,7-dien-3,6-diol and 3,7-dimethylocta-1,5-dien-3,7-diol respectively, which were prepared by photosensitized oxidation of (—) linalool [3]. Neither compound has been found previously in nature.

REFERENCES

1. Hirota, N. (1956) Mem. Ehime Univ. Vol. 11, No. 3, 105; Gildemeister, E. and Hoffman, F. (1959) *Die Atherischen Öle*, B. 5, Akademie-Verlag, Berlin S. 49.
2. Hiroi, M. and Takaoka, D. (1974) *J. Chem. Soc. Japan* 762.
3. Matsuura T. and Butsugan, Y. (1968) *J. Chem. Soc. Japan* 89, 513.

SECOIRIDOIDES ET XANTHONES DE *GENTIANA BURSERI**

EURIPIDES STEFANOÛ, KURT HOSTETTMANN et ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel CH-2000 Neuchâtel, Suisse

(Received 4 August 1975)

Key Word Index—*Gentiana burseri*; Gentianaceae; secoiridoïdes; gentiopictin; amarogentin; amaropanine; xanthone; isogentisin; chemotaxonomy.

Plante et provenance. *Gentiana burseri* Lapeyr., Pyrénées orientales, France. Dans deux récentes communications [1,2], nous avons décrit six C-glucosides flavoniques isolés à partir des feuilles de *G. burseri* et constaté l'absence de xanthones dans ces organes. Le présent travail a trait à l'identification des principes amers de cette même espèce dans les feuilles et dans les racines. Le matériel végétal frais a été extrait à froid au MeOH. Après concentration de la liqueur d'extraction et addition de H₂O, on extrait successivement par CHCl₃, AcOEt et BuOH. Les fractions BuOH des feuilles et des racines, chromatographiées sur colonne d'alumine neutre

(Me₂CO 50% [3]) fournissent la gentiopictine (400 mg pour 200 g de feuilles/250 mg pour 200 g de racines). La CC de silice de l'extrait AcOEt des racines (CHCl₃-MeOH, détails voir [4]) conduit à l'amarogentine (10 mg pour 200 g de racines). Enfin l'extrait au CHCl₃ des racines, après concentration, fournit l'isogentisine qui cristallise (80 mg pour 200 g de racines). Le filtrat, chromatographié sur silice (CHCl₃-MeOH [4]) donne l'amaropanine (2 mg pour 200 g de racines).

Comme c'est le cas pour toutes les gentianes étudiées, les racines de *G. burseri* contiennent la gentiopictine et l'amarogentine. En revanche, l'amaropanine n'a été identifiée jusqu'à présent que dans les racines d'autres espèces de la section *Coelanthé* (*G. pannonica*, *purpurea*, *punctata*) [5]. Quant à l'isogentisine, sa présence (en concentration

* Partie 12 de la série Contribution à la Phytochimie du genre *Gentiana*. Pour la partie 11, voir [1].