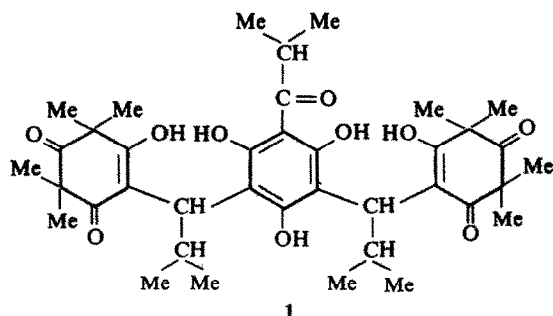


EXPERIMENTAL

Plant material. Plants were collected from Chandigarh (India) in August 1975. *C. lanceolatus* DC. and *E. citriodora* Hook. W.J. are indigenous to Australia and have been recently introduced



in Chandigarh (India) as ornamental plants. *P. guajava* L. is a native of tropical America that has been growing in India for the last three centuries. *S. cumini* (L.) Skeels is a native of India. Herbarium vouchers are deposited at the Botany Department Herbarium, Panjab University.

Preliminary tests. Et₂O extracts of the freshly collected plant materials (leaves and bark were treated separately) were examined on buffered Si gel TLC plates (pH 6; *n*-hexane-CHCl₃-EtOH (71.5:71.5:7) detection Fast Blue salt B).

Isolation of myrtucommulone A. Air-dried leaves of *C. lanceolatus* (800 g) were treated by the MgO-method [3-5], followed by column chromatographic purification (Si gel; C₆H₆). This yielded 25 mg of myrtucommulone A as yellow crystals, which, after recrystallization from Me₂CO, melted at 183-185° (lit. [11] 185-186°).

REFERENCES

- Hegnauer, R. (1969) *Chemotaxonomie der Pflanzen* Vol. 5, pp. 163-195. Birkhäuser Verlag, Basel.
- Hellyer, R. O. (1968) *Australian J. Chem.* 21, 2825.
- Widén, C.-J., Faden, R. B., Lounasmaa, M., Vida, G., v. Euw, J. and Reichstein, T. (1973) *Helv. Chim. Acta* 56, 2125.
- Widén, C.-J., Lounasmaa, M., Vida, G. and Reichstein, T. (1975) *Helv. Chim. Acta* 58, 880.
- Widén, C.-J., Lounasmaa, M., Jermy, A. C., v. Euw, J. and Reichstein, T. (1976) *Helv. Chim. Acta* 59, 1725.
- Lounasmaa, M., Widén, C.-J., and Huhtikangas, A. (1973) *Phytochemistry* 12, 2017.
- Lounasmaa, M., Widén, C.-J., and Huhtikangas, A. (1974) *Acta Chem. Scand.* B 28, 1200.
- Lounasmaa, M., Widén, C.-J., and Huhtikangas, A. (1974) *Acta Chem. Scand.* B 28, 1209.
- Lounasmaa, M. (1977) *Acta Chem. Scand.* B 31, 77.
- Lounasmaa, M., Widén, C.-J., Tuuf, C. M. and Huhtikangas, A. (1975) *Planta Med.* 28, 16.
- Kashman, Y., Rotstein, A. and Lifshitz, Y. (1974) *Tetrahedron* 30, 991.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 1852-1853. Pergamon Press Printed in England

SUR L'ANHYDRODEHYDROFOMENTARIOL, NOUVEAU PIGMENT DE *FOMES FOMENTARIUS**

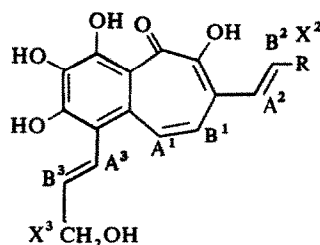
JEAN FAVRE-BONVIN†, NOËL ARPIN† et JARL GRIPENBERG‡

†Département de Biologie Végétale, Service de Phytochimie,
Université Claude Bernard, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France;
‡Department of Chemistry, Helsinki University of Technology, 02150 Espoo 15, Finland

(Received 22 April 1977)

Key Word Index—*Fomes fomentarius*; Polyporaceae; new benzotropolone; anhydrodéhydrofomentariol.

La croûte externe de *Fomes fomentarius*, polypore parasite des feuillus et notamment du hêtre *Fagus silvatica*, renferme diverses benzotropolones: en plus du fomentariol (1) [1], pigment majeur, ont été caractérisés le déhydrofomentariol (2) [2] et l'anhydrofomentariol (3) [3].



1: R = CH₂OH: Fomentariol
2 R = CHO: Déhydrofomentariol

L'identification d'un nouveau constituant mineur, l'anhydrodéhydrofomentariol (ADF) (4) fait l'objet de la présente note. Comme c'est le cas pour le déhydrofomentariol (2), l'effet bathochrome observé en spectrométrie UV-visible par rapport au fomentariol (1) indique la présence dans 4 d'une fonction aldéhydique conjuguée au chromophore.

De plus faible polarité que le déhydrofomentariol (élué de la colonne de polyamide acétylé avec 6% de MeOH dans C₆H₆, contre 10% pour 2) 4 donne un ion de plus haute masse à *m/e* 312 (100%) correspondant ici à l'ion moléculaire, alors que cette même masse de 312 correspondait à M-18 pour 2. On observe par ailleurs pour 4 la formation d'un dérivé tri TMSi à *m/e* 528 (312 + 3 × 72).

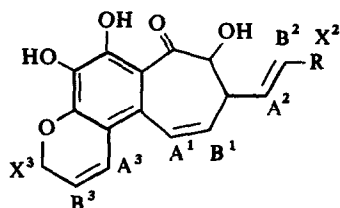
Ces données conduisent à l'idée que 4 dérive de 1 par modifications au niveau des deux groupements propénols: formation d'un groupement propénal d'une part, d'un cycle pyrane d'autre part. L'étude du spectre PMR (Tableau) montre clairement que ces modifications représentent la somme de celles observées dans 2 (groupement propénal sur le cycle tropolonique) et dans 3 (cycle pyrane) ce qui justifie la structure 4 proposée pour

*Recherches chimiotaxinomiques sur les Champignons 38. Pour 37 voir: Arpin, N. et Kühner, R. (1971) *Bull. Mens. Soc. Linn. Lyon* 4, 83.

Tableau 1. Valeur des déplacements chimiques (δ ppm/TMS) et des constantes de couplage (Hz) des constituants de *Fomes fomentarius* dans DMSO-D₆ (100 MHz)

	A ¹	B ¹	A ³	B ³	X ³	A ²	B ²	X ²
Fomentariol (1)	7,74 13 <i>d</i>	7,10 13 <i>d</i>	6,66 16-1,5 <i>dt</i>	5,96 16-5 <i>dt</i>	4,24 5-1,5 <i>dd</i>	7,16 16-1,5 <i>dt</i>	6,62 16-5 <i>dt</i>	4,24 5-1,5 <i>dd</i>
Dehydrofomentariol (2)	7,68 13 <i>d</i>	7,07 13 <i>d</i>	6,66 16-1,5 <i>dt</i>	5,97 16-5 <i>dt</i>	4,21 5-1,5 <i>dd</i>	8,17 16 <i>d</i>	6,91 16-7,5 <i>dd</i>	9,77 7,5 <i>d</i>
Anhydrofomentariol (3)	7,67 13 <i>d</i>	7,16 13 <i>m</i>	7,16 10 <i>m</i>	6,04 10-3 <i>dt</i>	4,87 3 <i>d</i>	7,16 16 <i>m</i>	6,62 16-5 <i>dt</i>	4,23 5 <i>d</i>
Anhydrodehydrofomentariol (4)	7,59 13 <i>d</i>	7,12 13 <i>d</i>	7,12 10 <i>d</i>	6,04 10-3 <i>dt</i>	4,89 3 <i>d</i>	8,16 16 <i>d</i>	6,88 16-7,3 <i>dd</i>	9,77 7,3 <i>d</i>

l'ADF. Enfin l'un de nous a obtenu l'ADF par déshydratation de 2 en présence d'acide tosylique dans THF, à chaud.



3 R = CH₂OH: Anhydrofomentariol
4 R = CHO: Anhydrodehydrofomentariol

PARTIE EXPERIMENTALE

Anhydrodehydrofomentariol (4). UV-vis.: $\lambda_{\max}$ dioxane (log ϵ):

242 (4, 18), 305 ép (4, 39), 340 (4, 60), 400 ép (3, 94), 488 (3, 44) nm; SM (70 eV-175°): *m/e* 312 (M⁺, 100%), *tr.* 312, 0631 calc. pour C₁₇H₁₂O₆: 312,06338, 283 (M-29, 20%), 266 (16%), 255 (13%), 237 (9%), 101 (18%).

Anhydrodehydrofomentariol TMSi. Préparé par action du BSTFA à 1% de TMCS sur une solution pyridinique de 4. SM (70 eV-175°): *m/e* à 528 (M⁺: 312 + 3 TMSi, 5%), 513 (M-15, 100%), 499 (2%), 485 (22%), 441 (5%), 425 (5%), 441 (2%), 395 (3%), 379 (2%), 367 (2%), 341 (2%), 323 (2%), 147 (17%), 75 (57%), 73 (100%).

Remerciements—Nous remercions M. Petiaud (IRC Lyon) pour l'enregistrement des spectres PMR.

REFERENCES

1. Arpin, N., Favre-Bonvin, J. et Steglich, W. (1974) *Phytochemistry* 13, 1949.
2. Gripenberg, J., Hiltunen, L. et Niinisto, L. (1976) *Cryst. Struc. Commun.* 5, 571.
3. Favre-Bonvin, J., Kaouadji, M. et Arpin, N. (1977) *Phytochemistry* 16, 495.

EUGENYL ISOVALERATE AND ISOEUGENYL ISOVALERATE IN THE ESSENTIAL OIL OF VALERIAN ROOT

HENK HENDRIKS, DICK SMITH and BERNARD HAZELHOFF

Laboratory of Pharmacognosy, Antonius Deusinglaan 2, Groningen, The Netherlands

(Revised received 13 May 1977)

Key Word Index—*Valeriana officinalis*; Valerianaceae; essential oil; eugenyl isovalerate; isoeugenyl isovalerate.

The essential oil (43.0 g) of *Valerian* roots, obtained by steam distillation, was submitted to column chromatography on Si gel using petrol (bp <40°) with an increasing percentage of Et₂O (0 → 100%) as the eluting solvent. Fraction 5 (petrol-Et₂O, 9:1) contained about 1.6 g of material which was investigated by GC-MS.

Bornylacetate and valeranone were present as the

main constituents in this fraction. Two other GLC peaks were observed, both with MS molecular ions at *m/e* 248 and a base peak of 164 indicating that they may be eugenol and isoeugenol. Only two other fragments at *m/e* 191 (1%) and *m/e* 248 (2%) were present in both MS.

Because of the presence of isovaleric esters in the essential oil of *Valerian* [1] both eugenyl isovalerate