

linalol, camphor, terpinen-4-ol, carvotanacetone, bornyl acetate, geranyl acetate, methyl cinnamate and nerolidol. Six other components were found and presumed to be either sesquiterpene alcohols or monoterpenoid compounds on the basis of the MS but could not be identified absolutely [2, 3].

Caodoukou was previously believed to come from the seeds of *Amomum globosum* Lour [4]. According to Lawrence *et al.* [5], the essential oil of the title plant contains mainly camphor and bornyl acetate and thus their results differ from our data.

EXPERIMENTAL

GLC was on 10% SE-30 at 150° with N₂ 50 ml/min. 1,8-Cineole, α -humulene and *trans, trans*-farnesol were isolated and identified from their IR, NMR and MS with authentic samples. GC-MS was carried out as for GLC but with He of 40 ml/min

as carrier gas and column temps of 150 and 170°. Ionization voltage was 80 eV.

Acknowledgement—We thank Mr Seiji Katayama of Shizuoka College of Pharmacy for measurement of NMR spectra.

REFERENCES

1. Anon. (1961) *Chun-yao-zhi (Peking)* II, 361.
2. Stenhagen, E., Abrahamsson, S. and McLafferty, F. W. (1974) *Registry of Mass Spectral Data*. Wiley, New York.
3. Cornu, A. and Massot, R. (1966) *Compilation of Mass Spectral Data* pp. B 42, 43, B75, B79. Heyden & Son, Paris.
4. Kimura, K. and Konoshima, M. (1956) *Yakuyō-shokubut-sugaku-kakuron (Hirokawa)* 61.
5. Lawrence, B. M., Hogg, J. W., Terhune, S. J. and Pichitakul, N. (1972) *Phytochemistry* 11, 1534.

Phytochemistry, 1978, Vol 17, pp 809-810 Pergamon Press Printed in England

GUAIIEN-(5)-OL-(11), EIN NEUER GUAIIAN-ALKOHOL AUS GURJUN-BALSAM

GERHARD RÜCKER* und FRIEDRICH WILHELM HEFENDEHL†

*Institut für Pharmazeutische Chemie der Westf. Wilhelms-Universität, Münster, Hittorfstraße 58, D-44 Münster; †Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität Freiburg, Schänzlestraße 9/11, D-78 Freiburg, W. Germany

(Received 24 October 1977)

Key Word Index—*Dipterocarpus*; Dipterocarpaceae; gurjun-Balsam; guaiien-(5)-ol-(11); new guaiiane alcohol

Für Gurjun-Balsam aus verschiedenen *Dipterocarpus*-Arten des asiatischen Raumes (Dipterocarpaceae) [1, 2] ist das Vorkommen von Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen charakteristisch [1-5]. Hinweise auf oxigenierte Sesquiterpene sind spärlich und unklar.

Auf Sumatra werden zwei Typen Gurjun-Balsam gehandelt, von denen eine durch einen hohen Gehalt an α -Copaen, die andere an α -Gurjunen charakterisiert ist [3]. Im letzteren Balsam befindet sich neben einer Reihe von Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen ein Sesquiterpen-Alkohol C₁₅H₂₆O (1), der aus dem Rohbalsam durch fraktionierte Wasserdampfdestillation, sc und gc isoliert wurde. ¹H-NMR, ¹³C-NMR und IR zeigen eine trisubstituierte Doppelbindung und damit eine bicyclische Grundstruktur. Aus dem 100%-Peak des MS bei *m/e* = 59 [6] sowie dem Signal für zwei Methyl-Gruppen im ¹H-NMR bei δ = 1.14 und 1.16 ppm ergibt sich, daß eine Hydroxy-isopropyl-Gruppe vorliegt. Dies wird durch Dehydratisierung bestätigt: in den Dehydratisierungsprodukten 2 und 3 ist eine Isopropenyl-bzw. eine Isopropyliden-Gruppe nachweisbar (IR, ¹H-NMR). 1 läßt sich nicht durch CrO₃/H₂SO₄ oxidieren. Im ¹H-NMR (Tabelle 1) koppelt das Signal des olefinischen Protons bei δ = 5.37 mit einem Multiplett (1H) bei δ = 3.00 ppm. Mit dem Shift-Reagenz Eu(FOD)₃ nimmt die Verschie-

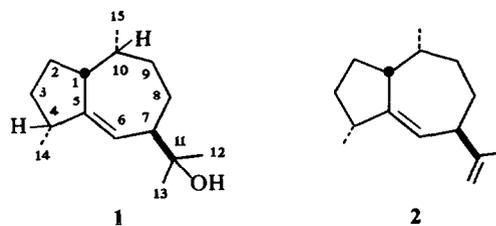
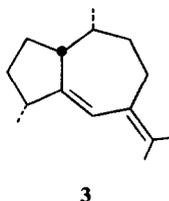


Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 1 (CDCl₃) und 3 (CD₂Cl₂) (δ -Werte in ppm, 90 MHz, TMS als innerer Standard; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett)

	1	$\Delta\delta^*$	3
4-H			t 2.90
6-H	m 5.37	1.52	s 6.13
7-H	m 3.00	1.27	
8-H			m 2.29
12, 13-H	s 1.14		s 1.69
	s 1.16	2.07	s 1.73
	d 1.02	0.34	d 1.08
14-H	$J_{4,14} = 6.5$ Hz		$J_{4,14} = 7.04$ Hz
	d 0.77	0.25	d 0.80
15-H	$J_{10,15} = 6.5$ Hz		$J_{10,45} = 7.0$ Hz

* IUPAC-Nomenklatur: 3,8-Dimethyl-5-(α -hydroxy-isopropyl)-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydroazulen.

* Mit 0.8 Mol Eu(FOD)₃-d₂₇ (Merck).



bung in folgender Reihenfolge ab (Tabelle 1): 12,13-H > 6-H > 7-H, 14-H > 15-H. Das UV des Dehydratisierungsproduktes **3** zeigt ein pentasubstituiertes Dien (λ_{\max} : Ber. 249; Gef. 247 nm); offenbar ist die Hydroxyisopropyl-Gruppe am zur Doppelbindung α -ständigen Kohlenstoff gebunden. Dieses Strukturelement und die beiden sekundären Methyl-Gruppen ($^1\text{H-NMR}$) lassen zusammen mit einer positiven Azulenogen-Reaktion auf der DC-Platte [7] für **1** das Grundgerüst eines Guaians vermuten. In Einklang hiermit ist das Dehydratisierungsprodukt **2** nach dem IR mit γ -Gurjunen identisch, das von Ehret und Ourisson [5] schon früher aus Gurjun-Balsam isoliert wurde: **2** konnte auch als Bestandteil des untersuchten Gurjun-Balsam identifiziert werden [3]. Die nach Dehydratisierung isolierte zweite Substanz besitzt nach ihren spektroskopischen Daten die Struktur **3**. Damit ergibt sich für **1** die Struktur des Guaien-(5)-ols-(11)*. Ausgehend von der Tatsache, daß **2** die gleiche Richtung der optischen Drehung (+) wie γ -Gurjunen aufweist [5], wird für **1** die angegebene Stereochemie vorgeschlagen.

1 ist nach ihrer optischen Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 75^\circ$ nicht identisch mit dem schon früher aus Galbanum isolierten Galbanol ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 2,8^\circ$), dessen Doppelbindung innerhalb des Hydroazulen-Gerüsts nicht festgelegt werden konnte [8].

EXPERIMENTELLES

UV: Zeiss DMR 21, IR: Perkin-Elmer 457; $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker-Physik WH 90; MS: Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6D; GC/MS: Varian-Mat Aerograph 2700/CH 7; Opt. Drehung: Zeiss LEP-A1; GC: Carlo Erba 2101 A (analytisch), Varian 2720-1 (präparativ).

Ausgangsmaterial. Auf Sumatra käuflich erworbener Gurjun-Rohbalsam. (Die genaue botanische Herkunft wird von den Lieferanten nicht mitgeteilt).

Guaien-(5)-ol-(11) (1). Die bei der fraktionierten Wasserdampfdestillation des Rohbalsams zuletzt übergelassenen Anteile wurden durch Trocken-SC (Kieselgel Woelm; Hexan: Hexan-

Äther, 9:1) aufgetragen. R_f 0.13 (Hexan-Äther, 9:1) ergab ein farbloses Öl, das durch GC (OV17, 3 m \times 6.3 mm, He 60 ml/min, 190°, R_t = 52 min; PEG 20 M, 3 m \times 6.3 mm, He 60 ml/min, 190°, R_t = 44 min) gereinigt wurde. Gehalt an (1), bezogen auf den wasserdampflichen Teil des Rohbalsams: 35%. Farbloses Öl. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 75^\circ$ (CHCl₃, c 1.4). Gef.: C, 80.48; H, 11.66%. Ber. für C₁₅H₂₆O: C, 81.02; H, 11.79%. UV (Äthanol): Endabsorption. IR (Film): 3400 s, 1145 s(OH); 3060 w, 1660 w(C=C) cm⁻¹. $^1\text{H-NMR}$: Tabelle 1. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃; 22.63 MHz; δ [ppm] CDCl₃/TMS; in Klammern Aufspaltung im 'off resonance-Spektrum): 150 (s, C-5), 119 (d, C-6), 74 (s, C-11), 52 (s, C-7), 43 und 41 (d, C-1 bzw. C-4), 35, 34, 33, 28, 28, 27, 24, 19 und 17 (C-14 bzw. C-15). MS (70 eV) m/e (%): 222 (<1), 207 (2), 204 (12), 186 (8), 164 (74), 161 (17), 149 (96), 135 (37), 123 (8), 122 (22), 121 (32), 109 (20), 108 (2), 107 (49), 105 (22), 95 (31), 94 (30), 93 (38), 91 (23), 81 (46), 79 (27), 77 (16), 69 (12), 68 (20), 67 (27), 59 (100), 55 (27), 43 (32), 41 (31), 32 (17).

γ -Gurjunen (**2**), 50 mg **1** wurden in 5 ml abs. Pyridin mit 0.2 ml POCl₃ 1 hr bei Raum-Temp. gerührt, mit H₂O verdünnt und mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Einengen der organ. Phase wurde durch präparative GC getrennt (OV17, 3 m \times 6.3 mm, 175°, He 60 ml/min) Die Fraktionen mit R_t = 38 min ergaben ein farbloses Öl; IR vgl. [5]. GC/MS (3.8% SE 30, 50° bis 250°, 10°/Min.: 70 eV) m/e (%): 204 (83), 189 (49), 175 (18), 161 (100), 148 (23), 147 (45), 133 (45), 122 (53), 121 (78), 119 (60), 107 (100), 105 (95), 95 (28), 93 (70), 91 (93), 81 (78), 79 (66), 77 (45), 67 (38), 55 (52), 41 (70).

Guaia-5, (7,11)-dien (3): wie **2**. Die Fraktionen mit R_t = 50 min ergaben ein farbloses Öl. UV (MeOH) 247 nm. IR (Film): 1443 s, 1370 s, 1280 m, 1208 w, 1170 m, 1123 w, 1090 w, 1040 w, 975 w, 970 w, 950 w, 925 w, 880 w, 870 w, 859 m. $^1\text{H-NMR}$: Tabelle 1. GC/MS (wie **2**) m/e (%): 204 (100), 189 (50), 175 (10), 161 (90), 149 (26), 147 (25), 133 (29), 122 (28), 119 (41), 107 (28), 105 (55), 93 (21), 91 (39), 81 (18), 67 (11), 55 (17), 41 (24).

Anmerkungen. Wir danken Herrn Prof. G. Ourisson, Straßburg, für die Überlassung des IR-Spektrums des γ -Gurjunens sowie Fr. M. Weber für die Durchführung der Isolierungsarbeiten.

LITERATUR

- Gildenmeister, G. und Hoffmann, Fr. (1961) *Die Ätherischen Öle* Bd. VI, 25.
- Bisset, N. G., Diaz, M. A., Ehret, C., Ourisson, G., Palmade, M., Patil, F., Pesnelle, P. und Streith, J. (1966) *Phytochemistry* **5**, 865.
- Hefendehl, F. W., unveröffentlicht.
- Teisere, P. (1969) *Recherches (Paris)* **17**, 37.
- Ehret, C. und Ourisson, G. (1969) *Tetrahedron* **25**, 1785.
- Friedel, R. A., Shultz, J. L. und Sharkey, A. G. (1956) *Anal. Chem.* **28**, 926.
- Stahl, E. (1953) *Deut. Apotheker Ztg.* **93**, 197.
- Wichtl. M. (1963) *Planta Med.* **11**, 53.