

ZUR STRUKTUR DES NARDOSINONS[†]

G. Rücker

Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-
Universität Münster

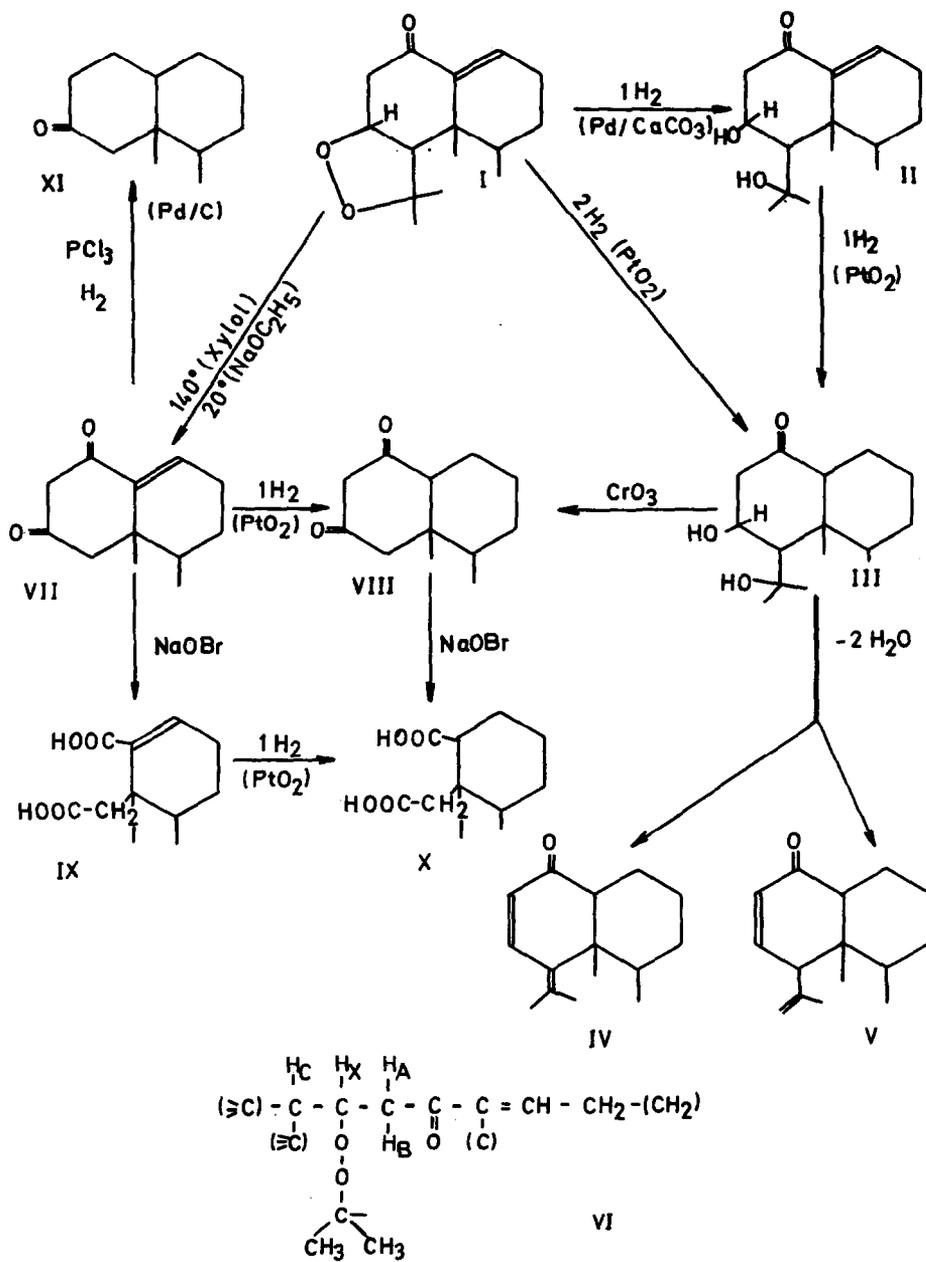
(Received in Germany 9 May 1968; received in UK for publication 16 May 1968)

Für das Nardosinon (C₁₅H₂₂O₃; F. 108-110°C), das K.E. S c h u l t e und Mitarb. (1) aus Nardostachys chinensis Batalin isoliert haben, wurde die Struktur I abgeleitet (2).

I besitzt eine cisoiden α - β -ungesättigte Ketogruppe (Dinitrophenylhydrazon, F. 162-165°C; katalyt. Hydrierung; UV-, IR- und KMR-Spektrum) und ist tricyclisch. Ketogruppe und Doppelbindung stehen heteroanular.

Mit TiOSO₄ bzw. KI gibt I positive Reaktionen auf Peroxide; mit Pb (OOCCH₃)₄ erfolgt keine Reaktion. Die Umsetzung mit KI (quantitativ; 1,5 Std., 30-40°C) und die Hydrierung (1 H₂; Pd/CaCO₃-Katalysator) führen zum Nardosinondiol (II) (C₁₅H₂₄O₃; F. 141-143°C), das eine sek. und eine tert. Hydroxylgruppe besitzt (CrO₃-Oxidation; akt. H; KMR-Spektrum). Mit 1 Mol H₂ (vorreduziertes PtO₂) geht II in das Dihydrondardosinondiol (III) (C₁₅H₂₆O₃; F. 128-129°C) über. Abspaltung von 2 H₂O aus III (Pyrolyse bzw. verd. H₂SO₄) führt zu IV (C₁₅H₂₂O; n_D¹⁵ 1.5170) bzw. V (C₁₅H₂₂O; F. 43-44°C); diese Reaktionen beweisen das Vorliegen eines durch zwei geminale Methylgruppen substituierten 1.2-Dioxolan-Ringes in I.

Die Anordnung der Substituenten in I ergibt sich aus dem KMR-Spektrum (CDCl₃; Si(CH₃)₄ als innerer Standard). Eine der Ketogruppe benachbarte CH₂-Gruppe ($\delta_A = 2,55$ ppm; 1 H; $\delta_B = 2,89$ ppm; 1 H) bildet mit H_X ($\delta_X = 4,90$ ppm; 1 H), das an das C-Atom gebunden ist, welches die Peroxidgruppe trägt, ein ABX-System ($J_{AB} = -18,4$ Hz; $J_{AX} = 2,0$ Hz; $J_{BX} = 7,0$ Hz). In Nachbarstellung zu H_X befindet sich eine Methingruppe (H_C) ($\delta_C = 2,93$ ppm; D; J = 9,0 Hz), die an zwei quartäre C-Atome gebunden ist. Das olefinische H-Atom ($\delta = 7,03$ ppm; 1 H; Tr; J = 4,0 Hz) steht in β -Stellung zur Ketogruppe und ist von zwei gesättigten Protonen benachbart



($\delta = 2,27$ ppm; 2 H). I besitzt eine sekundäre ($\delta = 1,02$ ppm; 3 H; D; J = 6,0 Hz) und 3 tert. Methylgruppen ($\delta = 1,13$ ppm; 6 H; S; $\delta = 1,38$ ppm; 3 H; S).

Diese Ergebnisse führen zur Teilstruktur VI.

I spaltet in siedendem Xylol bzw. mit NaOC_2H_5 bei Raumtemp. Aceton ab und geht in das Δ^8 -5.10-Dimethyloctalindion-(1.3) (VII) ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$; F. 210-212°C; $p_{\text{KA}} 6,4$) über, das zum 5.10-Dimethyldecalindion-(1.3) (VIII) ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$; F. 162-163°C; $p_{\text{KA}} 6,6$) hydriert werden kann (1 H_2 ; vorreduziertes PtO_2). Die Struktur von VII und VIII ergibt sich aus den UV-, IR-, KMR- und Massenspektren und durch Abbau (NaOBr) (3) zur 1.6-Dimethyl-2-carboxycyclohexen-(2)-yllessigsäure (IX) ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$; F. 182-185°C) bzw. zur 1.6-Dimethyl-2-carboxycyclohexyl-essigsäure (X) ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$; F. 151-154°C). Aus den Enolchloriden von VII entsteht ein Gemisch von Decalonen, aus dem das 8.9-Dimethyldecalon-(2) (XI) (4) abgetrennt wurde. VIII wird auch bei der CrO_3 -Oxidation aus III gebildet.

Aus VI und VII läßt sich für das Nardosinon die Struktur I (4-Oxo-8.8a.9.9-tetramethyl-2a.3.4.6.7.8.8a.8b-octahydronaphtho-[1.2-c]-1.2-dioxol) ableiten. Sie befindet sich mit den spektroskopischen Daten und den Ergebnissen weiterer Abbaureaktionen in guter Übereinstimmung.

Eine ausführliche Darlegung der Ergebnisse wird an anderer Stelle erscheinen.

L I T E R A T U R

=====

+) Vorläufige Mitteilung.

- (1) K.E. Schulte, G. Rücker, G. Glauch, Tetrahedron Letters (London) 1965, 3083; Planta medica 15, 274 (1967)
- (2) G. Rücker, Vortragstagung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, Würzburg, 1967; ref. Pharmaz. Ztg. 41, 1447 (1967); Dtsch. Apotheker-Ztg. 107, 1413 (1967); Mitt. dtsch. pharm. Ges. 38, 45 (1968)
- (3) C. A. R. Kon u. M. Qudrat-I-Khuda, J. chem. Soc. (London) 1926, 3071
- (4) J. E. Gurst u. C. Djerassi, J. chem. Soc. 86, 5542 (1964)