

CARTA AL EDITOR

NUEVAS CROMONAS DE LA NEOCHAMELAE
PULVERULENTA ERNDT

POR

A. G. GONZÁLEZ, J. P. CASTAÑEDA y B. M. FRAGA

*Departamento de Química Orgánica. Universidad de La Laguna.
Instituto de Investigaciones Químicas. C. S. I. C. Tenerife*

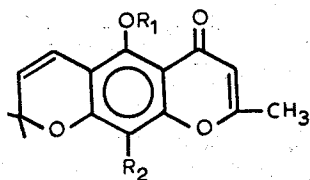
Recibido el 5 de abril de 1973

La *Neochamelae pulverulenta* (Vent) Erndt, también llamada *Cneorum pulverulentum* Vent, pertenece a la familia de las *Cneoráceas* y es un endemismo de las Islas Canarias (1). Semillas de esta planta se han encontrado en los enterramientos de los antiguos habitantes de estas Islas. En esta comunicación damos cuenta del aislamiento y estructura de tres nuevas cromonas aisladas de esta especie.

Por cromatografía del extracto alcohólico de dicha planta se obtuvieron cuatro cromonas que designaremos como productos A, B, C y D, de acuerdo con el orden de elución.

Para el producto A, P.F. 96,5-8°C, fórmula empírica $C_{20}H_{22}O_4$, proponemos la estructura I (2). En el I.R. presenta una ancha banda de absorción a ν_{\max} 3000 cm^{-1} , asignable al OH en 5 asociado al grupo carbonilo de la cromona, y otra a 1660 cm^{-1} , correspondiente al grupo cetónico conjugado de la γ -pirona. Su espectro RMN, importante en el esclarecimiento de su estructura, muestra un singulete a 7,68 τ , que corresponde al metilo en 2 del anillo cromona, y otro singulete a 4,00 se debe al hidrógeno vinílico en α al carbonilo. Los protones vinílicos del anillo croménico presentan como señales dos dobletes centrados a 3,25 y 4,42 τ ($J = 10$ cps), resonando los dos metilos como un singulete a 8,48 τ . La cadena lateral sobre C-8 presenta señales a 6,70 τ (d, 2H), 4,82 τ (t, 1H), 8,20 y 8,32 (3H c/u) correspondientes a dos metilos. Por último, el protón fenólico, asociado con el grupo carbonilo de la γ -pirona, aparece a -2,90 τ . Por estos datos espectrales no podemos desechar la estructura V para el producto A.

Por hidrogenación catalítica del producto A, con C/Pd en acetato de etilo, se obtiene su tetrahidroderivado II de P.F. 118-9°, sus constantes no coinciden con las reseñadas para la hexahidródeoxi-sorbifolina III, P.F. 96-8°, formada en la hidrogenación de la sorbifolina IV (3). Este resultado está de acuerdo con la estructura I y no con la otra posibilidad V. Por acetilación de I, calentando durante ocho horas a reflujo con anhídrido acético y piridina, se obtiene el acetato VI. Se observa que la acetilación origina en I un desplazamiento diamagnético de 0,20 cps en la señal del protón α -croménico y un desplazamiento paramagnético de 0,15 cps en la correspondiente al protón β , este comportamiento de VI en RMN (CCl_4) está de acuerdo con la estructura lineal I y no con la angular V (4).

 R_1 R_2

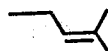
I

H



VI

Ac



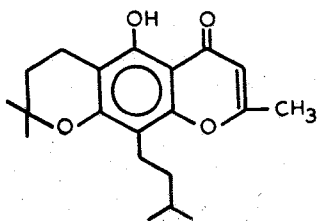
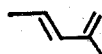
VII

H

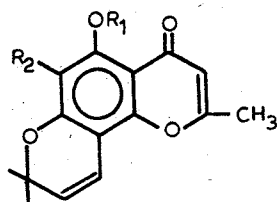


VIII

Ac

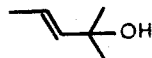


II

 R_1 R_2

IV

H



V

H



IX

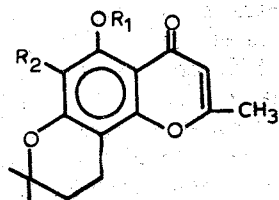
H

H

XII

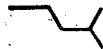
Ac

H

 R_1 R_2

III

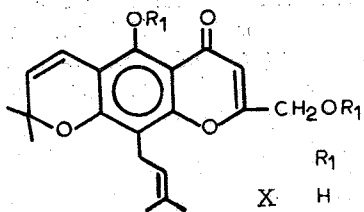
H



XIII

H

H

 R_1

X: H

XI: Ac

La conclusión de que al componente A le debe corresponder la estructura I y no la V se confirma en el tratamiento ácido de dicha cromona, en el cual, no sufre ninguna ciclación mientras V se cicla fácilmente (5).

En segundo lugar se obtuvo la cromona B, P.F. 168-174° y fórmula empírica $C_{20}H_{20}O_4$ (M^+ 324,1360) para la cual proponemos la denominación de *neochamelina* al no encontrarla descrita en la literatura consultada. En el I. R. presenta absorciones a 1660 y 1620 cm^{-1} , características de las cromonas, y a 3040 y 890 cm^{-1} , típicas de un grupo metileno terminal, asimismo presenta la banda de absorción ancha a 3000 cm^{-1} correspondiente a las 5-hidroxi cromonas. Su espectro de U. V. muestra máximos de absorción a 235 y 298 nm, propios de cromonas (6). Las señales que presenta en su espectro RMN para los anillos cromeno y cromona son muy semejantes a las equivalentes en la cromona I, ambos productos se muestran diferentes en la naturaleza de la cadena sobre C-8; así, un par de dobletes centrados en 2,65 (1H, J = 18 Hz) y 3,46 τ (1H, J = 18 Hz) se asigna a dos protones vinílicos en posición trans. Un singulete ancho a 5,00 (2H) se debe al grupo metileno terminal y otro singulete a 8,05 debe proceder de un grupo metileno sobre doble enlace. Entos datos espectroscópicos nos permiten asignar a la neochamelina la estructura VII, la cual es confirmada al obtenerse su exahidroderivado II, por hidrogenación catalítica con C/Pd en acetato de etilo, idéntico al tetrahidroderivado de I.

La tercera cromona que aislamos, y que denominamos producto C, forma agujas de metanol de P.F. 158-161°C, fórmula empírica $C_{15}H_{14}O_4$ (M^+ 258), da un monoacetato (XII) de P.F. 149-52°C y un dihidroderivado (XIII) de P.F. 241-242°C. Su espectro de RMN presenta las señales correspondientes a los anillos cromeno y cromona y una señal a 3,70 τ de un protón aromático. Por sus constantes y datos espectroscópicos esta cromona C es identificada con la alloptaeroxylina IX aislada por primera vez del *Ptaeroxylon oblicum* (7), luego la *Cedrolopsis grevei* (8) y por último ha sido sintetizada (9).

Una cuarta cromona D eluida, cristaliza como agujas en metanol de P.F. 145-7°C y fórmula empírica $C_{20}H_{22}O_5$, no la hemos encontrado descrita en la literatura consultada, por lo que proponemos que se denomine, dado su origen, *pulverocromenol*. Su espectro RMN, muy semejante al de la cromona I, presenta señales propias del anillo cromeno, de la cadena isoprénica y de un anillo de γ -pirona sustituido en C-3. La única diferencia entre los espectros de ambas sustancias es que en el del pulverocromenol no aparece la señal a 7,70 τ del metilo sobre C-2, apareciendo, en cambio, un singulete a 5,38 τ (2H) debido a la presencia sobre dicho carbono de un agrupamiento hidroximetilénico. Este grupo funcional causa un desplazamiento paramagnético en el protón sobre C-3 de 0,40 ppm, en relación con el correspondiente átomo de H en I. Los datos espectrales están de acuerdo con la estructura X para esta nueva cromona.

Por acetilación energética del pulverocromenol se forma un diacetato XI cuyo espectro de RMN presenta la señal de los dos protones $-CH_2OAc$ desplaza a 5,05 τ , como era de esperar. Asimismo, como en el caso de I, la acetilación del hidroxilo fenólico causa un desplazamiento de +0,23 en el protón α y de -0,16 en el β ($CDCl_3$), lo que está de acuerdo con las estructuras X y XI que le hemos asignado respectivamente a esta nueva cromona y a su acetato.

BIBLIOGRAFIA

- (1) PITARD, J., y PROUST, L.; *Les Iles Canaries. Flore de L'Archipel*. Paul Klincksieck. Paris, 1908; 145 páginas.
- (2) TAYLOR, D. R. y WEIGHT, J. A.; *Rev. Latinoam. Quim.*, **84**, 2 (1971).
- (3) CHAN, W. R.; TAYLOR, D. R., y WILLIS, C. R.; *J. Chem. Soc.*, 2540 (1967).
- (4) ARONE, A.; CARDILLO, G.; MERLINI, L., y MONDELLI, R.; *Tetrahedron Letters*, **43** 4201 (1967).
- (5) JAIN, A. C.; KHANNA, V. R.; LAL, P., y SESHADRI, T. R.; *Ind. J. Chem.*, **8**, 480 (1970).
- (6) DEAN, F. M.; *Naturally Occurring Oxygen King Compounds*. Butterworths; Londres, 1963, 252 páginas.
- (7) DEAN, F. M., y TAYLOR, D. A. H.; *J. Chem. Soc.*, 114 (1966).
- (8) DEAN, F. M., y ROBINSON, M. L.; *Phytoch.*, **10**, 3221 (1971).
- (9) BAJWA, B. S.; LAL, P., y SESHADRI, T. R.; *Ind. J. Chem.*, **9**, 17 (1971).