

Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx. 21, 92-96 (1969).

CORRELACION DE LOS DERIVADOS NAFTALENICOS DE LA  
*CACALIA DECOMPOSITA* CON LOS FURANOEREMOFILA-  
NOS VII\*

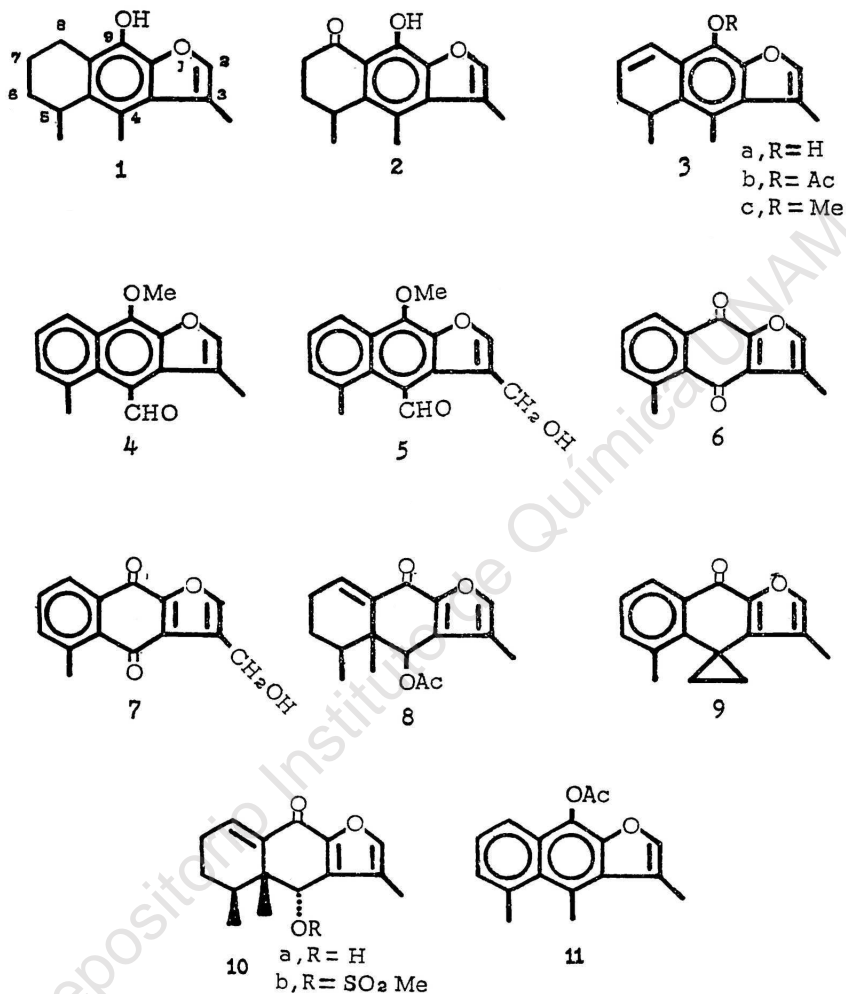
J. Romo

Contribución No. 298 del Instituto de Química.  
Recibido, agosto 20, 1969.

Se ha encontrado que la mayor parte de los productos naturales aislados de la *Cacalia decomposita* A. Gray, pertenecen al grupo del furano naftaleno, y sus estructuras han sido demostradas por reacciones de degradación y mediante correlaciones de unos productos con otros: el cacalol 1<sup>a</sup> tiene como esqueleto al furano tetrahidronaftaleno; la cacalona 2<sup>a</sup>, posee un grupo cetónico en el anillo alicíclico; el éter metílico del dehidrocacalol 3c<sup>2</sup> tiene ya una doble ligadura en ese anillo; la maturinina 4<sup>3</sup> es totalmente aromática, además de que el metilo en 4 está oxidado a aldehído; la maturina 5<sup>3</sup> en la que metilo en 3 está oxidado a alcohol y en la maturinona 6<sup>3</sup> y la maturona 7<sup>3</sup> el anillo central está en forma quinoidea. La posición del metilo en las fórmulas que a continuación se dan, difieren de la que tenía en las originales, debido a las razones expresadas en la referencia 5.

Sin embargo, la incertidumbre sobre la posición en que se encuentra el metilo del anillo alicíclico del cacalol 1 había impedido establecer una relación biogenética con otros sistemas conocidos. El aislamiento de la decompositina 8<sup>4</sup> como componente de la misma planta, y que se caracterizó como un furoeremofilano, sugiere una

\* Un resumen de este trabajo se presentó en el VI Symposium Internacional sobre la Química de los Productos Naturales (esteroides y terpenos) en México, D. F., abril de 1969, de la IUPAC.



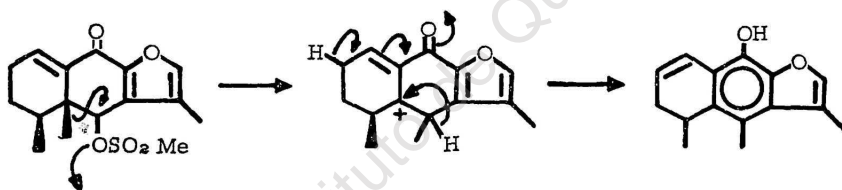
íntima relación biogénica entre estos dos tipos de productos naturales. La posición del grupo metilo del cacalol fue definitivamente establecida en la posición 5 mediante estudios espectroscópicos del derivado ciclopropílico **9**<sup>s</sup> y por la transposición de la desacetil 6-epidecompostina **10a**<sup>s</sup> que dio el compuesto **3a**, el cual se

acetiló (3b) y se aromatizó para dar el producto 11, que resultó idéntico al obtenido por aromatización directa del cacalol.<sup>1</sup>

Además, se logró la síntesis de la maturinona,<sup>5\*</sup> con lo cual se confirma la estructura del producto natural y la de los demás furo-naftalenos aislados de la *Cacalia decomposita*.

Al contar con una cantidad mayor de desacetil 6-epidecompostina 10a obtenida de otra planta\*\* se volvió a repetir la transformación de 10b a 3a y este producto se metiló con sulfato de metilo, obteniéndose 3c idéntico al producto natural.

Muy probablemente, la configuración del metilo en 5 en el cacalol 1, en la cacalona 2 y en el éter metílico del dihidro cacalol 3, tienen configuración  $\beta$ , ya que el mecanismo por el cual se transpone el metilo angular del mesilato de la desacetil-6-epidecompostina 10a, cuando se hierve con colidina, no implica una inversión en el centro asimétrico en 5:



### PARTE EXPERIMENTAL\*\*\*

#### *Transposición de desacetil 6-epidecompostina 10a a dehidrocacalol 3a.*

A una solución enfriada con hielo de 230 mg de 10a en 4 ml de piridina, se le agregó 1 ml de cloruro de mesilo. Se dejó 4 horas a temperatura ambiente, se agregó hielo y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con ácido clorhídrico diluido, luego con agua y se evaporó a sequedad al vacío. El residuo se

\* Simultáneamente se publicó otra síntesis de maturinona por un camino diferente. [P. M. Brown y R. H. Thomson, *J. Chem. Soc. (C)*, 1184 (1969)].

\*\* Agradezco a los Dres. Tirso Ríos y Alfredo Ortega el haber proporcionado esta muestra. Sus resultados están por publicarse.

\*\*\* Véase nota en la página 40.

disolvió en 6 ml de  $\gamma$ -colidina y se calentó a ebullición durante 4 horas. Se agregó acetato de etilo, y después de eliminar la colidina en la forma usual, el residuo se cromatografió en 4 g de alúmina. Las fracciones cristalinas, eluidas con benceno se juntaron y recristalizaron de éter isopropílico-hexano, obteniéndose 60 mg de dehidro cacalol 3a, p. f. 135-136° (se había dado un p. f. 124-125°);<sup>5</sup>  $\lambda$  máx. 228 (15 000) y 285  $m\mu$  (17 600) con inflexiones a 228 (11 200), 317 (5 700) y 330  $m\mu$  (4 000). Analiza para  $C_{15}H_{16}O_2$ .

#### *Obtención del acetato aromático 11.*

En 1 ml de  $Ac_2O$  y 1 ml de piridina, se acetilaron 40 mg de dehidro cacalol 3a. El acetato resultante, sin purificación, se disolvió en 10 ml de benceno, se le agregaron 100 mg de DDQ y se calentó a ebullición durante 30 min. Se agregó hexano, se filtró la solución y se cromatografió en alúmina. Las fracciones cristalinas se combinaron y recristalizaron de éter-hexano (R, 8 mg); p. f. 152-154°. El punto de fusión de la mezcla con el producto de aromatización del acetato de cacalilo,<sup>1</sup> no se abatió, y los espectros en el IR fueron idénticos.

#### *Obtención del éter metílico del dehidro cacalol 3c.*

Se disolvieron 30 mg de dehidro cacalol 3a, (obtenidos por transposición de la desacetil 6-epidecompostina 10a), en 8 ml de acetona y se les agregó 1.5 g de carbonato de potasio en polvo y 0.5 g de sulfato de dimetilo. Se calentó a ebullición durante 4 horas; se agregaron 0.5 g más de sulfato de dimetilo y se volvió a calentar durante otras 4 horas. Después de proceder en la forma usual, se sublimó el residuo al vacío. Se obtuvieron 20 mg de éter metílico de dehidro cacalol 3c, p. f. 79-80° (el p. f. no se abate al mezclar este producto con una muestra del producto natural y los espectros en el IR fueron idénticos).

## RESUMEN

El haber aislado de la *Cacalia decomposita* cacalol 1 al mismo tiempo que decompostina 8, permite suponer que hay una íntima

relación biológica entre estas sustancias. La posición en que se encuentra un metilo del cacalol se ha fijado en la posición C<sub>5</sub>, mediante la transposición de la desacetil-6-epidecompostina 10a, que produce 3a; éste a su vez, se acetiló a 3b y se aromatizó a 11, el cual es idéntico al producto que se obtiene por aromatización directa del cacalol I.

#### ABSTRACT

The isolation of decompostin of structure 8 as a component of the same plant from which cacalol (I) was isolated suggests an intimate relationship of the biological action of these substances. The position of attachment in cacalol of the methyl group at C<sub>5</sub> has (now) also been established by a rearrangement of desacetyl 6-epidecompostin 10a resulting in compound 3a, which in turn was acetylated to 3b and aromatized to 11. The latter has been shown to be identical with the product of direct aromatization of cacalol.

#### BIBLIOGRAFIA

1. J. Romo y P. Joseph-Nathan, *Tetrahedron* **20**, 2331 (1964).
2. J. Romo, L. Rodríguez-Hahn, A. Manjarrez, E. Rivera y J. Bellido, *Este Boletín*, **20**, 19 (1968).
3. J. Correa y J. Romo, *Tetrahedron* **22**, 685 (1966).
4. L. Rodríguez-Hahn, A. Guzmán y J. Romo, *Ibid.*, **24**, 477 (1968).
5. H. Kakisawa, Y. Inouye y J. Romo, *Tetrahedron Letters* **24**, 1929 (1969).