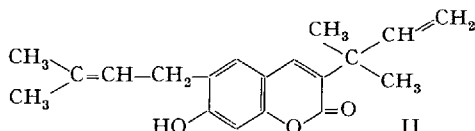
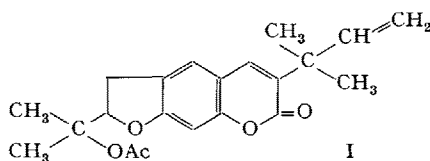


SPECIALIA

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces brèves communications. – Für die Kurzmitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed in the authors' brief reports. – Ответственность за короткие сообщения несёт исключительно автор. – El responsable de los informes reducidos, está el autor.

3-(1',1'-Dimethylallyl)-6-(3',3'-dimethylallyl)-umbelliferon (Gravelliferon) aus den Wurzeln von *Ruta graveolens*

Natürlich vorkommende Cumarin-Derivate, die Substituenten in 3-Stellung tragen, sind bisher nur vereinzelt beschrieben worden¹. Zu diesem Cumarin-Typ gehört das Rutamarin (I), das im Kraut und in den Wurzeln von *Ruta graveolens* aufgefunden wurde²⁻⁴.



In der Wurzel der gleichen Pflanze findet sich in geringer Menge (0,0075% bezogen auf das Trockengewicht der Wurzel) ein weiteres, dem Rutamarin chemisch verwandtes 3-substituiertes Cumarin-Derivat (II).

Die optisch inaktive Verbindung wurde durch Säulenchromatographie (Sorptionmittel: Kieselgel; Elutionsmittel: Bzl.) des Petroläther-Extraktes der luftgetrockneten Wurzel gewonnen⁵. Smp. 166–168° (Cyclohexan); ($C_{19}H_{22}O_3$; MG 298 Massenspekt.) UV-Spektrum ($CHCl_3$): λ_{max} : 330 nm ($\log \epsilon = 4,17$), λ_{min} 268 nm ($\log \epsilon = 3,47$). IR-Spektrum (KBr): Banden bei ca. 3200 (br.), 1670 und 1602 cm^{-1} . Das UV-Spektrum von II deutet auf einen Abkömmling des 7-Hydroxycumarins hin⁶. Bei Zusatz von Alkali verschiebt sich das UV-Spektrum um 50 nm bathochrom. Die starke Rotverschiebung der Lactonbande im IR-Spektrum wird bei hydroxylierten Cumarin-Derivaten häufiger beobachtet^{7,8}. Beim Umbelliferon liegt sie vergleichsweise bei 1690 cm^{-1} (KBr). Das KMR-Spektrum von II (60 MHz, $CDCl_3$) zeigt die für einen 1,1-Dimethylallyl-Rest charakteristischen Signale (TMS=0 ppm): 1,48 (6H) s., ca. 5 (2H), 6,2 (1H) qu.² Signale bei 1,75 (6H) br.s., 3,4 (2H) d. ($J = 7$ c/sec) und ca. 5 (1H) t. können einer kernständigen 3,3-Dimethylallyl-Gruppe zugeordnet werden. Zwar erscheint meist von den beiden nichtäquivalenten Methylgruppen des 3,3-Dimethylallyl-Restes die trans zum Vinylwasserstoff stehende im höheren Feld⁹, bisweilen kollabieren die Signale jedoch zu einem breiten Singulett^{10,11}. Struktur und Stellung der Seitenketten konnte massenspektroskopisch gesichert werden.

Für die 1,1-Dimethylallyl-Gruppe ist ein Fragment-Ion bei M-27 typisch². Der kernständige 3,3-Dimethylallyl-

Rest gibt sich durch ein Hauptfragment-Ion m/e 243 zu erkennen, welches aus M^+ durch den Verlust eines $Me_2C=CH$ -Bruchstückes entsteht^{12,13}. Die 3 Singulett im KMR-Spektrum bei 7,1, 7,2 und 7,5 sind den Protonen H_8 , H_5 und H_4 zuzuordnen^{2,14,15}. Alle Daten weisen daher übereinstimmend auf die im Formelbild II wiedergegebene Struktur hin¹⁶.

Summary. A new coumarin-derivative has been isolated from the roots of *Ruta graveolens*. It could be identified by UV-, IR-, NMR- and mass-spectrometry as 3-(1',1'-dimethylallyl)-6-(3',3'-dimethylallyl)-umbelliferone, which was called gravelliferone. It represents a new type of 3-substituted coumarins.

J. REISCH, K. SZENDREI,
E. MINKER und I. NOVÁK

Institut für Pharmazeutische Chemie, 44 Münster/Westf.
(Deutschland) und Pharmakognostisches und
Pharmakologisches Institut der Medizinischen
Universität, Szeged (Ungarn), 20. Juni 1968.

¹ T. O. SOINE, J. pharmac. Sci. 53, 231 (1964).

² J. REISCH, I. NOVÁK, K. SZENDREI und E. MINKER, Acta pharm. suecica 4, 179 (1967).

³ H. POZZI, E. SÁNCHEZ und J. COMIN, Tetrahedron 23, 1129 (1967).

⁴ R. M. BROOKER, J. N. EBLE und N. A. STARKOWSKY, Lloydia 30, 73 (1967).

⁵ I. NOVÁK, K. SZENDREI, G. BUZÁS, E. MINKER und M. KOLTAI, Acta pharm. hung. 37, 225 (1967).

⁶ B. K. GANGULY und P. BAGCHI, J. org. Chem. 21, 1415 (1956). – K. SEN und P. BAGCHI, J. org. Chem. 24, 316 (1959).

⁷ J. P. KOVALER, A. P. PROKOPENKO und E. V. TITOV, Ukr. khim. Zh. 29, 740 (1963).

⁸ J. POLONSKY, Bull. Soc. chim. Fr. Sér. 5, 541 (1955).

⁹ C. P. FALSHAW, W. D. OLLIS, J. A. MOORE und K. MAGNUS, Tetrahedron, Suppl. 7, 333 (1966).

¹⁰ E. RITCHIE und W. C. TAYLOR, Tetrahedron Lett. 1433 (1964).

¹¹ D. JACKSON, H. D. LOCKSLEY und J. S. SCHEIMANN, J. chem. Soc. (C) 2500 (1967).

¹² E. RITCHIE, W. C. TAYLOR und J. S. SHANNON, Tetrahedron Lett. 1437 (1964).

¹³ P. H. McCABE, R. McCrindle und R. D. H. MURRAY, J. chem. Soc. (C) 145 (1967).

¹⁴ J. REISCH, I. NOVÁK, K. SZENDREI und E. MINKER, Pharmazie 22, 205 (1967).

¹⁵ JU. N. SHEINKER, G. JU. PEK und M. E. PERELSON, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 158, 1382 (1964).

¹⁶ 18. Mitteilung: Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie; 17. Mitteilung: J. REISCH, K. SZENDREI, E. MINKER und I. NOVÁK, Planta med. 15, 320 (1967).