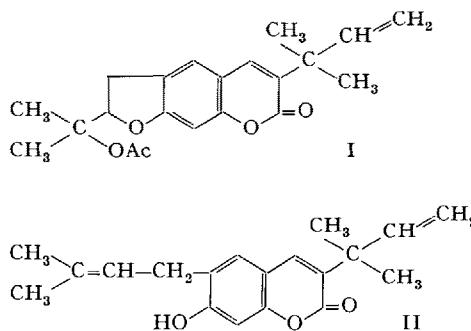


## SPECIALIA

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 worden<sup>1</sup>. Zu diesem Cumarin-Typ gehört das Rutamarin (I), das im Kraut und in den Wurzeln von *Ruta graveolens* aufgefunden wurde<sup>3-4</sup>.



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 Säulen-chromatographie (Sorptionsmittel: Kieselgel; Elutionsmittel: Bzl.) des Petroläther-Extraktes der lufttrockenen Wurzel gewonnen<sup>5</sup>. Smp. 166–168° (Cyclohexan); ( $C_{19}H_{22}O_3$ ; MG 298 Massenspektrum.) UV-Spektrum ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$ : 330 nm ( $\log \epsilon = 4,17$ ),  $\lambda_{min}$  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 hin<sup>6</sup>. 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<sup>7,8</sup>. 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.<sup>2</sup>. 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 Feld<sup>9</sup>, bisweilen kollabieren die Signale jedoch zu einem breiten Singulett<sup>10,11</sup>. Struktur und Stellung der Seitenketten konnte massenspektroskopisch gesichert werden.

Für die 1,1-Dimethylallyl-Gruppe ist ein Fragment-Ion bei M-27 typisch<sup>2</sup>. 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<sup>12,13</sup>. Die 3 Singulets im KMR-Spektrum bei 7,1, 7,2 und 7,5 sind den Protonen  $H_8$ ,  $H_5$  und  $H_4$  zuzuordnen<sup>2,14,15</sup>. Alle Daten weisen daher übereinstimmend auf die im Formelbild II wiedergegebene Struktur hin<sup>16</sup>.

*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. TROV, 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. SCHEMANN, 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).