

Ferdinand Bohlmann und Ernst Clausen

Natürlich vorkommende Cumarin-Derivate, VI<sup>1)</sup>

## Über die Inhaltsstoffe von *Capnophyllum*-Arten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 21. Juli 1970)



Während die Wurzeln von *C. peregrinum* (L.) Lange nur Spuren von Acetylenverbindungen enthalten, findet man in den oberirdischen Teilen mehrere Cumarin-Derivate. Die Strukturen wurden durch spektroskopische Methoden aufgeklärt.

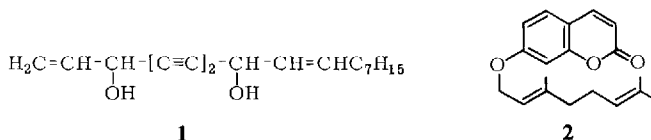
Naturally Occuring Coumarine Derivatives, VI<sup>1)</sup>

On the Constituents of *Capnophyllum* Species

Whereas the roots of *C. peregrinum* contain only small amounts of acetylenic compounds, from the aerial parts several coumarine derivatives are isolated. The structures are elucidated by spectroscopic methods.



Da bisher noch keine Vertreter der Gattung *Capnophyllum* (*Umbelliferae*) genauer untersucht wurden, haben wir zwei Arten angebaut und die Extrakte aufgetrennt. Die Wurzeln von *C. peregrinum* (L.) Lange enthalten nur Spuren von Acetylenverbindungen, die nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. Wahrscheinlich liegt eine kleine Menge des Falcariindiols (1)<sup>2)</sup> vor, jedoch war die Menge des durch Mangandioxid-Oxydation erhaltenen Diketons zu gering, um bei der Instabilität dieser Verbindung eine eindeutige Identifizierung zu ermöglichen.



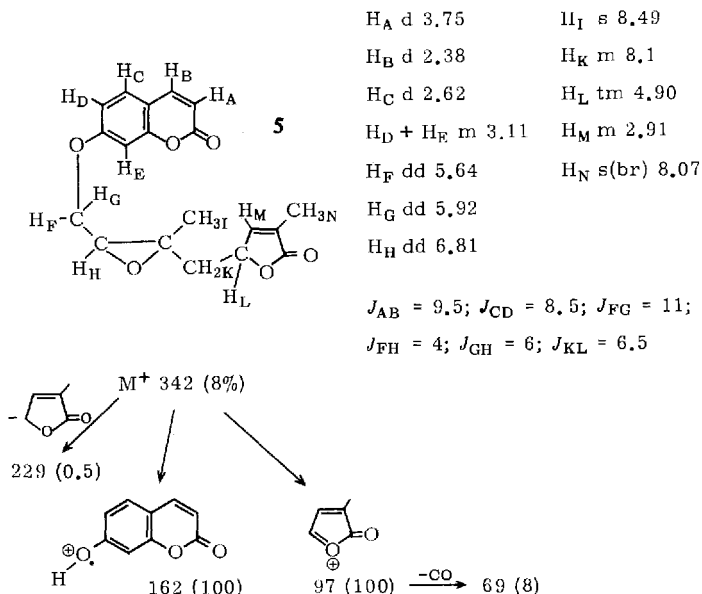
Die oberirdischen Teile enthalten keine Acetylenverbindungen, dafür jedoch mehrere Cumarin-Derivate. Bei der am wenigsten polaren Verbindung handelt es sich um das Aurapten (2)<sup>3)</sup>. Vier weitere Verbindungen sind offensichtlich bisher noch nicht bekannt. Die kristallisierte optisch-aktive Hauptverbindung besitzt nach dem Massenspektrum die Summenformel C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Das NMR-Spektrum zeigt, daß es sich um ein Umbelliferon-Derivat handeln muß, das mit einer C<sub>10</sub>-Seitenkette veräthert ist.

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: F. Bohlmann und W. Thefeld, Tetrahedron Letters [London] 1970, 3577.

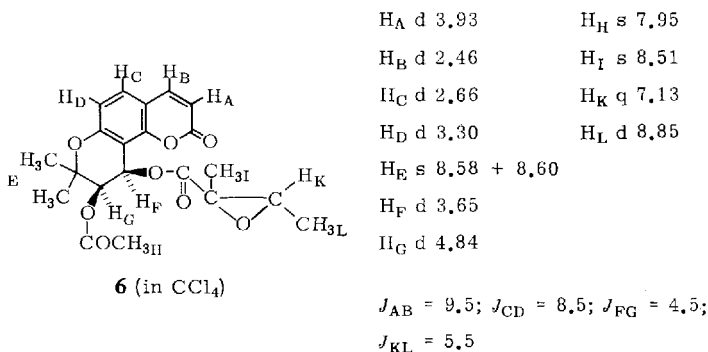
<sup>2)</sup> F. Bohlmann, U. Niedballa und K. M. Rode, Chem. Ber. 99, 3552 (1966).

<sup>3)</sup> T. Kariyone und T. Matsumo, Pharmac. Bull. [Tokyo] 1, 119 (1953), C. A. 48, 6080 (1954).





Ein weiteres Cumarin besitzt offensichtlich eine andere Grundstruktur. Das NMR-Spektrum läßt erkennen, daß es sich um das Epoxid des Pteryxins<sup>4)</sup> handelt, das wir gleichzeitig auch aus *Laserpitium archangelica*<sup>1)</sup> isoliert haben:



2—6 haben wir ebenfalls aus *C. dichotomum* Lag. isoliert.

Auffallend ist, daß in dieser Gattung der Umbelliferen vier offensichtlich biogenetisch eng verwandte Verbindungen vorkommen (2—5), wobei zweifellos 2 die Vorstufe für 3—5 darstellt. 2 kommt häufig zusammen mit Oxydationsprodukten anderer Art in Aster-Arten vor<sup>5)</sup>, was erneut die enge Verwandtschaft zwischen den Compositen und Umbelliferen erkennen läßt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>4)</sup> R. E. Willet und T. D. Soine, J. pharmac. Sci. **51**, 149 (1962).

<sup>5)</sup> F. Bohlmann, C. Zdero und H. Kapteyn, Liebigs Ann. Chem. **717**, 186 (1968).

## Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CHCl}_3$  mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{CCl}_4$  mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren mit dem MS 9 der Firma AEI (Direkteinlaß) aufgenommen. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) verwandte man  $\text{SiO}_2$  PF 254. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass, sie wurden im C, H, N-Analyzer der Firma Hewlett Packard ausgeführt.

*Isolierung der Inhaltsstoffe von Capnophyllum peregrinum (L.) Lange:* 80 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an  $\text{SiO}_2$  (Akt.-St. II). Die mit Äther/Petroläther (1 : 1) erhaltenen Fraktionen enthielten nach dem IR-Spektrum eine Acetylenverbindung ohne UV-Absorption. Nach 30 min. Rühren mit  $\text{MnO}_2$  in Äther erhielt man nach DC (Äther/Petroläther 1 : 10) eine Fraktion, bei der es sich nach dem IR-Spektrum um Falcardinion handeln könnte. Die erhaltene Menge (ca. 0.5 mg) reichte jedoch für eine eindeutige Charakterisierung nicht aus.

300 g frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man wie oben und chromatographierte den erhaltenen Extrakt zunächst grob an  $\text{SiO}_2$ . Die UV- und IR-spektroskopische Untersuchung ergab keinen Hinweis auf Acetylenverbindungen. Die Rechromatographie der polaren Anteile ergab nach DC (Äther/Petroläther 1 : 1 bzw. Äther oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Benzol 3 : 2) 20 mg 1, 500 mg 3, 50 mg 4, 10 mg 5 und 50 mg 6.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Capnophyllum dichotomum Lag.:* 210 g oberirdische Teile wurden wie oben aufgearbeitet. Nach DC erhielt man ebenfalls 2–6 in analogen Mengenverhältnissen.

„Lacton der 8-Säure des Umbelliferon-[5-hydroxy-geranyläthers]“ (3): Farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 126°.

UV:  $\lambda_{\text{max}} = 323 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 16000$ ) (in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

IR:  $-\text{CO}-$  1750–1700; Aromat 1610/cm.

$[\alpha]_{25}^{\circ} = \frac{578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \text{ m}\mu}{-26 \quad -29.6 \quad -69.6 \quad -85^{\circ}}$  ( $c = 2.5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (Leitz LEP 1)

$\text{M}^+ 326.115$  (ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$  326.115).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (326.3) Ber. C 69.93 H 5.57 Gef. C 69.93 H 5.75

Umbelliferon-[8-oxo-geranyläther] (4): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 64°.

UV:  $\lambda_{\text{max}} = 323 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 15800$ ).

IR:  $-\text{CO}-$  1740;  $-\text{CHO}$  1690; Aromat 1610/cm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (312.4) Ber. C 73.06 H 6.45 Gef. C 73.00 H 6.68

Epoxid 5 von 3: Farblose Kristalle aus Benzol/Äther, Schmp. 125°.

UV:  $\lambda_{\text{max}} = 323 \text{ m}\mu$ .

$\text{M}^+ 342.110$  (8%) (ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$  342.110).

Epoxy-ptyeryxin (6): Farbloses, nicht kristallisiert erhaltenes Öl.

UV (in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 14000$ ).

IR:  $-\text{CO}_2\text{R}$  1750; Cumarin 1750, 1610/cm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (402.4) Ber. C 62.68 H 5.51 Gef. C 62.31 H 5.87

[251/70]