

Ferdinand Bohlmann und Ernst Clausen

Natürlich vorkommende Cumarin-Derivate, VI¹⁾

Über die Inhaltsstoffe von *Capnophyllum*-Arten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 21. Juli 1970)

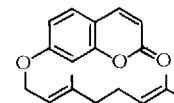
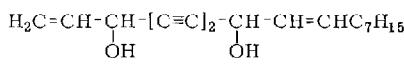
Während die Wurzeln von *C. peregrinum* (L.) Lange nur Spuren von Acetylenverbindungen enthalten, findet man in den oberirdischen Teilen mehrere Cumarin-Derivate. Die Strukturen wurden durch spektroskopische Methoden aufgeklärt.

Naturally Occuring Coumarine Derivatives, VI¹⁾

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 Falcarindols (1)²⁾ 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)³⁾. Vier weitere Verbindungen sind offensichtlich bisher noch nicht bekannt. Die kristallisierte optisch-aktive Hauptverbindung besitzt nach dem Massenspektrum die Summenformel $C_{19}H_{18}O_5$. Das NMR-Spektrum zeigt, daß es sich um ein Umbelliferon-Derivat handeln muß, das mit einer C_{10} -Seitenkette veräthert ist.

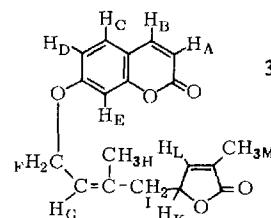
¹⁾ V. Mitteil.: *F. Bohlmann und W. Thefeld*, Tetrahedron Letters [London] 1970, 3577.

2) *F. Bohlmann, U. Niedballa und K. M. Rode, Chem. Ber. 99, 3552 (1966).*

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

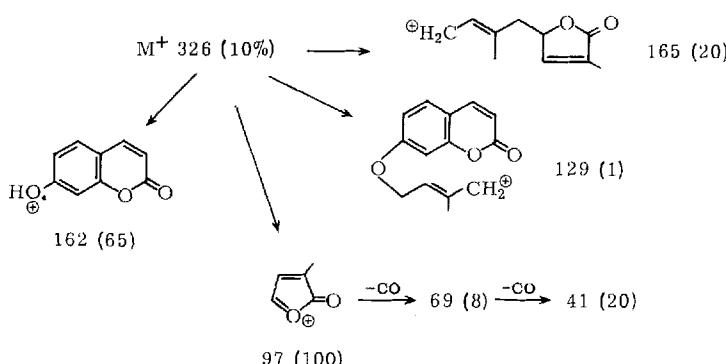
Aufspaltung und Lage der übrigen NMR-Signale sind nur mit der Struktur **3** vereinbar, für die auch das Massenspektrum spricht:

H _A d 3.79	H _H d 8.15
H _B d 2.38	H _I d 7.57
H _C d 2.64	H _K tm 4.97
H _D + H _E m 3.19	H _L dq 2.94
H _F d 5.38	H _M dd 8.10
H _G tm 4.31	

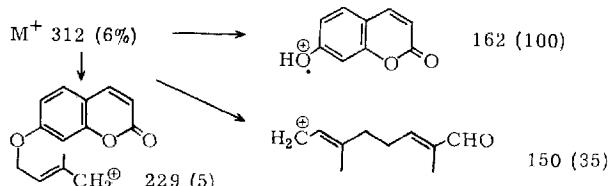
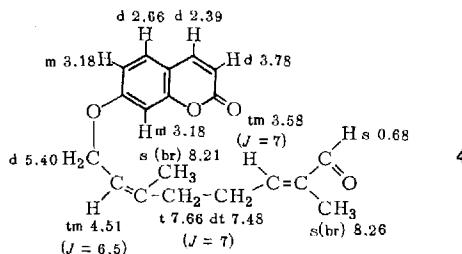


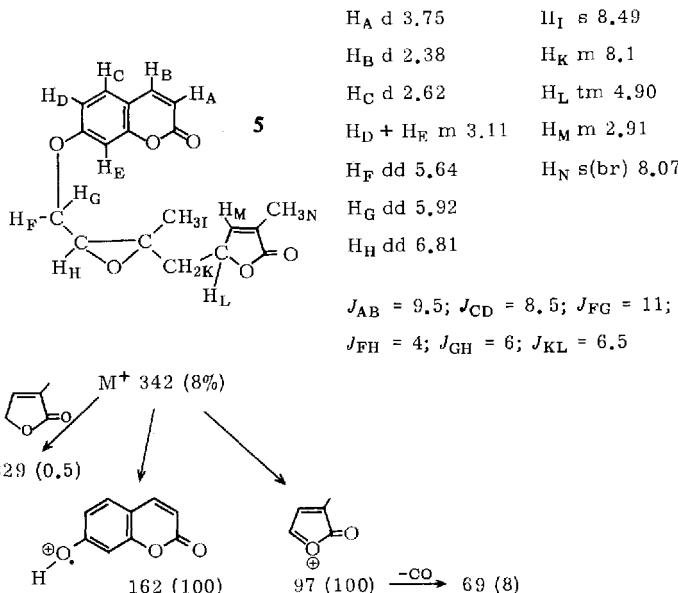
$$J_{AB} = 9.5; J_{CD} = 8.5; J_{FG} = J_{IK} = 6.5;$$

$$J_{GH} = 1; J_{KL} = 1.6; J_{LM} = 1.6$$

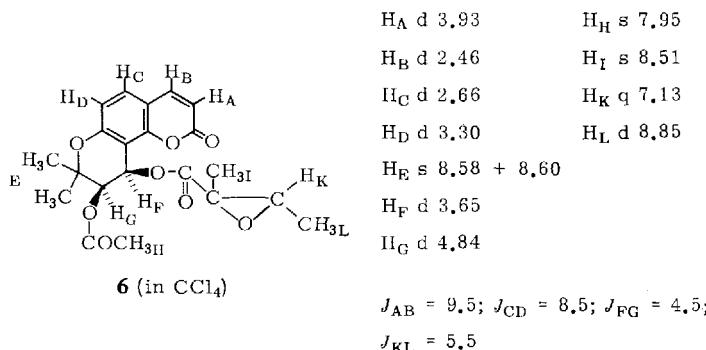


Zwei weitere Verbindungen sind biogenetisch eng mit **3** verwandt. Die spektralen Daten der weniger polaren Substanz sprechen klar für die Struktur des Aldehyds **4**, während es sich bei der stärker polaren Verbindung um das Epoxid **5** von **3** handeln muß:





Ein weiteres Cumarin besitzt offensichtlich eine andere Grundstruktur. Das NMR-Spektrum läßt erkennen, daß es sich um das Epoxid des Pteryxins⁴⁾ handelt, das wir gleichzeitig auch aus *Laserpitium archangelica*¹⁾ 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 vor⁵⁾, 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.

⁴⁾ R. E. Willette und T. D. Soine, J. pharmac. Sci. **51**, 149 (1962).

⁵⁾ 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 CCl_4 bzw. CHCl_3 mit dem Beckman 1R 9, die NMR-Spektren in CDCl_3 bzw. CCl_4 mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren mit dem MS 9 der Firma AEI (Direkteinlaß) aufgenommen. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) verwandte man 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 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. Röhren mit MnO_2 in Äther erhielt man nach DC (Äther/Petroläther 1 : 10) eine Fraktion, bei der es sich nach dem IR-Spektrum um Falcarindion 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 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 CH_2Cl_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 CH_3OH).

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

$[\alpha]_{25}^{\circ} = \begin{array}{cccc} 578 & 546 & 436 & 405 \text{ m}\mu \\ -26 & -29.6 & -69.6 & -85^{\circ} \end{array}$ ($c = 2.5$ in CH_2Cl_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

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

UV (in CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14000$).

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]