

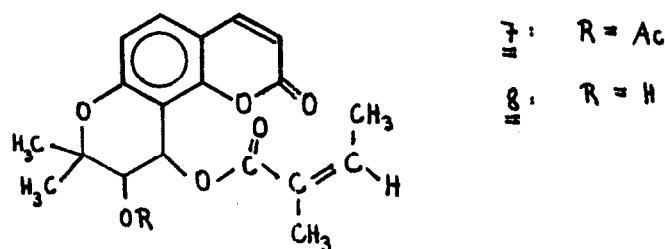
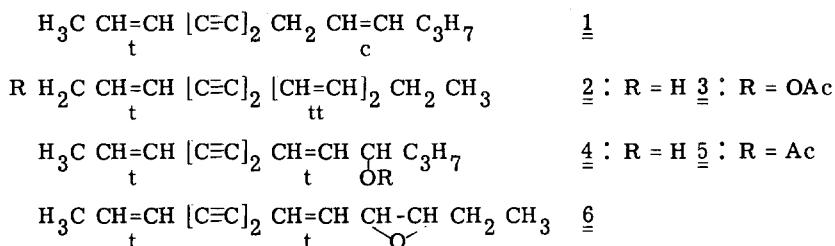
NEUE DIHYDROSEELIN-DERivate AUS LASERPITIUM ARCHANGELICA WULF. (1)

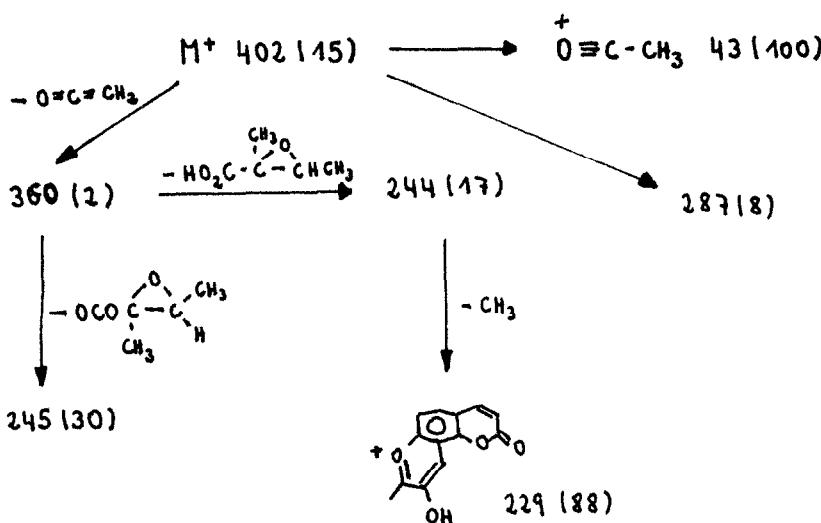
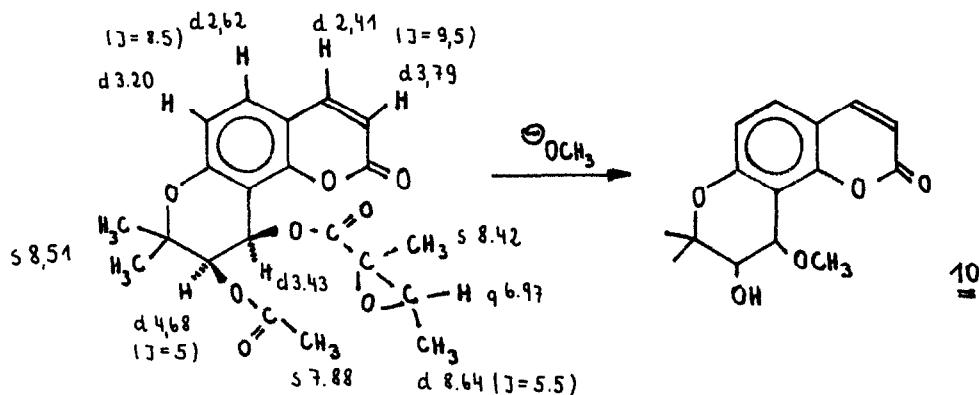
F. Bohlmann und W. Thefeld

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany

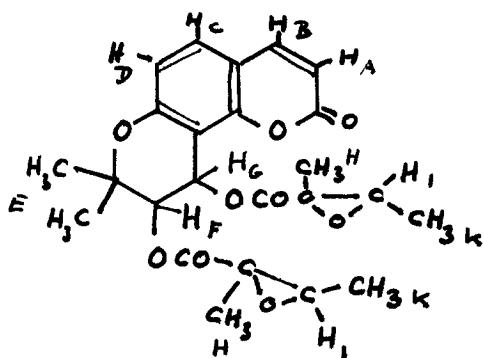
(Received in Germany 17 June 1970; received in UK for publication 31 July 1970)

Die Untersuchung der Inhaltsstoffe von Laserpitium archangelica Wulf. zeigt, dass die Wurzeln eine Reihe von Acetylenverbindungen enthalten, die bisher nur aus Äthusa cynapium L. isoliert worden sind (2). Daneben erhält man jedoch mehrere Cumarin-Derivate, die z. T. unbekannt waren. Die Wurzeln enthalten als Hauptverbindung das Pteryxin (7) (3) sowie den entsprechenden Alkohol 8 (4). Neben 7 enthalten jedoch die Wurzeln ein weiteres Cumarin, dessen Struktur sich aus dem NMR- und Massenspektrum ergibt, obwohl die relative Stellung der beiden Estergruppen nicht sicher bestimmt werden konnte. Die vorsichtige Methanolysen führt hier nicht zum Monoester, sondern liefert die Epimeren der Hydroxymethoxyverbindung 10. Biogenetische Überlegungen sprechen jedoch für die Struktur 9 als Epoxidierungsprodukt von 7:





Die oberirdischen Teile enthalten neben wenig 2 und 7 drei weitere Cumarine. Hauptprodukte sind die cis/trans-isomeren Diepoxide 11 und 12. Da die Kopplungskonstanten der entsprechenden Protonensignale gleich sind, ist vorläufig eine Zuordnung der Konfigurationen nicht möglich, zumal auch alle anderen Signale keine charakteristischen Unterschiede erkennen lassen. Die Massenspektren weisen als einzige Besonderheit die Abspaltung des Fragments $\text{O} = \text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ auf, was darauf hindeutet, dass die Epoxidgruppe vorher isomerisiert. Dafür spricht auch, dass das Acetyl-Ion als Basepeak erscheint.

11 (Schmp. 211°)

H _A	d 3.78
H _B	d 2.40
H _C	d 2.61
H _D	d 3.19
H _E	s 8.49
H _F	d 4.56
H _G	d 3.33
H _I	q 6.93 + q 6.95
H _K	d 8.53 + d 8.65

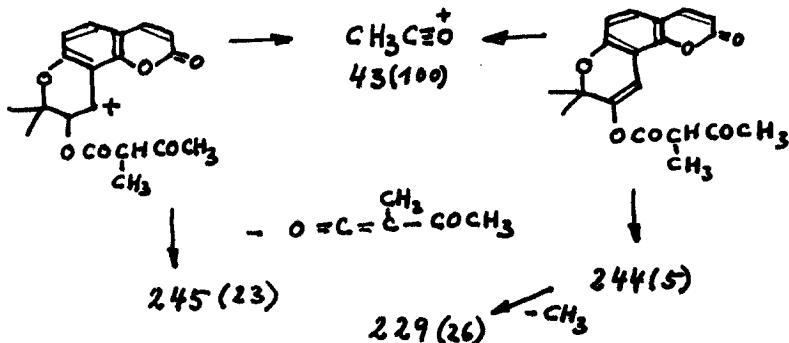
12 (Schmp. 179°)

H _A	d 3.79 (J = 9.5)
H _B	d 2.41 (J = 9.5)
H _C	d 2.61 (J = 8.5)
H _D	d 3.20 (J = 8.5)
H _E	s 8.47
H _F	d 4.60 (J = 5)
H _G	d 3.38 (J = 5)
H _I	q 6.90 + q 6.97 (J = 5.5)
H _K	d 8.56 (J = 5.5)

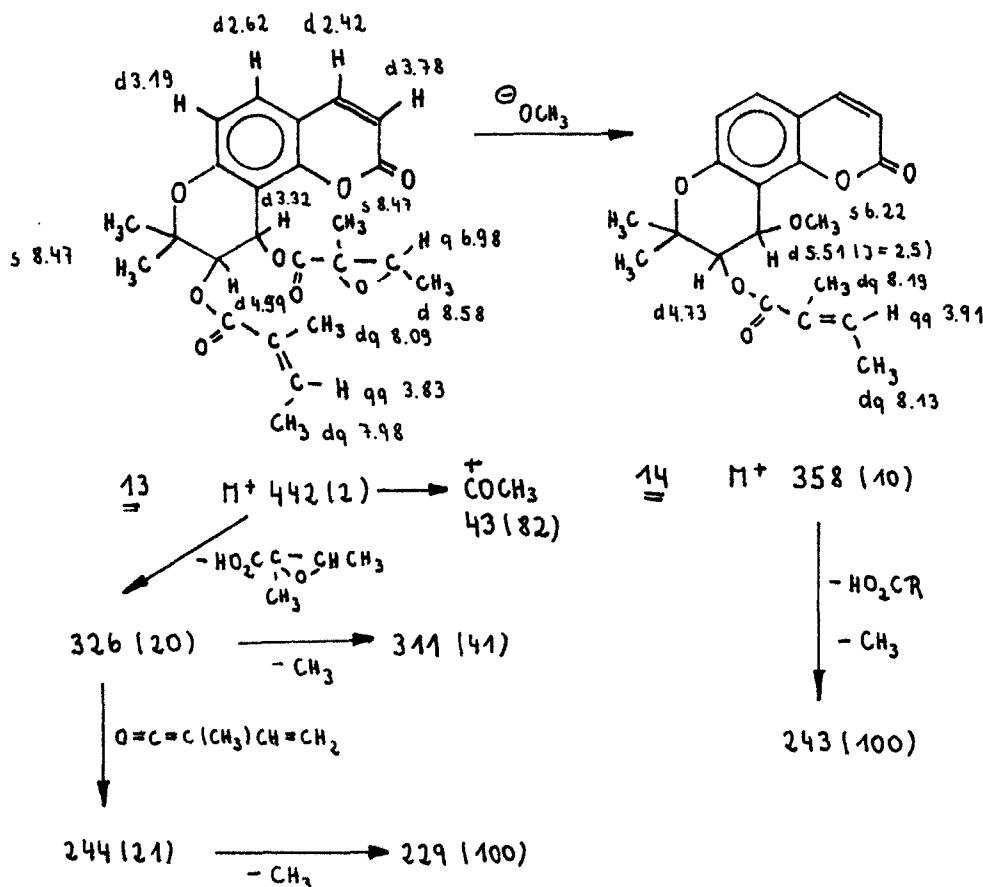
M⁺ 458 (6)

343(5)

342(6)



Neben 11 und 12 findet man auch das Monoepoxid 13, dessen Struktur sich aus den spektralen Daten und dem Ergebnis der Methanolysen ergibt:



(1) Natürlich vorkommende Cumarin-Derivate, V. Mitteil.

IV. Mitteil.: F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Berichte 102, 1673 (1969)

(2) F. Bohlmann, L. Fanghänel, M. Wotschokowsky und J. Laser,
Chem. Ber. 101, 2510 (1968)

(3) R. E. Willette und T. O. Soine, J. Pharm. Sci. 51, 149 (1962)

(4) F. Bohlmann, V. S. Bhaskar Rao und M. Grenz,
Tetrahedron Letters 1968, 3947.