

[Chem. Pharm. Bull.]
34(9)3727—3732(1986)

Chemische und Chemotaxonomische Untersuchungen der Pterophyten. LXIV.¹⁾
Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von
Sceptridium ternatum* var. *ternatum

NOBUTOSHI TANAKA,^a HIROAKI WADA,^a TAKAO MURAKAMI,^{*,a}
NORIO SAHASHI^b und TAICHI OHMOTO^b

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo,^a Funakawara-machi,
Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan and School of Pharmaceutical Sciences,
Toho University,^b 2-2-1, Miyama, Funabashi, Chiba 274, Japan

(Eingegangen am 28. März 1986)

From the fronds of *Sceptridium ternatum* var. *ternatum* a new bibenzyl derivative, ternatin(I), was isolated besides quercetin 3-*O*- α -L-rhamnosyl-7-*O*- β -D-glucoside. The structure of the new compound was established as 2(*S*)-2-methyl-2-[(*Z*)-4-hydroxymethyl-3-pentenyl]-6-(2',3'-dihydroxyphenetyl)chromene(I) by means of spectroscopic methods.

Keywords—*Sceptridium ternatum*; Botrychiaceae; fern; chemotaxonomy; bibenzyl derivative; synthesis; ¹³C-NMR; flavonol diglycoside

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Pterophyten haben wir jetzt die Inhaltsstoffe der oberirdischen Teile von *Sceptridium ternatum* var. *ternatum* (jap. Name: Fuyunohanawarabi)²⁾ untersucht und ein neues Bibenzyl-Derivat (I), das wir als Ternatin bezeichneten, sowie Quercetin 3-*O*- α -L-Rhamnosyl-7-*O*- β -D-glucosid³⁾ isoliert. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Strukturaufklärung von I berichtet.

Ternatin (I), farbloses Öl der optischen Drehung $[\alpha]_D^{20} + 62^\circ$ ($c = 1.0$, MeOH), besitzt dem hochaufgelösten Massenspektrum nach die Summenformel C₂₄H₂₈O₄ und enthält demnach 11 Doppelbindungsäquivalente. Das Infrarot (IR)-Spektrum zeigt die Bande bei 3550 und 3300 cm⁻¹ für die Hydroxygruppen, bei 1620 cm⁻¹ für die Doppelbindung sowie bei 1600 und 1500 cm⁻¹ für die Benzolringe. Methylierung mit CH₂N₂ lieferte einen Dimethyläther (II), der sich ferner mittels Pyridin-Ac₂O acetylieren ließ. Dies beweist die Anwesenheit von einer alkoholischen und zwei phenolischen Hydroxygruppen. Das Ultraviolett (UV)-Spektrum von I zeigt die Bande bei 227, 268 und 317 nm. Die Absorptionsbande bei 268 nm wurde auf Zusatz von H₃BO₃ um 15 nm bathochromisch verschoben. Damit befinden sich zwei phenolische Hydroxygruppen miteinander in *o*-Stellung.⁴⁾ Im ¹H-Kernresonanz (NMR)-Spektrum (CDCl₃) von I treten die Signale für die Protonen des 1,2,4-trisubstituierten aromatischen Rings bei δ 6.85 (1H, dd, $J = 8, 2$ Hz), 6.75 (1H, d, $J = 2$ Hz) und 6.60 (1H, d, $J = 8$ Hz) sowie ein verbreitertes Singulett bei δ 6.68 auf, das drei aromatische Protonen integriert enthält. Ferner erscheinen zwei Dubletts (je 1H, $J = 10$ Hz) bei δ 6.25 und 5.45 für die Protonen der *cis*-disubstituierten Doppelbindung, die zwischen Benzol-Ring und einem quartären *sp*³-Kohlenstoff-Atom liegt, das im ¹³C-NMR-Spektrum bei δ 78.4 (s) registriert wird, sowie ein verbreitertes Triplett (1H, $J = 7$ Hz) bei δ 5.34 für das Proton der trisubstituierten Doppelbindung. Unter Berücksichtigung von 11 berechneten Doppelbindungsäquivalenten kommt dem Naturstoff I eine tricyclische Struktur zu. Bei tieferem Feld des ¹³C-NMR-Spektrums findet man bei δ 142.2, 143.5 und 151.1 die Signale für die O-Funktionen tragenden aromatischen C-Atome, von denen das bei δ 151.1 für das mit

TABELLE I. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (in CDCl_3 , δ) von I, II, IV und V

C	I	II	IV	V
2	78.4	78.3	71.6	71.5
3	121.7	123.7	140.6	140.6
4	115.7	115.8	116.7	116.7
5	129.4 ^{a)}	129.4 ^{a)}	128.8 ^{a)}	128.8 ^{a)}
6	134.2	134.2	133.9	133.4
7	128.9 ^{a)}	128.9 ^{a)}	129.6 ^{a)}	129.7 ^{a)}
8	123.1	123.1	124.1	124.1
9	151.1	151.2	150.6	150.6
10	120.8	120.8	124.7	124.7
1'	120.0	135.7	135.5	134.4
2'	142.3	147.2	147.1	111.9
3'	143.5	152.7	152.7	148.7
4'	113.1	110.3	110.3	147.1
5'	128.9	123.7	123.7	111.2
6'	126.6	121.9	122.0	120.3
α	32.2	32.2	32.2	37.1
β	35.3	36.3	36.1	37.6
2'-OCH ₃		60.6	60.6	
3'-OCH ₃		55.7	55.7	55.9 ^{b)}
4'-OCH ₃				55.8 ^{b)}
2-Seitenkette				
1	40.9	40.9		
2	22.5	22.4		
3	126.3	126.2		
4	134.2	134.9		
5	13.6	13.6		
4-CH ₂ OH	68.3	68.9		
CH ₃	26.6	26.6	30.4	30.4
			30.4	30.4

a, b) Die Zuordnungen sind eventuell austauschbar.

dem Äthersauerstoff gebundene C-Atom spricht. Im Bereich der aliphatischen C-Atome zeigen sich die Signale für die O-Funktionen tragenden C-Atome bei δ 69.0 (t) und 78.4 (s). Das erstere spricht für das C-Atom des primären Alkohols und das letztere für das des ätherartigen quartären C-Atoms. Aus diesen Informationen ließ sich das Vorliegen des Chromen-Ringes ableiten. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Dublett bei δ 6.60 ($J=8$ Hz) dem zum Äthersauerstoff des Chromenringes *o*-ständigen aromatischen Proton (8-H) und das Doppeldublett bei δ 6.85 ($J=8, 2$ Hz) dem benachbarten 7-H zuzuordnen, was nur mit einem 6-substituierten Chromen-System vereinbar ist. Das 1',2',3'-Trisubstitutionsmuster des Catechol-Anteils konnte aus den ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen (δ 60.6, 55.7) der Methoxy-C-Atome von II ermittelt werden.⁵⁾ Die ^1H -NMR-Signale bei δ 2.81 (4H, br s) für die benzyllischen Methylenprotonen sowie die entsprechenden ^{13}C -NMR-Signale bei δ 32.2 (t) und 35.3 (t) weisen darauf hin, daß Ternatin ein Bibenzyl-Derivat sein müsste.

Im ^1H -NMR-Spektrum treten weiterhin ein verbreitertes Singulett bei δ 3.90 (2H) für die olefinischen Methylenprotonen und eines bei δ 1.59 (3H) für die olefinischen Methylprotonen auf. Beim Einstrahlen auf das Triplet des olefinischen Methin-Protons bei δ 5.34 werden die beiden Signale bei δ 3.90 und 1.59 verschärft, wobei das Multiplett (2H) bei δ 2.10 gleichzeitig entkoppelt wird. Ferner treten die Methylen-Protonen bei δ 1.60—1.80 als Multiplett auf. Diese ^1H -NMR-Daten und das Massenspektrum mit dem Bruchstück m/z 281 (100%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3$ weisen darauf hin, daß sich die Seitenkette A ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$) in 2-Stellung des

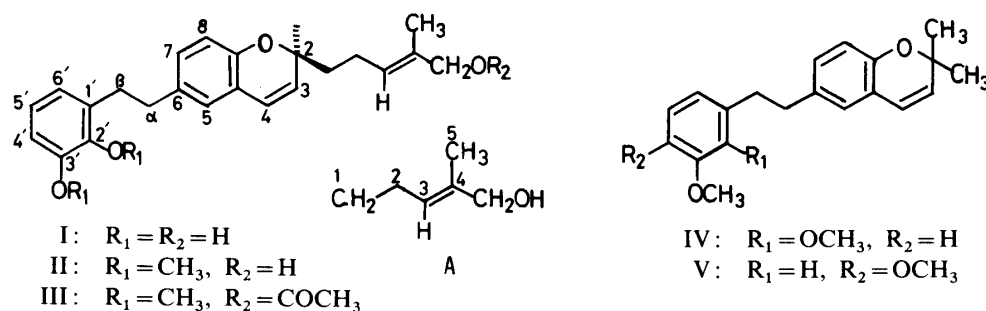
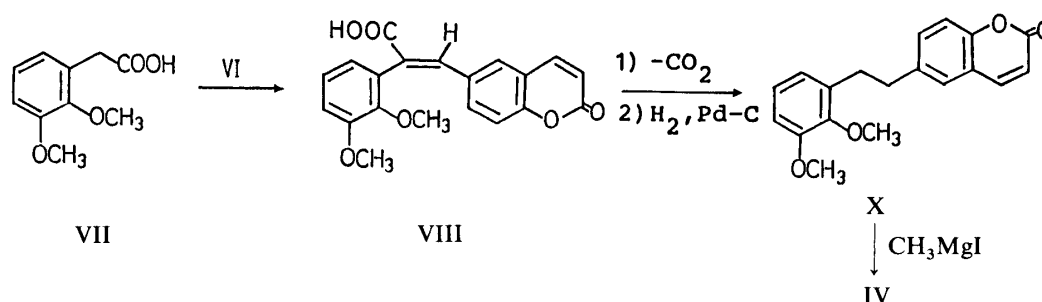


Abb. 1



Schema 1

Chromenringes befindet. Dieses Strukturelement wird durch Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten mit denjenigen des 7-Hydroxymethyl-3-methyl-1,6-octadiens⁶⁾ und 6-Hydroxy-2,6-dimethyl-2-octaens⁶⁾ abgesichert. Außerdem findet sich im 1H -NMR-Spektrum ein Singulett (3H) bei δ 1.35, das der tertiären Methylgruppe am C-2 des Chromenrings zuzuordnen ist. Die absolute Konfiguration am C-2 erwies sich aufgrund des Circular-Dichroismus ($[\theta]_{264}^{20} +8730^\circ$) als *S*-Konfiguration.⁷⁾ Die *cis*-Anordnung der C-3/C-4-Doppelbindung der Pentenyl-Seitenkette ergibt sich aus den ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen des Hydroxymethylens (δ 69.0) und Methyls (δ 13.6).⁸⁾ Also handelt es sich bei Ternatin um 2(*S*)-2-Methyl-2-[(*Z*)-4-hydroxymethyl-3-pentenyl]-6-(2',3'-dihydroxyphenethyl)chromen (I). Um die Struktur zu bekräftigen, suchten wir nach einer Synthese der Vergleichsverbindung 2,2-Dimethyl-6-(2',3'-dimethoxyphenethyl)chromen (IV) und dessen 3',4'-Dimethoxy-Derivats (V). Kondensation von 6-Formylcoumarin (VI) mit 2,3-Dimethoxyphenylethansäure (VII)⁹⁾ führte zum *cis*-6-(β -Carboxy-2',3'-dimethoxystyryl)coumarin (VIII),¹⁰⁾ dessen Decarboxylierung *cis*-6-(2',3'-Dimethoxystyryl)coumarin (IX) lieferte. IX wurde mit Pd-C und H_2 hydriert und dann durch Grignard-Reaktion in IV überführt. V wurde in analoger Weise hergestellt. Die entsprechenden 3',4'-Derivate (XI und XII) von VIII und IX wurden als *cis,trans*-Isomerengemische erhalten, aber ohne Auftrennung weiter umgesetzt, weil die Isomerie an späterer Stelle der Reaktionsfolge (Verbindung XIII) wieder verschwindet. Die UV-Spektren von II und IV waren deckungsgleich. Die chemischen Verschiebungen der C-Atome (mit Ausnahme des Signals für C-3 des Chromenrings) stimmten mit denen der entsprechenden C-Atome von II überein. Somit ist die Struktur I gesichert.

Die substituierten Bibenzyle werden in Leberkräutern¹¹⁾ und höheren Pflanzen (Combretaceae, Dioscoreaceae, Leguminosae, Pinaceae, Orchidaceae und Cannabaceae)¹²⁾ häufig angetroffen. Insbesondere ist Lununarsäure schon länger bekannt¹³⁾; dagegen ist bei Farnen Notholaensäure aus *Notholaena limitanea* MAXON erst kürzlich beschrieben¹⁴⁾ worden. Mit Ternatin ist erstmals ein Bibenzyl in Farnen nachgewiesen worden, das Isopren-Einheiten enthält.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Techniken sind in einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben.

Isolierung der Inhaltsstoffe—1200 g Wedeln von *Sceptridium ternatum* var *ternatum*, die im Oktober 1982 auf der Insel Izu-Ooshima gesammelt worden waren, wurden mit MeOH heiß extrahiert. Der konzentrierte Extrakt wurde auf eine Aktivkohlesäule gegeben und mit MeOH-CHCl₃ steigender Polarität säulenchromatographiert.

a) Die mit CHCl₃-MeOH (9:1) eluierten Fraktionen wurden eingedampft und der Rückstand wurde an Kieselgel mit CHCl₃, dem eine steigende Menge Äther zugefügt wurde, rechromatographiert. Die mit CHCl₃-Äther (5:1) eluierten Fraktionen wurden nach dem Eindampfen einer präparativen Dünnschichtchromatographie (DC) (Laufmittel: CHCl₃-MeOH (15:1)) unterworfen, wobei 40 mg Ternatin (I) als farbloses Öl erhalten wurden, das bei Ansprühen mit konz. H₂SO₄ und nachfolgendem Erhitzen auf 110 °C eine rote Färbung zeigte.

b) Die mit CHCl₃-MeOH (1:1) eluierten Fraktionen wurden eingedampft und der Rückstand an Polyamid mit CH₃COOEt-MeOH (1:1) rechromatographiert, wobei 300 mg Quercetin 3-O- α -L-Rhamnosyl-7-O- β -D-glucosid als gelbe Nadeln anfielen.

Ternatin (I)—Farbloses Öl. $[\alpha]_D^{20} + 62^\circ$ ($c = 1.0$, MeOH). MS m/z : 380.1994 (M^+ für C₂₄H₂₈O₄, Ber. 380.1988), 281, 158, 149, 120, 92, 83, 43 (Basis Peak). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 227 (4.62), 268 (4.06), 317 (3.88). IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 3550, 3300, 1620, 1600, 1500, 1280, 1070. CD: $[\theta]_{264}^{20} + 8730^\circ$ (EtOH). ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 1.59 (3H, br s), 1.35 (3H, s), 2.10 (2H, m), 1.80–1.60 (2H, m), 2.81 (4H, br s), 3.90 (2H, br s), 5.34 (1H, br t, $J = 7$ Hz), 5.45 (1H, d, $J = 10$ Hz), 6.25 (1H, d, $J = 10$ Hz), 6.60 (1H, d, $J = 8$ Hz), 6.68 (3H, br s), 6.75 (1H, d, $J = 2$ Hz), 6.85 (1H, dd, $J = 8, 2$ Hz).

Dimethyläther (II) von I—20 mg I in 6 ml Aceton wurden mit 2 ml CH₃I und 1 g K₂CO₃ methyliert. Die Reaktionslösung wurde nach dem Filtrieren eingedampft und das zurückgebliebene Öl durch Säulenchromatographie (SC) (Kieselgel, CDCl₃) gereinigt. Ausbeute: 18 mg. Farbloses Öl. Anal. Ber. für C₂₆H₃₂O₄: C, 76.44; H, 7.90. Gef.: C, 76.10; H, 8.01. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 6.98 (1H, dd, $J = 8, 2$ Hz), 6.84 (4H, br s), 6.69 (1H, d, $J = 8$ Hz), 6.36 (1H, d, $J = 10$ Hz), 5.56 (1H, d, $J = 10$ Hz), 5.41 (1H, br t, $J = 7$ Hz), 3.98 (2H, br s), 3.88 (3H, s), 3.84 (3H, s), 2.86 (4H, br s), 2.21 (2H, m), 1.76–1.60 (2H, m), 1.59 (3H, s), 1.36 (3H, s).

Dimethyläthermonoacetat (III) von I—13 mg II wurden mit Pyridin und Ac₂O acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 9 mg farbloses Öl erhalten. Anal. Ber. für C₂₈H₃₄O₅: C, 74.64; H, 7.61. Gef. C, 74.29; H, 7.50. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 6.98 (1H, dd, $J = 8, 2$ Hz), 6.84 (4H, br s), 6.69 (1H, d, $J = 8$ Hz), 6.36 (1H, d, $J = 10$ Hz), 5.56 (1H, d, $J = 10$ Hz), 5.41 (1H, br t, $J = 7$ Hz), 4.46 (2H, br s), 3.88 (3H, s), 3.84 (3H, s), 2.86 (4H, br s), 2.21 (2H, m), 2.10 (3H, s), 1.76–1.60 (2H, m), 1.59 (3H, s), 1.36 (3H, s).

Synthese von 2,2-Dimethyl-6-(2',3'-dimethoxyphenethyl)chromen (IV)

6-Formylcoumarin (VI)—1.6 g 6-Hydroxycoumarin in 100 ml Aceton wurden mit Jones-Reagenz unter Rühren bis zur dauernden schwachen Orange-Anfärbung zugetropft. Die Lösung wurde ins Wasser gegeben und zwischen Essigester und H₂O verteilt. Die Essigester-Phase wurde gewaschen, getrocknet und eingedampft. Umkristallisieren aus Essigester ergab 1 g farblose Nadeln. Schmp. 192–193 °C. MS m/z : 174.0307 (Basis-Peak, M^+ für C₁₀H₆O₃, Ber. 174.0317), 173, 145, 117. IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1720, 1690, 1600, 1380, 1340, 1265, 1160. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ : 10.0 (1H, s), 8.80 (1H, dd, $J = 8, 2$ Hz), 7.99 (1H, d, $J = 2$ Hz), 7.78 (1H, d, $J = 10$ Hz), 7.43 (1H, d, $J = 8$ Hz), 6.49 (1H, d, $J = 10$ Hz).

2,3-Dimethoxyphenylelessigsäure (VII)⁹⁾—Hellgelbe Nadeln aus MeOH. Schmp. 77–78 °C. MS m/z : 196.0746 (Basis-Peak, M^+ für C₁₀H₁₂O₄, Ber. 196.0736), 137, 136, 91. IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 2960, 2840, 1700, 1600, 1490, 1450, 1270, 1080. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ : 6.80–7.00 (3H, m), 3.83 (6H, s), 3.69 (2H, s).

cis-6-(β -Carboxy-2',3'-dimethoxystyryl)coumarin (VIII)—1 g 2,3-Dimethoxyphenylelessigsäure (VII)⁹⁾ und 1 g 6-Formylcoumarin (VI) in 4 ml Essigsäureanhydrid wurden mit 2 ml Triäthylamin versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde in eisgekühlte 10 proz. HCl gegossen und mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Die CHCl₃-Phase wurde mit H₂O gewaschen und anschließend mit 10 proz. Na₂CO₃-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wurde angesäuert und mit CHCl₃ ausgezogen. Die Auszüge wurden getrocknet und eingedampft. Umkristallisieren aus EtOH-CHCl₃ lieferte 800 mg gelbe Nadeln. Hellgelbe Nadeln aus EtOH-CHCl₃. Schmp. 193–194 °C. MS m/z : 352.0962 (Basis-Peak, M^+ für C₂₀H₁₆O₆, Ber. 352.0947), 216, 115, 63. IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3400, 2950, 1720, 1620, 1490, 1450. ¹H-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 8.34 (1H, br s), 6.80–7.40 (6H), 7.44 (1H, $J = 10$ Hz), 6.34 (1H, d, $J = 10$ Hz), 3.94, 3.76 (je 3H, s).

cis-6-(2',3'-Dimethoxystyryl)coumarin (IX)—800 mg VIII in 25 ml Quinolin wurde mit 400 mg Kupferchromat im Ar-Strom unter Rückfluß 15 min. erhitzt. Nach dem Versetzen mit 200 ml Essigester und Abfiltrieren wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H₂O, 10 proz. HCl, H₂O und 10 proz. Na₂CO₃-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde durch SC (Kieselgel, CHCl₃) gereinigt. Umkristallisieren aus AcOH-Hexan lieferte 680 mg IX. Hellgelbe Nadeln aus AcOH-Hexan. Schmp. 137–138 °C. MS m/z : 308.1050 (Basis-Peak, M^+ für C₁₉H₁₆O₄, Ber. 308.1049), 265, 233, 205, 194, 165, 139, 89, 82. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 228.5 (4.42), 279 (4.49). IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1720, 1620, 1590, 1575, 1480, 1450, 1420, 1270, 1060, 700. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 7.58 (1H, d, $J = 10$ Hz), 7.40 (1H, dd, $J = 8, 2$ Hz), 7.36 (1H, d, $J = 2$ Hz), 7.33 (1H, d, $J = 8$ Hz), 7.16 (1H, d, $J = 8$ Hz), 6.82 (1H, d, $J = 8$ Hz), 6.60–6.90 (3H), 6.39 (1H, d, $J = 10$ Hz), 3.92, 3.88 (je 3H, s).

6-(2',3'-Dimethoxyphenethyl)coumarin (X)—630 mg IX in 15 ml MeOH wurden mit Pd-Kohle in einer H₂-Atmosphäre hydriert. Umkristallisieren aus Äther ergab 380 mg X. Farblose Nadeln vom Schmp. 137—138 °C. MS *m/z*: 310.1205 (M⁺ für C₁₉H₁₈O₄, Ber. 310.1205), 151 (Basis-Peak), 136, 91. UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 217.5 (4.62), 277.5 (4.20), 324 (3.75). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2950, 2830, 1710, 1625, 1600, 1485, 1450, 1265, 1100, 1050. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 7.68 (1H, d, *J* = 10 Hz), 7.40 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 7.30 (1H, d, *J* = 2 Hz), 7.27 (1H, d, *J* = 8 Hz), 7.00 (1H, t, *J* = 8 Hz), 6.81 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 6.72 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 6.42 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.90, 3.84 (je 3H, s), 2.97 (4H, br s).

2,2-Dimethyl-6-(2',3'-dimethoxyphenethyl)chromen (IV)—60 mg Mg in 10 ml abs. Äther wurden unter Rühren in einer N₂-Atmosphäre mit einer Lösung von 1.5 ml CH₃I in 5 ml Äther tropfenweise versetzt, und danach wurde das Rühren fortgesetzt. Nachdem das Mg vollständig verschwunden war, tropfte man die Lösung von 100 mg X in 20 ml Äther langsam zu und rührte weitere 2 h. Eine gesättigte Lösung von NH₄Cl wurde zugegeben, bis sich kein Schaum mehr entwickelte. Man verteilte zwischen Äther und H₂O, trocknete die Äther-Phase und dampfte ein. SC (Kieselgel, CHCl₃) und anschließendes Umkristallisieren aus Äther ergaben 40 mg IV. Farblose Nadeln vom Schmp. 104—105 °C. MS *m/z*: 324.1719 (M⁺ für C₂₁H₂₄O₃, Ber. 324.1726), 309 (Basis-Peak), 173, 158, 136, 91. UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 271.5 (3.39), 279.5 (3.44), 290.5 (3.40). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2950, 2840, 1595, 1490, 1450, 1270, 1160, 1080, 1020. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 7.02 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 6.60—6.90 (5H), 6.32 (1H, d, *J* = 12 Hz), 5.90 (1H, d, *J* = 12 Hz), 3.87, 3.82 (je 3H, s), 2.87 (4H, br s), 1.31 (6H, s).

Synthese von 2,2-Dimethyl-6-(3',4'-dimethoxyphenethyl)chromen (V)

6-(β-Carboxy-3',4'-dimethoxystyryl)coumarin (XI)—Aus 1 g 6-Formylcoumarin (VI) und 1 g 3,4-Dimethoxyphenyllessigsäure (VII) wurde XI wie im Falle von VIII hergestellt. 900 mg gelbe Nadeln des *cis,trans*-Isomerengemisches wurden erhalten. Ein Teil des Gemisches wurde durch präparative DC (Kieselgel, Hexan-Essigester, 1:1) aufgetrennt.

***cis*-6-(β-Carboxy-3',4'-dimethoxystyryl)coumarin**—Hellgelbe Nadeln aus EtOH-CHCl₃. Schmp. 247—248 °C. MS *m/z*: 352.0964 (Basis-Peak, M⁺ für C₂₀H₁₆O₆, Ber. 352.0947), 216, 115, 63. IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2940, 1740, 1700, 1620, 1520, 1450, 1280, 1035. ¹H-NMR (60 MHz, C₅D₅N) δ: 7.83 (1H, s), 7.60 (1H, d, *J* = 10 Hz), 6.35 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.79 (3H, s), 3.76 (3H, s), 7.60—6.90 (6H, m).

***trans*-6-(β-Carboxy-3',4'-dimethoxystyryl)coumarin**—Hellgelbe Nadeln aus EtOH-CHCl₃. Schmp. 231—232 °C. MS *m/z*: 352.0944 (Basis-Peak, M⁺ für C₂₀H₁₆O₆, Ber. 352.0947), 216, 115, 63. IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3230, 1730, 1700, 1625, 1520, 1450, 1260, 1030. ¹H-NMR (60 MHz, C₅D₅N) δ: 8.21 (1H, s), 7.48 (1H, d, *J* = 10 Hz), 6.36 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.74 (3H, s), 3.79 (3H, s), 6.90—7.40 (6H, m).

6-(3',4'-Dimethoxystyryl)coumarin (XII)—Aus 800 mg XI wurde XII wie im Falle von IX hergestellt. 730 mg *cis,trans*-Isomerengemisch (XII) wurden erhalten. Ein Teil von XII wurde durch präparative DC (Kieselgel, Essigester-Hexan (1:1)) aufgetrennt.

***cis*-6-(3',4'-Dimethoxystyryl)coumarin**—Hellgelbe Nadeln. Schmp. 149—150 °C. MS *m/z*: 308.1055 (Basis-Peak, M⁺ für C₁₉H₁₆O₄, Ber. 308.1049), 293, 165. IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1720, 1620, 1598, 1575, 1480, 1450, 1420, 1270, 1060, 690. UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 233 (3.99), 283.5 (3.89), 320 (3.77). ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 7.74 (1H, d, *J* = 10 Hz), 7.71 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 7.58 (1H, d, *J* = 2 Hz), 7.33 (1H, d, *J* = 8 Hz), 7.00—7.20 (4H, m), 6.89 (1H, d, *J* = 8 Hz), 6.45 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.99 (3H, s), 3.95 (3H, s).

***trans*-6-(3',4'-Dimethoxystyryl)coumarin**—Hellgelbe Nadeln. Schmp. 146—147 °C. MS *m/z*: 308.1054 (Basis-Peak, M⁺ für C₁₉H₁₆O₄, Ber. 308.1049), 293, 165. UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 234 (4.18), 287.5 (4.25), 320 (4.21), 324.5 (4.26). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1720, 1620, 1600, 1575, 1510, 1440, 1265, 1020, 980. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ: 7.54 (1H, d, *J* = 10 Hz), 7.42 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 7.33 (1H, d, *J* = 2 Hz), 7.15 (1H, d, *J* = 8 Hz), 6.73 (3H, br s), 6.53 (2H, br s), 6.32 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.84 (3H, s), 3.61 (3H, s).

6-(3',4'-Dimethoxyphenethyl)coumarin (XIII)—630 mg XII wurden wie im Falle von X hydriert. Umkristallisieren aus Äther ergab 380 mg XIII. Farblose Nadeln vom Schmp. 101—102 °C. MS *m/z*: 310.1200 (M⁺ für C₁₉H₁₈O₄, Ber. 310.1205), 151 (Basis-Peak). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2950, 2850, 1730, 1620, 1600, 1520, 1450, 1260, 1100, 1030. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ: 7.41 (1H, d, *J* = 10 Hz), 7.07 (3H, br s), 6.49 (3H, br s), 6.19 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.75 (3H, s), 3.73 (3H, s), 2.84 (3H, s).

2,2-Dimethyl-6-(3',4'-dimethoxyphenethyl)chromen (V)—Aus 100 mg XIII wurde V wie im Falle von XI hergestellt. 48 mg farbloses Öl wurden erhalten. MS *m/z*: 324.1721 (M⁺ für C₂₁H₂₄O₃, Ber. 324.1726), 309, 173 (Basis-Peak), 158, 151. UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 224 (4.55), 283 (4.01). ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 6.96 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 6.86 (1H, d, *J* = 2 Hz), 6.80 (1H, d, *J* = 8 Hz), 6.60—6.80 (3H, m), 6.30 (1H, d, *J* = 12 Hz), 5.90 (1H, d, *J* = 12 Hz), 3.88 (3H, s), 3.84 (3H, s), 2.84 (4H, br s), 1.31 (6H, s).

Literatur

- 1) T. Murakami, N. Tanaka, H. Wada, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Yakugaku Zasshi*, **106**, 378 (1986).
- 2) H. L. Lyon, *Bot. Gazette*, **40**, 455 (1905).
- 3) M. Nogradi, L. Farkas und V. Olechnowicz-Stepien, *Chem. Ber.*, **104**, 3618 (1971).
- 4) T. J. Marby, K. R. Markham und M. B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids," Springer-

- Verlag, New York, 1970.
- 5) J. N. Roitman und L. F. James, *Phytochemistry*, **24**, 835 (1985).
 - 6) F. Bohlmann und R. Zeisberg, *Org. Magn. Reson.*, **7**, 426 (1975).
 - 7) T. Kikuchi, Y. Mori, T. Yokoi, S. Nakazawa, H. Kuroda, Y. Masada, K. Kitamura und K. Kuriyama, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 106 (1983).
 - 8) U. T. Bhalerano und H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4835 (1971); L. T. Burka, L. J. Felice und S. W. Jackson, *Phytochemistry*, **20**, 647 (1981).
 - 9) E. Giovannini und N. Rubanis, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 561 (1966).
 - 10) R. M. Letcher, L. R. M. Nhamo und I. T. Gumiro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 206.
 - 11) Y. Asakawa, M. Toyota und T. Takemoto, *Phytochemistry*, **17**, 2005 (1978) und dort weitere Lit.; Y. Asakawa, "Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe," Vol. 42, Herausgegeben von W. Herz, H. Grisebach und G. W. Kirby, Springer-Verlag, Wien New York, 1982, pp. 138—147.
 - 12) R. K. Juneja, S. C. Sharma und J. S. Tandon, *Phytochemistry*, **24**, 321 (1985) und dort weitere Lit.; G.-En Ma, C. E. Turner und M. A. EtSohly, *J. Nat. Prod.*, **47**, 445 (1984) und dort weitere Lit.
 - 13) I. F. M. Valio, R. S. Burdon und W. W. Schwabe, *Nature* (London), **223**, 1176 (1969).
 - 14) E. Wollenweber und J. Favre-Bonnin, *Phytochemistry*, **18**, 1243 (1979).