

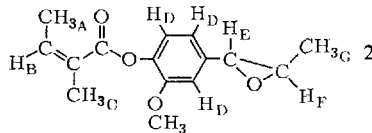
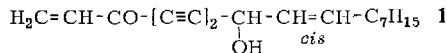
Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Notiz über ein weiteres Isoeugenol-Derivat aus Umbelliferen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. März 1971)

Eugenol-, Isoeugenol- und Anol-Derivate sind bei Compositen und auch bei Umbelliferen relativ häufig. Aus *Ligusticum mucronatum* Hort. haben wir neben Falcarinolon (**1**) eine Verbindung isoliert, deren Analyse und Spektren nur mit der Struktur **2** vereinbar sind.



$\text{H}_A + \text{H}_C$	mτ 7.96	H_E	d 6.58 ($J = 2$ Hz)
H_B	m 3.84	H_F	dq 7.25 ($J = 5 + 2$)
H_D	m 3.1–3.4	H_G	d 8.67 ($J = 5$)

Bedingt durch die besondere Stellung des Angelicaester-Restes sind die sonst relativ klaren NMR-Signale dieses Restes hier nicht nach 1. Ordnung interpretierbar, da das Signal für die α -Methylgruppe zu niedriger Feldstärke verschoben wird und so praktisch mit dem der β -Methylgruppe zusammenfällt. Das Multiplett der aromatischen Protonen entspricht vollkommen dem des entsprechenden Isovaleriansäureesters, den wir aus *Pimpinella saxifraga* L.¹⁾ isoliert haben. Die *trans*-Anordnung der Epoxid-Wasserstoffe ergibt sich aus den Kopplungskonstanten. Die Verseifung von **2** liefert Angelicasäure. Das Massenspektrum bestätigt die Struktur **2** für das neue Epoxid.

Beschreibung der Versuche

Isolierung von 2: 600 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an SiO_2 (Akt.-St. II). Mit Äther/Petroläther (1 : 20) eluierte man 400 mg **2** und mit Äther/Petroläther (1 : 2) ca. 2 mg Falcarinolon (**1**)²⁾.

¹⁾ F. Bohlmann und M. Grenz, Tetrahedron Letters [London] 1969, 1003.

²⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und K. M. Kleine, Chem. Ber. 94, 958 (1961).

O-Angeloyl-epoxyisoeugenol (2): Farbloses Öl, Sdp._{0.1} 130° (Kugelrohr, Badtemp.).

IR: $\text{—}\overset{\text{C}}{\text{C}}=\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{—CO}_2\text{R}$ 1740, 1655; Aromat 1610/cm (CCl₄, Beckman IR 9).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \begin{array}{cccc} 589 & 578 & 546 & 435 \text{ nm} \\ \text{—}41 & \text{—}42.5 & \text{—}47.8 & \text{—}75.2^{\circ} \end{array} \quad (c = 2.23 \text{ in Äther})$$

MS: M⁺ m/e 262 (16); — H₂C—CH—C(CH₃)=C=O 180 (5); — RCO 179 (4); — RCO₂ 163 (35); — RCO₂H 162 (35); RCO⁺ 83 (100); 83 — CO 55 (85) (MS 9 der AED).

C₁₅H₁₈O₄ (262.3) Ber. C 68.68 H 6.92 Gef. C 68.79 H 6.77

Verseifung von 2: 80 mg 2 erwärmte man in 10 ccm CH₃OH mit 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure 3 Stdn. zum Sieden. Nach Einengen und Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und destillierte den Eindampfrückstand i.Vak. Man erhielt 25 mg *Angelicasäure-methylester*, gaschromatographisch identisch mit authentischem Material. Ebenso stimmten die NMR-Spektren überein.

[101/71]

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1971 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe, Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Telefon (06201) 3635, Telex 465516 vchwh d.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Fotokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. — (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40—42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. —

Erscheint monatlich. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.