

Natürlich vorkommende Cumarin-Derivate, X¹⁾

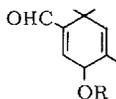
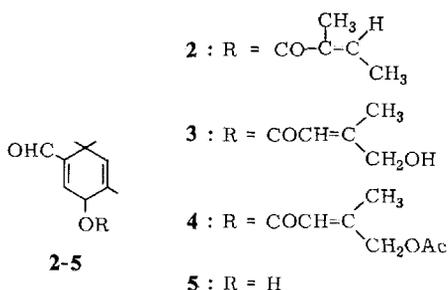
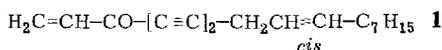
Notiz über die Inhaltsstoffe von *Cnidium silaifolium* (Jacq.) Sim.

Ferdinand Bohlmann* und Michael Grenz

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 30. Oktober 1972

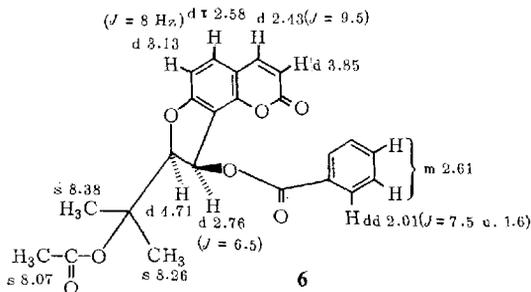
Die Wurzeln von *Cnidium silaifolium* (Jacq.) Sim. (Fam. *Umbelliferae*) enthalten kleine Mengen Falcarinon (**1**) sowie mehrere Terpen-aldehyde, die bereits aus anderen *Umbelliferen* isoliert wurden (**2–5**)²⁾:



2-5

3 und **4** lassen sich auch aus den oberirdischen Teilen isolieren.

Die Wurzeln enthalten außerdem ein Cumarin der Summenformel $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_7$. Nach dem NMR-Spektrum der optisch aktiven Verbindung handelt es sich um ein Benzoat. Zwei Dubletts bei τ 2.76 und 4.71 ($J = 6.5$ Hz) und ein Singulett bei τ 8.07 sowie zwei weitere Methylsingulett bei 8.26 und 8.38 sind zusammen mit den übrigen Daten nur vereinbar mit der Struktur **6**:



6

- ¹⁾ IX. Mittel.: F. Bohlmann, C. Zdero und H. Franke, Chem. Ber. 106, 382 (1973); VIII. Mittel.: F. Bohlmann, H. Franke und C. Zdero, An. Física Quím. 68, 765 (1972).
²⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 2211 (1969); F. Bohlmann und M. Grenz, Tetrahedron Letters 1970, 1453.

Die Stellung des Esterrestes folgt aus der Lage des d bei τ 2.76, die, bedingt durch den Deshielding-Effekt des Aromaten, deutlich tiefer ist als in entsprechenden 3'-Acetaten (d τ 3.04)³⁾. Es handelt sich bei **6** also um 3'-(Benzoyloxy)columbianetin-acetat. Obwohl bereits zahlreiche Diester dieses Typs bekannt sind⁴⁾, hat man bisher keine Benzoate isoliert.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren in CCl_4 bzw. CHCl_3 wurden im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CDCl_3 im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und das MS-Spektrum im MS 9 der Firma AEI aufgenommen.

Isolierung der Inhaltsstoffe: 220 g frisch zerkleinerte Wurzeln von *Cnidium silaifolium* (Jacq.) Sim. extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und trennte den Extrakt zunächst grob durch Chromatographie an SiO_2 (Akt.-St. II). Die unpolaren Anteile ergaben nach DC (Äther, Petroläther 1 : 10) 5 mg **1** und 10 mg **2**, während die mit Äther/Petroläther (1 : 1) eluierten Anteile nach DC (gleiches Gemisch) 80 mg **4**, 5 mg **5** und 7 mg **3** ergaben. Das Äthereluat ergab nach DC (Äther) 60 mg **6**.

Die oberirdischen Teile (430 g) enthielten 2 mg **1**, 20 mg **3** und 10 mg **4**.

3'-(Benzoyloxy)columbianetin-acetat (**6**): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 148.5°. — IR: CO 1745, 1780; Cumarin 1625, 840 cm^{-1} . — MS: M^+ *m/e* 408 (5%); $-\text{CH}_3 + \text{AcOH}$ 333 (10); $-\text{PhCO}_2\text{H} + \text{AcOH}$ 226 (30); $\text{PhCO}_2\text{H}^\oplus$ 122 (95); PhCO^\oplus 105 (100); $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$ 43 (90).

$$[\alpha]_{24}^\lambda = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-0.5 \quad +7.9 \quad +37.7 \quad +286.5^\circ} \quad (c = 2.14, \text{ in } \text{CHCl}_3) \\ \text{(Perkin-Elmer-Polarimeter)}$$

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_7$ (408.4) Ber. C 67.64 H 4.94 Gef. C 67.72 H 5.29

³⁾ F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. **102**, 1673 (1969).

⁴⁾ B. Eichstedt-Nielsen, Dansk Tidss Kr. Farm. **44**, 111 (1970).