

Natürlich vorkommende Cumarin-Derivate, XII<sup>1)</sup>

## Neue Cumarine aus *Peucedanum*- und *Pteronia*-Arten

Ferdinand Bohlmann\*, Michael Grenz und Christa Zdero

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 3. März 1975

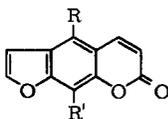
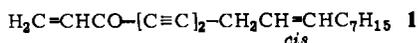
*Peucedanum baicalense* (Redow) Koch enthält neben bekannten Verbindungen die Furocumarine 8 und 11, während aus *Pteronia*-Arten die Cumarine 12 und 14 isoliert werden.

Naturally Occurring Coumarin Derivatives, XII<sup>1)</sup>

New Coumarins from *Peucedanum* and *Pteronia* Species

*Peucedanum baicalense* (Redow) Koch contains besides known compounds the furocumarins 8 and 11, while from *Pteronia* species the coumarins 12 and 14 have been isolated.

Die zur Familie *Umbelliferae* gehörende Gattung *Peucedanum* ist charakterisiert durch das Vorkommen von Furocumarinen<sup>2)</sup> sowie von Falcarinon (1)<sup>3)</sup>. Die Wurzeln von *Peucedanum baicalense* (Redow) Koch enthalten ebenfalls 1 sowie mehrere Furocumarine, die bis auf eines bereits bekannt sind (2–6)<sup>2)</sup>.



2: R = OCH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R' = H

3: R = H, R' = OCH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

4: R = OCH<sub>3</sub>, R' = OCH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

5: R = OCH<sub>3</sub>, R' = H

6: R = R' = OCH<sub>3</sub>

7: R = OCH<sub>2</sub>CH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R' = H

Etwas weniger polar als 4 verhält sich eine kristallisierte Substanz mit den typischen UV-Spektren eines Furocumarins und der Summenformel C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Es handelt sich also um ein Isomeres von 4, dem aufgrund der spektroskopischen Daten nur die Struktur 8 zukommen kann (<sup>1</sup>H-NMR-Daten in τ-Werten in CDCl<sub>3</sub>, in Klammern Verschiebung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, J in Hz).

Die Stellung der Funktionen an C-5 und -8 folgt aus der Verschiebung der Signale beim Übergang von Deuteriochloroform auf Deuteriobenzol als Lösungsmittel. Erwartungs-

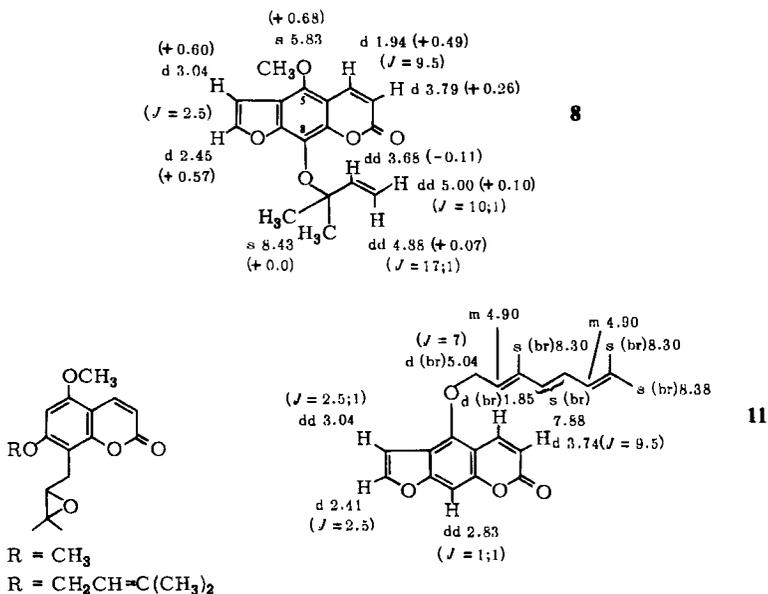
<sup>1)</sup> XI. Mittel.: F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. 108, 26 (1975).

<sup>2)</sup> B. Eichstedt-Nielsen, Dansk Tidsskr. Farm 44, 111 (1970).

<sup>3)</sup> F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occuring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

gemäß beobachtet man einen starken Shielding-Effekt für die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe, der in 8-Stellung nicht auftreten würde (vgl. I. c.<sup>4)</sup>). Furocumarine dieses Typs sind bisher nicht isoliert worden.

Die oberirdischen Teile enthalten die bereits bekannten Cumarine **2**, **7**, **9** und **10**<sup>2)</sup>. Daneben isoliert man ein weiteres Cumarin, dem aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur **11** zukommen muß.



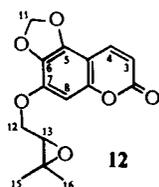
Es handelt sich also um ein 5-(Geranyloxy)psoralen. Das isomere 8-substituierte Cumarin ist bereits aus einer *Heracleum*-Art isoliert worden<sup>5)</sup>.

Bei der Untersuchung von mehreren südafrikanischen *Pteronia*-Arten (Fam. *Compositae*, Tribus *Astereae*) haben wir festgestellt, daß diese Gattung keine Acetylenverbindungen enthält. Aus den Wurzeln von *Pteronia glabrata* L. f. isoliert man jedoch in kleiner Menge ein Cumarin mit der Summenformel  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Das NMR-Spektrum läßt erkennen, daß ein Cumarin mit drei O-Funktionen vorliegt. Die Lage des Signals für das 4-H zeigt weiterhin, daß in 5-Stellung eine O-Funktion stehen muß. Außerdem beobachtet man die typische Verbreiterung der Signale für 4- und 8-H, bedingt durch eine „long-range“-Kopplung. Weiterhin erkennt man das Vorliegen eines Methylendioxyrestes und eines epoxidierten Dimethylallylrestes, so daß nur die Strukturen **12** und **13** für den Naturstoff in Betracht kommen. Aus Analogieschlüssen ist die Struktur **12** wahrscheinlicher.

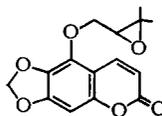
Entsprechend beobachtet man für das Signal der Methylendioxygruppe in Deuteriobenzol eine Verschiebung um 0.95 ppm zu höheren Feldern, während sie für 12-H nur 0.03 und für 12'-H 0.16 ppm beträgt.

<sup>4)</sup> R. Grigg, J. A. Knight und P. Roffey, *Tetrahedron* **22**, 3301 (1966).

<sup>5)</sup> Y. N. Sharma, A. Zaman, A. R. Kidwai, R. B. Bates und V. P. Thalacker, *Tetrahedron* **22**, 3221 (1966).



12

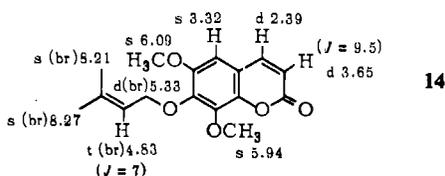


13

NMR-Daten für 12 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte,  $J$  in Hz,  $\text{CDCl}_3$ )

	$\text{CDCl}_3$	$\text{C}_6\text{D}_6$
3-H	d 3.77 ( $J = 9.5$ )	d 3.99
4-H	d(br) 1.99	d(br) 2.44
8-H	s(br) 3.43	s(br) 3.69
11-H	s 4.00	s 4.95
12-H	dd 5.41 ( $J = 11 + 4$ )	dd 5.44 ( $J = 10 + 3$ )
12'-H	dd 5.62 ( $J = 11 + 6$ )	dd 5.78 ( $J = 10 + 7.5$ )
13-H	dd 6.86 ( $J = 6 + 4$ )	m 6.8
15-H	s 8.62	} s 8.55
16-H	s 8.66	

Die Wurzeln von *Pteronia ciliata* Thunb. enthalten in sehr kleiner Menge ebenfalls ein Cumarin. Die spektroskopischen Daten sind am besten mit der Struktur 14 vereinbar, obwohl die relative Stellung der O-Funktionen aus Substanzmangel nicht sicher angegeben werden kann:



14

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. J. Rourke, Botanical Garden Kirstenbosch, für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung der *Pteronia*-Arten.

### Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, Äther. — IR: Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CHCl}_3$ . — NMR: Varian HA 100,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte,  $J$  in Hz. — MS: Varian MAT 711, Direkteinlaß, 70 eV. — Für die Säulenchromatographie (SC) verwandte man  $\text{SiO}_2$  (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC)  $\text{SiO}_2$  PF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–60°C) (=Ä/PÄ)-Gemische.

Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ä/PÄ (1 : 2) und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch SC und anschließend die einzelnen Fraktionen weiter durch DC.

*Peucedanum baicalense* (Redow) Koch<sup>6)</sup>: 150 g Wurzeln ergaben mit steigender Polarität ca. 1 mg 1, 30 mg 2, 15 mg 3, 20 mg 8 (Ä/PÄ 1 : 1, dreimaliges Laufenlassen), 15 mg 4, 5 mg 5 und

<sup>6)</sup> Aus Samen des Botanischen Garten Vacratot.

5 mg **6**. – 500 g oberirdische Teile lieferten mit steigender Polarität 10 mg **11** (Ä/PÄ 1 : 2), 20 mg **2**, 20 mg **10**, 25 mg **7** und 20 mg **9**.

*8-(1,1-Dimethylallyloxy)bergapten* (**8**): Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 90°C. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 306, 265, 248.5, 222 nm ( $\epsilon$  = 12 500, 18 300, 18 300, 26 200). – IR: CO 1735, 1720; Aromat 1620, 1585  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+$   $m/e$  = 300.099 (2%) (ber. für  $C_{17}H_{16}O_5$  300.100); –  $H_2C=C(CH_3)CH=CH_2$  232 (100); 232 –  $CH_3$  217 (36);  $C_5H_9^+$  69 (52).

*5-(Geranyloxy)psoralen* (**11**): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 54°C. – UV:  $\lambda_{\max}$  = 302, 265.5, 248 nm ( $\epsilon$  = 12 900, 13 700, 19 100). – MS:  $M^+$   $m/e$  = 338.151 (0.5%) (ber. für  $C_{21}H_{22}O_4$  338.152); –  $C_5H_9$  269 (0.5); –  $C_{10}H_{16}$  202 (95);  $C_5H_9^+$  69 (100).

*Pteronia glabrata* L.f.: 50 g Wurzeln ergaben 10 mg **12** (Ä/PÄ 1 : 1).

*7-(3-Methyl-2,3-epoxybutyloxy)-5,6-methylenedioxcumarin* (**12**): Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 81°C. – UV:  $\lambda_{\max}$  = (335), 302, (257), 233 nm ( $\epsilon$  = 8 500, 11 100, 5 100, 11 300). – IR: Cumarin 1750, 1640, 1595  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+$   $m/e$  = 290.079 (19%) (ber. für  $C_{15}H_{14}O_6$  290.079); –  $A^?$  206 (16); 206 – CO 178 (12); 178 – CHO 149 (44);  $B^?$  85 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+22} \quad \frac{578}{+24} \quad \frac{546}{+26} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+39^\circ} \quad (c = 0.28, \text{CHCl}_3)$$

*Pteronia ciliata* Thunb.: 50 g Wurzeln ergaben 2 mg **14** (Ä/PÄ 1 : 2).

*Isofraxidin-(3,3-dimethylallyl)äther* (**14**): Nicht völlig rein erhaltene ölige Verbindung. – IR: Cumarin 1750, 1640, 1590  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+$   $m/e$  = 290.116 (1%) (ber. für  $C_{16}H_{18}O_5$  290.115); –  $H_2C=C(CH_3)CH=CH_2$  222 (100);  $C_5H_9^+$  69 (48).

