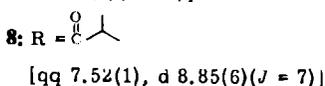
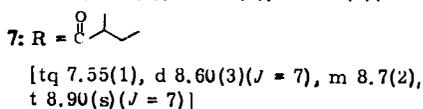
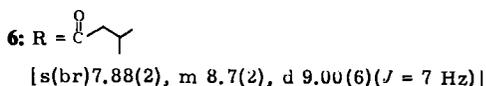
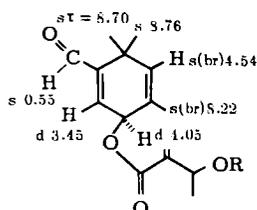
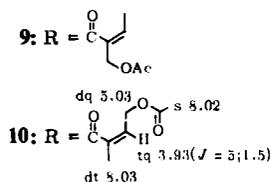
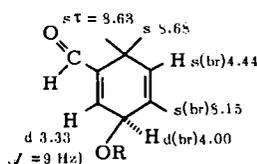


weiteren Aldehydester der Summenformel $C_{20}H_{26}O_5$. Das NMR-Spektrum der optisch aktiven Verbindung läßt erkennen, daß es sich ebenfalls um ein Derivat des Ferulols handelt. Durch Säurebehandlung erhält man neben 2,3,4-Trimethylbenzaldehyd (vgl. l. c.²⁾), wie aus dem NMR-Spektrum zu entnehmen ist, 2-(1-Angeloyloxyäthyl)acrylsäure (5), so daß der Ester 3 als Naturstoff vorliegen muß.

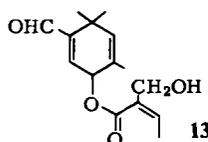
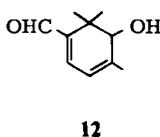
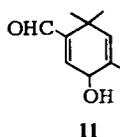
Im Anschluß an 3 erhält man drei weitere, sehr schwer trennbare Ester, denen aufgrund der NMR-Spektren die Strukturen 6–8 zukommen müssen:



Die stärker polaren Fraktionen bilden schließlich ein wiederum schwer trennbares Gemisch, das neben dem bereits bekannten Ester 9⁴⁾ das Isomere 10 ergibt:



Außerdem erhält man Ferulol (11⁴⁾), das Isomere 12⁴⁾ sowie den 9 entsprechenden Alkohol 13⁴⁾:



Experimenteller Teil

IR-Spektren: in CCl_4 , Beckman IR 9. – NMR-Spektren: in CCl_4 , Varian HA 100 (TMS als innerer Standard). – Massenspektren: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV). – Drehwerte: in $CHCl_3$, Perkin-Elmer-Polarimeter. – Für die Säulenchromatographie (SC) verwandte man SiO_2 (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C)-Gemische (=Ä/PÄ). 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 durch DC, wobei die gleichen Lösungsmittelgemische verwandt wurden wie bei der SC.

⁴⁾ F. Bohlmann und M. Grenz, Tetrahedron Lett. 1970, 1453.

Isolierung der Inhaltsstoffe: Der Extrakt aus 300 g Wurzeln⁵⁾ ergab in der Reihenfolge der Polarität 500 mg 1²⁾, 100 mg 2³⁾, 120 mg 3 (Ä/PÄ 1 : 6), 50 mg 6 und 7 (Ä/PÄ 1 : 6), 30 mg 8 (Ä/PÄ 1 : 6), 200 mg 9⁴⁾, 60 mg 10 (Ä/PÄ 1 : 4), 25 mg 11⁴⁾, 20 mg 12⁴⁾ und 30 mg 13⁴⁾ (Ä/PÄ 1 : 1).

Ferulol-[2-(1-angeloyloxyäthyl)acrylat] (3): Farbloses Öl. – IR: CHO 2720, 1700; CO₂R 1725 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 346.177 (5%) (ber. für C₂₀H₂₆O₅ 346.178); ⁺O≡C–C(=CH₂)–CH(CH₃)OCOC(CH₃)=CHCH₃ 181 (68); Ferulol⁺ 166 (13); CH₃CH=C(CH₃)C≡O⁺ 83 (100); 181 – OCOR 82 (60).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+43.6} \quad \frac{578}{+45.7} \quad \frac{546 \text{ nm}}{+52.0^{\circ}} \quad (c = 10.7)$$

40 mg 3 in 8 ml Methanol versetzte man mit 1.2 ml 2 N H₂SO₄ und erwärmte 20 min auf 50°C. Man versetzte mit NaHCO₃, extrahierte mit Äther 15 mg 4 und erhielt nach Ansäuern der wäbr. Phase 15 mg Säure 5. – MS: M⁺ m/e = 198.090 (ber. für C₁₀H₁₄O₄ 198.089).

Die Säure überführte man mit Diazomethan in den Methylester, der durch Destillation im Kugelrohr gereinigt wurde, Sdp. ≈ 100°C/0.1 Torr. Gaschromatographisch einheitlich (HP 5750, Glassäule, DC 200 auf Chromosorb W, Helium als Trägergas, Temp. 170°C).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+82.2} \quad \frac{578}{+86.7} \quad \frac{436}{+102.0} \quad \frac{436}{+624.7^{\circ}} \quad (c = 3.06)$$

Ferulol-[2-(1-isovaleryloxyäthyl)acrylat] und *Ferulol-[2-[1-(2-methylbutyryloxy)äthyl]acrylat]* (6 und 7): Nicht trennbares Gemisch. – IR: CHO 2720, 1695; CO₂R 1735, 1720 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 348.194 (6%) (ber. für C₂₀H₂₈O₅ 348.194); ⁺O≡C–C(=CH₂)–CH(CH₃)OCOR 183 (72); Ferulol⁺ 166 (35); RCO⁺ 85 (100); 183 – OCOR 82 (90).

25 mg des Gemisches von 6 und 7 wurde wie oben in Methanol/H₂SO₄ gespalten und die erhaltene Säure mit Diazomethan verestert. Im Gaschromatogramm (s. o.) erhält man zwei Fraktionen (Verhältnis ca. 1 : 1), deren Retentionszeiten verschieden sind von denen des Esters von 5.

Ferulol-[2-(1-isobutyryloxyäthyl)acrylat] (8): Farbloses Öl. – IR: CHO 2720, 1695; CO₂R 1735; C=C–CO₂R 1720, 1640 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 334.177 (5%) (ber. für C₁₉H₂₆O₅ 334.178); ⁺O≡C–C(=CH₂)–CH(CH₃)OCOCH(CH₃)₂ 169 (70); Ferulol⁺ 166 (100); ⁺O≡CCH(CH₃)₂ 71 (100); 169 – OCOR 82 (92).

Die Spaltung von 8 ergibt nur eine Säure, wie die Gaschromatographie des mit Diazomethan erhaltenen Methylesters zeigt. Er ist nicht identisch mit den drei obigen Estern.

Ferulol-(4-acetoxangelicat) (10): Farbloses Öl. – IR: CHO 2720, 1700; C=C–CO₂R 1720, 1655; OAc 1750, 1225 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 306.146 (1%) (ber. für C₁₇H₂₂O₅ 306.147); Ferulol⁺ 166 (41); ⁺O≡C–C(CH₃)=CHCH₂OH 99 (27); 99 – OH 82 (100). – Durch saure Hydrolyse (s. o.) erhielt man neben 4 4-Acetoxyangelicasäure (Ausb. 75%), farbloses Öl. – MS: M⁺ m/e = 158.058 (1%) (ber. für C₇H₁₀O₄ 158.058); – AcOH 98 (100); CH₃CO⁺ 43 (92).

⁵⁾ Angezogen aus Samen vom Botanischen Garten Vacratot, Ungarn.