

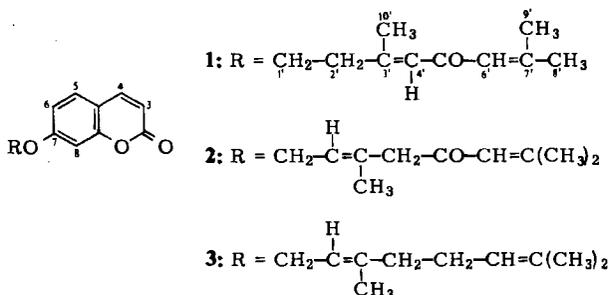
Notiz über zwei neue Cumarin-Derivate aus *Machaeranthera scabrella* (Greene) Shinnors¹⁾

Ferdinand Bohlmann* und Michael Grenz

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

Eingegangen am 7. August 1975

Die Untersuchung der oberirdischen Teile der in Mexiko heimischen *Machaeranthera scabrella* (Greene) Shinnors (Fam. Compositae, Tribus Astereae) ergibt die beiden neuen Cumarin-Derivate 1 und 2:



¹H-NMR-Signale von 1 und 2 (CDCl₃, TMS als innerer Standard, τ-Werte)

	1	2		1	2
3-H	d 3.76	d 3.75	1'-H	t 5.74	d(br) 5.34
4-H	d 2.39	d 2.38	2'-H	t(br) 6.90	t(br) 4.41
5-H	d 2.65	d 2.64	4'-H	s(br) 3.81	s(br) 6.83
6-H	m 3.13	dd 3.14 ^{a)}	6'-H	s(br) 3.91	qq 3.90
8-H		d 3.18 ^{a)}	8'-H	d 8.10	d 8.13
			9'-H	d 7.81	d 7.85
			10'-H	d 8.00	d 8.21

^{a)} Nicht 1. Ordnung: $J_{3,4} = 9.5$ Hz; $J_{5,6} = 9$; $J_{1',2'} = 6.7$ (bei 1) und 6.2 (bei 2); $J_{4',10'} = J_{6',8'} = J_{6',9'} = 1$.

Die Konfiguration der 3',4'-Doppelbindung bei 1 folgt aus der Lage des Signals für 10'-H. Die Massenspektren von 1 und 2 unterscheiden sich charakteristisch. Bei 1 ist $m/e = 151$ und bei 2 $m/e = 83$ Basispeak. Besonders die Intensität von $m/e = 83$ ist erwartungsgemäß sehr stark verschieden (exp. Teil), da bei 2 die α-Spaltung durch die vorhandene allylische CH₂-Gruppe stark begünstigt wird.

1 und 2 sind offensichtlich biogenetisch aus Aurapten (3) gebildet worden, das besonders in der nahe verwandten Gattung *Aster* zusammen mit analogen Cumarinen sehr häufig vorkommt²⁾.

¹⁾ Natürlich vorkommende Cumarin-Derivate, XIII; XII. Mittel.: F. Bohlmann, M. Grenz und Ch. Zdero, Chem. Ber. 108, 2955 (1975).

²⁾ F. Bohlmann, Ch. Zdero und H. Kapteyn, Liebigs Ann. Chem. 717, 186 (1968).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn F. Ramos, Herbarium des Botanischen Instituts der University of Mexico City, für die Identifizierung des im Mai gesammelten Pflanzenmaterials.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: in Äther, Beckman DK 1; IR-Spektren: in CCl_4 , Beckman IR 9; NMR-Spektren: in CDCl_3 , Varian HA 100 (TMS als innerer Standard); Massenspektren: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV); Säulenchromatographie (SC): Kieselgel (Akt.-St. II); Dünnschichtchromatographie (DC): SiO_2 GF 254; Laufmittel: Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C)-Gemische (= Ä/PÄ).

Isolierung von 1 und 2: 150 g frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahiert man bei Raumtemp. mit Äther und chromatographierte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch SC. Die mit Ä/PÄ 1:1 eluierten Anteile wurden durch mehrfache DC (Ä/PÄ 1:1) getrennt. Man erhielt schließlich in der Reihenfolge der Polarität 9 mg **1** und 25 mg **2**.

5'-Oxo- Δ^3 -auraptin (1): Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 91°C. – UV: λ_{max} = 319, 262 nm (ϵ = 14600, 19300). – IR: Cumarin 1750, 1615 cm^{-1} . – MS: M^+ m/e = 312.137 (7%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 312.136); Umbelliferon $^{\ominus}$ 162 (68); $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}^{\ominus}$ 151 (100); 83 (42).

5'-Oxoauraptin (2): Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 63.5°C. – UV: λ_{max} = 320, 231.5 nm (ϵ = 14700, 16600). – IR: Cumarin 1750, 1615; $\text{C}=\text{CCO}$ 1685 cm^{-1} . – MS: M^+ m/e = 312.137 (2.5%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 312.136); Umbelliferon $^{\ominus}$ 162 (17); $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}^{\ominus}$ 151 (42); $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCO}^+$ 83 (100); 83 – CO 55 (68).

[364/75]