

Natürlich vorkommende Cumarin-Derivate, XIV¹⁾

Neue 5-Methyl-cumarine und -chromone aus *Erlangea rogersii* S. Moore

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 26. August 1976

Die Wurzeln von *Erlangea rogersii* enthalten neben 1 und 2 mehrere 5-Methyl-cumarine und -chromone, deren Konstitution durch spektroskopische Methoden geklärt werden konnte (4–7). Das Vorkommen derartiger Verbindungen in einer *Erlangea*-Art ist chemotaxonomisch interessant, da sie bisher nur in *Gerbera*- und *Perezia*-Arten gefunden wurden.

Naturally Occurring Coumarin Derivatives, XIV¹⁾

New 5-Methyl-coumarins and -chromones from *Erlangea rogersii* S. Moore

The roots of *Erlangea rogersii* contain besides 1 and 2 several 5-methyl-coumarins and -chromones, their structures being elucidated by spectroscopic methods (4–7). The occurrence of compounds of this type in an *Erlangea* species is interesting chemotaxonomically, for until now they have only been found in *Gerbera*- and *Perezia* species.

Aus der Gattung *Erlangea* (Tribus *Vernonieae*, Fam. *Compositae*) sind bisher noch keine Vertreter auf Inhaltsstoffe untersucht worden. Wir haben daher eine afrikanische Art, *E. rogersii* S. Moore bearbeitet, um festzustellen, ob die Gattung verwandtschaftliche Beziehungen zu den übrigen Gattungen der Tribus *Vernonieae* zeigt.

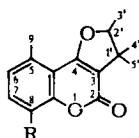
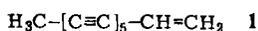
Die Wurzeln enthalten in kleiner Menge das weitverbreitete Pentainen 1 sowie in Spuren das Entetrainin 2. Daneben isoliert man jedoch mehrere Cumarin- und Chromon-Derivate, von denen nur 3 bereits aus einer *Gerbera*-Art isoliert wurde²⁾. Die am wenigsten polare Substanz besitzt die Summenformel $C_{16}H_{18}O_3$ und zeigt im IR-Spektrum Banden bei 1640, 1625, 1605 und 1570 cm^{-1} , die auf eine kreuzkonjugierte Carbonylgruppe hindeuten. Das ¹H-NMR-Spektrum läßt klar erkennen, daß ein vicinal trisubstituierter Aromat vorliegt. Weiterhin erkennt man die Anwesenheit einer aromatischen Methylgruppe mit einem bei sehr tiefem Feld liegenden Singulett bei $\delta = 2.81\text{ ppm}$ sowie Signale für eine Dimethylallyl-Gruppe (s. Tabelle) und ein Methoxysignal bei $\delta = 4.03$. Diese Daten sind am besten vereinbar mit der Konstitution 5. Die ungewöhnliche Stellung der OCH_3 -Gruppe und die 4-Stellung der Carbonylgruppe werden durch die beobachteten Verschiebungen nach Zusatz von $Eu(fod)_3$ bestätigt.

¹⁾ XIII. Mitteil.: F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. 109, 1584 (1976).

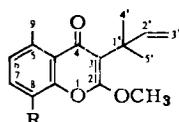
²⁾ F. Bohlmann, Ch. Zdero und H. Franke, Chem. Ber. 106, 382 (1973).

Im Anschluß an **5** eluiert man ein Gemisch des bereits bekannten Cumarins **3** mit einer Dimethoxyverbindung der Summenformel $C_{17}H_{20}O_4$. Das IR-Spektrum zeigt, daß kein Cumarin-Derivat, sondern wahrscheinlich ein Chromon vorliegt. Das 1H -NMR-Spektrum zusammen mit den beobachteten Verschiebungen nach Zusatz von $Eu(fod)_3$ führen zu der Konstitution **6** (s. Tabelle). Besonders die Verschiebungen der Signale für 9-H und 4'-, 5'-H sprechen eindeutig für die Stellung der Ketogruppe. Polarer als **6** ist eine Methoxyverbindung der Summenformel $C_{16}H_{18}O_4$. Die 1H -NMR-Daten mit Signalen bei $\delta = 4.64$ ppm (q, 1H, $J = 7$ Hz), 1.45 (d, 3H, $J = 7$ Hz) und 1.45 (s, 6H) sprechen für das Vorliegen einer von **3** abgeleiteten Methoxyverbindung der Konstitution **4**.

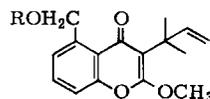
Schließlich isoliert man noch einen Benzylalkohol, der mit Acetanhydrid ein Acetat bildet. Die 1H -NMR-Daten führen zusammen mit den Massenspektren zu den Konstitutionen **7** und **8**.



3: R = H
4: R = OCH₃



5: R = H
6: R = OCH₃



7: R = H
8: R = Ac

Die oberirdischen Teile ergaben keine definierten Verbindungen.

Die Isolierung von **3**–**7** ist chemotaxonomisch sehr interessant, da derartige 5-Methylcumarine bzw. -chromone bisher nur in der Tribus *Mutisieae* bei *Gerbera*-²⁾ und einer *Perezia*-Art³⁾ gefunden wurden. Weitere Untersuchungen sind jedoch notwendig, um festzustellen, wie charakteristisch derartige Verbindungen sind und ob eventuell die Eingruppierung der Gattung *Erlangea* überprüft werden muß.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, Ether. – IR: Beckman IR 9, CCl₄. – 1H -NMR: Bruker WH 270, CDCl₃, TMS als innerer Standard. – MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß.

Die lufttrockenen Pflanzenteile (Prof. Dr. B. Jones, Univ. of Georgia, USA) wurden mit Ether/Petrolether (30–60°C) extrahiert, die erhaltenen Extrakte grob an SiO₂ (Akt.-St. II) chromatographiert und die einzelnen Fraktionen weiter durch mehrfache Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO₂, GF 254) aufgetrennt. Als Laufmittel dienen Ether/Petrolether (=E/PE)-Gemische. Die isolierten Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben. 200 g Wurzeln lieferten 0.5 mg **1**, Spuren von **2**, 25 mg **5** (E/PE 1:3), 10 mg **3**²⁾, 15 mg **6** (E/PE 1:3), 10 mg **4** (E/PE 1:3) und 3 mg **7** (E/PE 1:3).

200 g oberirdische Teile ergaben keine definierten Verbindungen.

³⁾ F. Bohlmann und Ch. Zdero, Phytochem., im Druck.

Tabelle: ¹H-NMR-Daten von 4-8 (δ-Werte in ppm, CDCl₃, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	4	Δ ^{a)}	5	Δ ^{b)}	6	Δ ^{b)}	7	8
6-H	} ABq 6.94	0.10	d(br) 7.15 ^{c)}	0.03	d 7.15 ^{c)}	0.06	d(br) 7.33 ^{c)}	d(br) 7.35 ^{c)}
7-H			dd 7.38 ^{c)}	0.01	d 7.10 ^{c)}	0.03	dd 7.52 ^{c)}	dd 7.52 ^{c)}
8-H	—	—	d(br) 7.08 ^{c)}	0.06	—	—	d(br) 7.26 ^{c)}	d(br) 7.27 ^{c)}
9-H	s 2.57	0.39	s 2.81	0.46	s 2.70	0.79	d 4.85 ^{d)}	s 5.84
2'-H	q 4.64 ^{e)}	0.18	dd 6.24 ^{f)}	—	dd 6.22 ^{f)}	—	dd 6.22 ^{f)}	dd 6.21 ^{f)}
3'-H	d 1.45 ^{e)}	0.12	dd 4.94 ^{f)}	—	dd 4.93 ^{f)}	—	dd 4.94 ^{f)}	dd 4.94 ^{f)}
4'-H	} s 1.45	0.30	dd 4.88 ^{f)}	—	dd 4.86 ^{f)}	—	dd 4.89 ^{f)}	dd 4.88 ^{f)}
5'-H			s 1.50	0.69	s 1.48	0.93	s 1.48	—
2-OCH ₃	—	—	s 4.03	0.14	s 4.00	0.20	s 4.08	s 4.05
8-OCH ₃	s 3.92	0.12	—	—	s 3.85	0.03	—	—
							OH t 5.27 ^{d)}	OAc s 2.18

a) Δ-Werte nach Zusatz von ca. 0.1 Äquivalenten Eu(fod)₃.b) Nach Zusatz von ca. 0.2 Äquivalenten Eu(fod)₃.c) J_{6,7} = J_{7,8} = 8 Hz.d) J_{9,OH} = 7 Hz.e) J_{2',3'} = 7 Hz.f) J_{2',3'} = 17 und 10; J_{3',3'} = 1 Hz.

8-Methoxygerberacumarin (6-Methoxy-2,3,3,9-tetramethyl-2,3-dihydrofuro[3,2-c][1]benzopyran-4-on) (4): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 168°C. – UV: λ_{\max} = 305, 293, 228, 205.5 nm (ϵ = 11000, 11800, 19500, 35800). – IR: Cumarin 1720, 1625 cm^{-1} . – MS: M^+ m/e = 274.121 (37%) (ber. für $C_{16}H_{18}O_4$ 274.121); – CH_3 259 (100).

3-(1,1-Dimethylallyl)-2-methoxy-5-methylchromon (5): Farblose Kristalle aus Petrolether, Schmp. 75.5°C. – UV: λ_{\max} = 301.5, 292, 268.5, 225.5 nm (ϵ = 5200, 5400, 4900, 18300). – IR: C=CCOPh 1640, 1625, 1605; Aromat 1570, 1470, 1355, 1310, 1095, 1065 cm^{-1} . – MS: M^+ m/e = 258.126 (49%) (ber. für $C_{16}H_{18}O_3$ 258.126); – CH_3 243 (100); – CHO 229 (90).

3-(1,1-Dimethylallyl)-2,8-dimethoxy-5-methylchromon (6): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 119°C. – IR: C=CCOPh 1645, 1620, 1570; 1480, 1457, 1352, 1310, 1240, 1100, 1070; CH=CH₂ 3090, 970, 910 cm^{-1} . – UV: λ_{\max} = 314, 279, 272, 227.5 nm (ϵ = 5800, 5200, 28000). – MS: M^+ m/e = 288.136 (38%) (ber. für $C_{17}H_{20}O_4$ 288.136); – CH_3 273 (100); – CHO 259 (92).

3-(1,1-Dimethylallyl)-5-hydroxymethyl-2-methoxychromon (7): Farbloses Öl. – IR: OH 3460; Cumarin 1730, 1630, 1610, 1570; CH=CH₂ 3090, 920 cm^{-1} . – MS: M^+ m/e = 274.120 (100%) (ber. für $C_{16}H_{18}O_4$ 274.121); – CH_3 259 (67); – H₂O 256 (12); 256 – CH_3 241 (70).

3 mg 7 erwärmte man 1 h mit 1 ml Acetanhydrid auf 70°C. Nach Abdampfen des Anhydrids reinigte man durch DC (E/PE 1:2) und erhielt 3 mg *5-Acetoxymethyl-3-(1,1-dimethylallyl)-2-methoxychromon* (8), farblose Kristalle aus PE, Schmp. 147°C. – IR: OAc 1750, 1230; C=CCOPh 1630, 1625, 1605, 1575; CH=CH₂ 3095, 910 cm^{-1} . – UV: λ_{\max} = 314, 279, 272, 227.5 nm (ϵ = 5800, 5200, 28000). – MS: M^+ m/e = 316.130 (16%) (ber. für $C_{18}H_{20}O_5$ 316.131); – CH_3 301 (14); – H₃CCO 273 (100).

[384/76]