

## 215. Isolierung von 1-Allyl-2,3-dimethoxy-4,5-methylenedioxybenzol (= Dill-Apiol) aus *Heckeria umbellata* (L.) KUNTH (*Piperaceae*)

von Heinz O. Bernhard und Kurt Thiele

Pharma Forschung und Entwicklung, *Siegfried AG*, CH-4800 Zofingen

(9. VIII. 78)

### Isolation of 1-Allyl-2,3-dimethoxy-4,5-methylenedioxybenzene from *Heckeria umbellata* (L.) KUNTH (*Piperaceae*)

#### Summary

From the leaves of *Heckeria umbellata* (L.) KUNTH an oily substance was isolated and its structure deduced. It is 1-allyl-2,3-dimethoxy-4,5-methylenedioxybenzene (= Dill-Apiol; **2**) and not as previously published 1-allyl-2,5-dimethoxy-3,4-methylenedioxybenzene (= Apiol; **1**) [2].

In Fortsetzung der Untersuchung brasilianischer Heilpflanzen [1] berichten wir in dieser Mitteilung über *Heckeria umbellata* (L.) KUNTH (*Piper umbellata* (L.) MIQ.) (*Piperaceae*). Bei der Untersuchung der Blätter wurde aus dem Hexan-Extrakt nach Destillation und Chromatographie ein einheitliches Öl (DC., GC.) erhalten. Die Verbindung, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (M=222), zeigt im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum die Absorption eines aromatischen Protons und der Protonen einer Methylenedioxy-, zweier Methoxy- sowie einer Allyl-Gruppe. Dass es sich bei der Verbindung nicht um 1-Allyl-2,5-dimethoxy-3,4-methylenedioxybenzol (= Apiol; **1**) handelt wie von [2] kürzlich beschrieben (DC.- und IR.-Beweis), sondern um das isomere 1-Allyl-2,3-dimethoxy-4,5-methylenedioxybenzol (= Dill-Apiol; **2**) ergab sich durch die



Tabelle. <sup>1</sup>H-NMR.-Daten (ppm) der zwei Methoxy-Gruppen von **1** und **2** und rel. Retentionszeiten (min.) in GC. von **1** und **2**

Verbindung	<sup>1</sup> H-NMR.-Signale der zwei Methoxy-Gruppen		GC. rel. Retentionszeit
<b>1</b> aus <i>Petroselinum sativum</i>	3,82	3,79	8,7
<b>2</b> aus <i>Heckeria umbellata</i>	4,02	3,76	6,6
<b>2</b> synthetischer Dill-Apiol [3]	4,02	3,77	6,6

Isolierung von **1** aus dem Samen von *Petroselinum sativum* (= Petersilie), durch die Synthese von **2** [3] und ferner aus dem Vergleich der Methoxy-Signale in den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren von **1** und **2** sowie der relativen Retentionszeiten im GC. (Tabelle).

Die zu beobachtende Resonanz-Differenz der zwei Methoxy-Gruppen im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum der Verbindung **2** kann zur Charakterisierung von Dill-Apiol (**2**) gegenüber Apiol (**1**) herangezogen werden. Der entsprechende diagnostische Wert ist im <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum der Verbindung **2** (Methoxy-Signale bei 61,1 und 59,8 ppm) bedeutend kleiner. Zur Unterscheidung von **1** und **2** eignet sich die Massenspektrometrie nicht, zeigen doch beide Verbindungen neben *m/e* 222 (*M*<sup>+</sup>, 100) nur noch die Signale für *m/e* 207, 177 und 149 in nahezu gleicher Intensität.

Für die Beschaffung von Pflanzenmaterial danken wir Prof. Dr. *W. Leuzinger*, Rio de Janeiro. Herrn Dr. *E. Pretsch*, ETH-Zürich danken wir für die Aufnahmen der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen*, vgl. [1]. GC.-Messungen wurden auf einem *Carlo-Erba*-Gerät mit Flammenionisationsdetektion durchgeführt mit gepackter Kolonne 0,003×1 Meter, 10% Silikon UCW 882 auf *Chromosorb W AW 80/100*, 140°, 60 ml N<sub>2</sub>/Min. - <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> auf einem XL-100 Gerät von *Varian* aufgenommen.

*Isolierung von Dill-Apiol (2)*. 1,4 kg trockene, fein gemahlene Blätter von *Heckeria umbellata* (L.) KUNTH aus Brasilien wurden mit 20 l Hexan extrahiert. Die erhaltene Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Petroläther/Benzol 4:1 gelöst und über Silicagel (*Merck*) mit Petroläther/Benzol (0-100%) filtriert. Nach dem Eindampfen wurde das dunkelgelbe Öl (22,2 g) bei 0,04 Torr fraktioniert destilliert und die bei 70-80° destillierende Fraktion (2,5 g) erneut über Silicagel mit Petroläther/Benzol chromatographiert. Die mit Benzol eluierte Fraktion (0,65 g **2**) war im GC. (Retentionszeit 6,6 Min.) einheitlich. Die GC.-Mischprobe mit einem authentischen Präparat [3] zeigte keine Signalauftrennung. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 6,34 (s, H-C(6)); 5,86 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,00-5,70 (m, CH<sub>2</sub>=CH); 4,90-5,15 (m, CH<sub>2</sub>=CH); 4,02 und 3,76 (2s, 2 CH<sub>3</sub>O); 3,2-3,4 (m, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR.: 144,8, 144,4, 137,8, 136,2, 134,2 (5s, arom. C); 137,6 (d, CH<sub>2</sub>=CH); 115,4 (t, CH<sub>2</sub>=CH); 102,8 (d, C(6)); 101,1 (t, OCH<sub>2</sub>O); 61,1 (q, CH<sub>3</sub>O); 59,8 (q, CH<sub>3</sub>O); 34,1 (t, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>-). - MS.: 222 (*M*<sup>+</sup>, 100), 207 (22), 177 (36), 149 (20), 121 (10), 106 (10).

*Isolierung von Apiol 1*. Aus 1 kg trockenem, fein gemahlenem Samen von *Petroselinum sativum* wurde analog der Isolierung von **2** die Verbindung **1** isoliert. **1** ist einheitlich im GC. (Retentionszeit 8,7 Min.). Die GC.-Mischprobe mit **2** zeigte eine klare Signalauftrennung. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 6,26 (s, H-C(6)); 5,88 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,1-5,7 (m, CH<sub>2</sub>=CH); 4,85-5,1 (m, CH<sub>2</sub>=CH); 3,82 und 3,79 (2s, 2 CH<sub>3</sub>O); 3,2-3,4 (m, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>). - MS.: vgl. [4].

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. O. Bernhard & K. Thiele*, *Helv.* 61, 2268 (1978).
- [2] *G. A. de Brasil e Silva & L. Bauer*, *Rev. Brasil. Farm.* 53, 59 (1972); *Chem. Abstr.* 78, 20111a (1973).
- [3] *F. Dallacker*, *Chem. Ber.* 102, 2663 (1969).
- [4] *E. Sydow, K. Anjou & G. Karlsson*, *Arch. Mass. Spectral Data* 2, 98 (1971).