

$[\alpha]_D^{25} + 10^\circ$ (c. 1:1 MeOH). λ_{\max} (EtOH) 282 and 216 nm (ϵ , 16200, 14600). λ_{\max} (EtOH-aq NaOH) 335, 239, and 213 nm. λ_{\max} (EtOH-aq HCl) 282 and 216 nm. ν_{\max} (KBr) 3450, 3250, 1650, 1600, 1578, 1513 cm^{-1} . NMR 100 MHz TMS δ (CD_3COCD_3) 7.90 (2H, d, J 9 Hz), 7.21 (5H, broad s), 6.91 (2H, d, J 9 Hz), 4.19 (1H, quintet, J 6 Hz), 3.08 (2H, d, J 6 Hz), 2.78 (2H, m), and 1.82 (2H, m). MS m/e (%) 270 (5), 252 (11), 136 (37), 134 (37), 121 (100), 91 (76), 77 (15), 65 (23). (Found: C, 75.98; H, 6.85. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$ requires C, 75.53; H, 6.71%).

Methylation of daphneolone. To daphneolone (10 mg) in MeOH (2 ml) was added ethereal CH_2N_2 (4 ml). After 3 hr, the solvent was removed and the residue was crystallized from Et_2O -petrol to give methyl daphneolone (8.5 mg), m.p. 69.5–70.5°. λ_{\max} (EtOH) 275 and 215 nm (ϵ , 18400, 17400). ν_{\max} (CHCl_3) 3450, 1664, 1600, 1574, 1512 cm^{-1} . NMR 100 MHz TMS δ (CDCl_3) 8.05 (2H, d, J 9 Hz), 7.30 (5H, broad s), 7.07 (2H, d, J 9 Hz), 4.22 (1H, quintet, J 6 Hz), 3.86 (3H, s), 3.13 (2H, d, J 6 Hz), 2.78 (2H, m), 1.83 (2H, m). MS m/e (%) 284 (8), 266 (12), 150 (26), 135 (100), 134 (15).

Acetylation of methyl daphneolone. Methyl daphneolone (25 mg) was treated with $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (0.2 ml) and $(\text{MeCO})_2\text{O}$ (1.0 ml) at 20° overnight. The solvent was removed and the residue was chromatographed on silica gel. Elution with C_6H_6 -MeOH (9:1) gave methyl daphneolone acetate (25 mg). $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (M^+ 326). ν_{\max} (CCl_4) 1735, 1675, 1600, 1575, 1510 cm^{-1} . NMR 100 MHz TMS δ (CDCl_3) 7.98 (2H, d, J 9 Hz), 7.26 (5H, broad s), 6.97 (2H, d, J 9 Hz), 5.46 (1H, m), 3.86 (3H, s), 3.35 (1H, m), 3.04 (1H, m), 2.85–2.60 (2H, m), 2.12–1.90 (2H, m), 1.97 (3H, s). MS m/e (%) 326 (9), 266 (26), 175 (8), 150 (13), 135 (100).

Oxidation of daphneolone. Daphneolone (36 mg) in $(\text{Me})_2\text{CO}$ (2 ml) was treated with Jones' reagent (0.3 ml) for 10 min. The reaction mixture was neutralized, extracted with EtOAc and purified by preparative TLC on silica gel to give oxodaphneolone (7 mg), oil. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (M^+ 268). λ_{\max} (EtOH) 329 and 230 nm (ϵ , 18900, 7900). λ_{\max} (EtOH-aq NaOH) 352 and 296 (sh) nm. ν_{\max} (CHCl_3) 3580, 3250, 1715, 1662, 1600, 1512 cm^{-1} . NMR 100 MHz TMS δ (CDCl_3) 7.85 (2H, m), 7.30 (5H, broad s), 6.92 (2H, m), 6.10 (0.8H, s), 4.02 (s, exchangeable with D_2O), 3.1–2.6 (4.4H, m), 1.6–1.0 (0.8H, broad, exchangeable with D_2O). MS m/e (%) 268 (64), 163 (84), 136 (43), 121 (100), 105 (4), 91 (36), 69 (32).

Acknowledgement—We are grateful to Mrs. Nishiyama for the elemental analysis.

Phytochemistry, 1974, Vol. 13, pp. 2334 to 2335. Pergamon Press. Printed in England

EIN NEUES FURANOCUMARINGLYKOSID AUS HERACLEUM MANTEGAZZIANUM

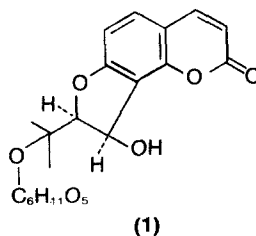
F. C. FISCHER, P. H. JASPERSE, J. KARLSEN und A. BAERHEIM SVENDSEN

Institut für Pharmakognosie der Universität Leyden, Gorlaeus Laboratoria, Leyden, Niederlande

(Received 18 February 1974)

Key Word Index—*Heracleum mantegazzianum*; Umbelliferae; 8-[2-glukosyloxy-] isopropyl 9-hydroxy 8,9-dihydro Angelicin.

Pflanze. *Heracleum mantegazzianum* Somm. et Lev. aus dem 'Heempark' der Stadt Leyden, gesammelt im September 1972. **Untersuchte Pflanzenteile.** Wurzeln der einjährigen Pflanzen. **Bisher gefunden.** Freie Furanocumarine (1).¹



¹ KARLSEN, J. VAN HAGEN, P. und SVENDSEN A. BAERHEIM. (1967) *Medd. Norsk Farmac. Selskap.* **29**, 151.

Isolierung. 70 Kg frische Wurzeln wurden in etwa der gleichen Menge ÄtOH unter Zusatz von CaCO_3 einige Stunden lang gekocht und nach Auspressen erschöpfend mit MeOH extrahiert. Nach Einengen des alkoholischen Auszuges schied die Hauptmenge der freien Furanocumarine aus. Der erhaltene, wässrige Rückstand wurde mit dem eingengten methanolischen Auszug gemischt und gründlich mit CHCl_3 (Rest der freien Furanocumarine) und nach Einengen mit Methyläthylketon extrahiert. Aus dem M.Ä.K.-Auszug wurde Ferulasäure isoliert. Der wässrige Rückstand wurde unter vermindertem Druck zu einem dicken Brei eingengt und heiss in siedenden IsoPrOH unter kräftigem Rühren gegossen. Nach Abkühlen unter ständigem Rühren wurde die isopropanolische Lösung von dem entstandenen dunklen Rückstand abdekantiert, unter Zusatz von etwas Kieselgel filtriert, und eingengt. Nach Zusatz von MeOH konnten Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 248° , nach Unkristallisation aus MeOH mit Schmelzpunkt 250° , isoliert werden. Der dunkle Rückstand nach der Extraktion mit IsoPrOH wurde mehrmals mit IsoPrOH ausgezogen. Gesamtausbeute etwa 30 g.

Konstitutionsaufklärung. Hydrolyse mit HCl ($\sim 5\%$) \rightarrow Oroselol (isoliert) und Glukose (DSC). Das NMR-Spektrum ergab eine Verbindung aus einem Mol Glukose und einem Mol Vaginidiol (Oroselol gebildet während der Säurenbehandlung). Wegen der benutzten Lösungsmittel ($\text{D}_2\text{O}-\text{CD}_3\text{OD}$ oder $\text{D}_2\text{O}-(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) war die Stellung der Glukose nicht festzustellen. PMR-Spektrum in Azeton- D_6 - D_2O 1:1 (vol/vol), 70° , ext. lock, nach Auswechseln mit D_2O : Isopropyl-Me's: $\delta = 1,44$; Glukose: $\delta = 2,8-3,5$ (m); Acetal-H: $\delta = 4,38$ (d, 5 Hz); H-8: $\delta = 4,65$ (d, 7 Hz); H-9: $\delta = 5,47$ (d, 7 Hz); H-3: $\delta = 6,11$ (d, 9 Hz); H-6: $\delta = 6,76$ (d, 8 Hz); H-5: $\delta = 7,44$ (d, 8 Hz); H-4: $\delta = 7,79$ (d, 9 Hz). Dass die Protonen an C_8 und C_9 in der (üblichen) cis-Stellung stehen ergibt sich aus ihrem J (7 Hz). Aus dem NMR-Spektrum des Pentaazetats (Schmp. 173° —bisweilen mit einem Zwischenschmp. von 150°) konnte auf das Vorhandensein von 8-(2-glukosyloxy-) isopropyl 9-hydroxy 8,9-dihydro Angelicin geschlossen werden, u.a. durch Vergleich mit bekannten Substanzen.^{2,3} PMR-Spektrum in CDCl_3 , TMS int. Standard: Isopropyl-Me's: $\delta = 1,44, 1,50$; Glukose-Azetyl H's: $\delta = 2,08, 2,09, 2,10$ (wovon der Letzte 6 H's repräsentiert); Acetoxyl an C_9 : $\delta = 2,15$; H's am Glukose-Skelett: $\delta = 3,6-5,4$ (m); Acetal-H: $\delta = 4,58$ (d, 5 Hz); H-8: $\delta = 5,12$ (d, 7 Hz); H-3: $\delta = 6,21$ (d 9,5 Hz); H-6: $\delta = 6,88$ (d, 8,5 Hz); H-9: $\delta = 6,96$ (d, 7 Hz); H-5: $\delta = 7,49$ (d, 8,5 Hz); H-4: $\delta = 7,71$ (d, 9,5 Hz). Im Produkt der Hydrogenolyse (H_2 , Pd/C, MeOH) gab es kein 9-Acetoxyl H's ($\delta = 2,15$) mehr. Im Gegensatz zu was man erwarten sollte, gab es kein N.O.E. zwischen den Isopropyl-H's und der Acetal-H, weder bei dem Glukosid noch bei dessen Pentaazetat. Das Produkt der partiellen enzymatischen Hydrolyse und darauffolgenden katalytischen Reduktion des Columbianins war identisch (DSC in mehreren Systemen [u.a. CHCl_3 -M.Ä.K.-MeOH (30:13:7) auf Polyamid 6,6 und EtOAc-EtOH- CHCl_3 (10:3:2) auf Kieselgel] mit einem der drei Stoffe, die bei der katalytischen Reduktion des von uns isolierten neuen Glykosids entstanden. Dasselbe war der Fall mit den Azetaten.

Anerkennung—Wir danken Herrn Professor Dr. T. O. Soine, University of Minnesota, für die freundliche Überlassung von Columbianin und Columbianetin-Gentiobiosid-heptaazetat.

² SESHADRI, T. R. und VISHNAPPAUL (1971) *Indian J. Chem.* **9**, 418.

³ BOHLMANN, F. und GRENZ, M. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 1673.