

REFERENCES

1. Begley, M. J., Crombie, L., Ham, P. J. and Whiting, D. A. (1972) *Chem. Commun.* 1108 and 1250.
2. Bates, R. B. and Eckert, D. J. (1972) *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8258.
3. Glotter, E., Krinsky, P. and Kirson, I. (1976) *J. Chem. Soc. Perkin I*, 669.
4. Kirson, I., Lavie, D., Subramanian, S. S., Sethi, P. D. and Glotter, E. (1972) *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1972.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 1318–1319. Pergamon Press. Printed in England.

NEUE INHALTSSTOFFE AUS *FELICIA*-ARTEN

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingangen 30 Januar 1976)

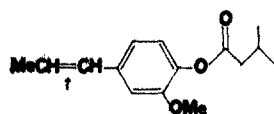
Key Word Index—*Felicia* species; Compositae; eugenol derivative; isocoumarin derivative; tetraenester.

Pflanzen und Herkunft. *Felicia wrightii* Hilliard et Burt., *F. uliginosa* (Wood et Evans) Gray, Prof. Dr. J. Grau, Botanisches Institut der Universität München, Herbarbelege ebenda.

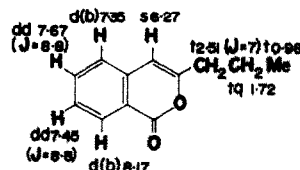
Bisherige Untersuchungen. ca 10 andere *Felicia*-Arten ergaben Matricaria- und Lachnophyllumester bzw. keine Acetylenverbindungen [1].

Ergebnisse. Die Wurzeln von *F. wrightii* enthalten das bereits bekannte Isoeugenolderivat (1) [2] und ein neues Isocoumarinderivat, dem die Struktur (2) zukommt. Die oberirdischen Teile ergaben neben (1) den bisher nicht isolierten Ester (3):

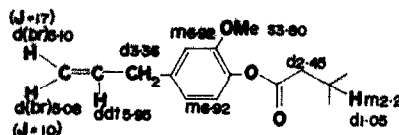
der Gattung *Felicia* in eine basale Gruppe und mehrere abgeleitete Sektionen [3]. Die zur basalen Gruppe gehörenden Arten (*Felicia filifolia* Burt. Davy = *Diplopappus filifolius* DC; *F. fruticosa* = *Diplopappus fruticosa*; *F. macrorrhiza* = *Fresenia scaposa* DC; *F. tenella* Nees. *F. uliginosa* Gray) enthalten Acetylenverbindungen, während die abgeleiteten Arten (*F. ovata* (Thunb.) Compton, *F. echinata* Less., *F. aethiopica* (Burn.) Bol. et Wolley Dod; *F. amelloides* (L) Voss., *F. minima* = *F. bergeriana* O. Hoffm., *F. heterophylla* = *Charies heterophylla*; *F. wrightii* Hilliard et Burt.) keine Acetylenverbindungen



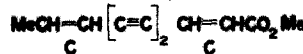
(1)



(2)

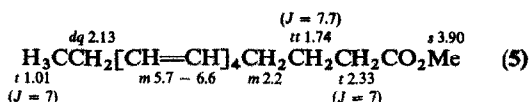


(3)



(4)

Die Wurzeln von *F. uliginosa* enthalten Matricariaester (4) und den bisher nicht bekannten Tetraenester (5), der den Acetylenverbindungen wahrscheinlich biogenetisch nahe steht:



Botanische Gesichtspunkte sprechen für eine Aufteilung

enthalten. Man kann somit annehmen, dass letztere die Fähigkeit, derartige Verbindungen aufzubauen, verloren haben.

EXPERIMENTELLES

UV: in E_2O , Beckman DK 1; IR: in CCl_4 , Beckman IR 9; NMR: in $CDCl_3$, Bruker WH 270; TMS als innerer Standard, δ -Werte; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung. Die zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man bei RT mit Et_2O -Petröläther (=PÄ) 1:2, trennte die erhaltenen Extrakte durch

Säulenchromatographie (Sigel Akt. St. II) und weiter durch PLC (Sigel GF 254). Als Laufmittel dienten Et₂O-PÄ-Gemische. Die isolierten Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren.

Felicia wrightii Hilliard et Buritt. 120 g Wurzeln ergaben 20 mg (1) und 3 mg (2) (Et₂O-PÄ 1:3). 400 g oberirdische Teile lieferten 3 mg (3) (Et₂O-PÄ 1:10) und 3 mg (1).

Felicia uliginosa (Wood et Evans) Gray. 200 g Wurzeln ergaben 10 mg (4) und 200 g oberirdische Teile 3 mg (5) (Et₂O-PÄ 1:10).

3-Propyl-isocoumarin (2). Farbloses Öl, IR. CO 1745; C=C 1660 cm⁻¹. UV: λ_{max} = 320, 277, 266 nm (ε = 3700, 9000, 10600). MS: M⁺ m/e 188.085 (100%) (ber. für C₁₂H₁₂O₂ 188.084).

Eugenol-isovalerat (3). Farbloses Öl IR. COOR 1740; CH=CH₂ 920 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 248.142 (17%) (ber. für C₁₅H₂₀O₃ 248.141); -O=C=CH CH (Me)₂ 164 (100).

Tetradeca-5,7,9,11-tetraen-säuremethylester (5). Farbloses Öl, IR. CO₂R 1735; (CH=CH)₄ (trans) 990 cm⁻¹. UV: λ_{max} = 318, 303, 289 nm (ε = 48000, 52700, 34200). MS: M⁺ m/e 234.162 (100%) (ber. für C₁₅H₂₂O₂ 234.162); -CH₂CH₂-CO₂Me 147 (41).

Anerkennung—Herrn Prof. Dr. J. Grau danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1975) *Naturally Occurring Acetylenes*, Academic Press, New York.
2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 1691.
3. Prof. Dr. J. Grau, Privatmitteil.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 1319–1320. Pergamon Press. Printed in England.

HERATOMIN AND HERATOMOL, NEW COUMARINS FROM *HERACLEUM THOMSONI*

BISHAN D. GUPTA, SUNIL K. BANERJEE, K. L. HANDA and C. K. ATAL
Regional Research Laboratory (C.S.I.R.), Jammu-Tawi, India

(Received 27 January 1976)

Key Word Index—*Heracleum thomsoni*; Umbelliferae; furanocoumarins; heratomin; heratomol; 6-(3-methylbut-2-enyloxy)angelicin; 6-hydroxyangelicin; lanatin; isobergapten; isoimperatorin; imperatorin.

In continuing our research [1–2] on the genus *Heracleum*, we encountered *Heracleum thomsoni*, a species growing in Ladakh, India. We have isolated a number of coumarins from the roots of this plant two of which, heratomin and heratomol, are new and assign them the structures (1) and (2) on the basis of following evidence.

The petrol ether extract of *H. thomsoni* on chromatography yielded lanatin (3), isobergapten, isoimperatorin, imperatorin and heratomin (1). This is the second report on the occurrence of lanatin in nature. Heratomin (1), mp 110–111°, has the molecular formula C₁₆H₁₄O₄ (M⁺ 270). In the IR it shows characteristic absorption of a furanocoumarin at 1716, 1637, 1586, 878 and 753 cm⁻¹. The NMR spectrum (60 MHz) shows signals for an isopentenyl aromatic ether group (see Experimental). This is substantiated by the presence in the MS of an intense peak at m/e 201 (M⁺ – 69, for isopentenyl). H-3, H-4 and H-5 appeared in the NMR spectrum at δ 6.32, 7.72 and 6.88 respectively while H-3' and H-2' showed up at 7.06 and 7.65 respectively. Heratomin was readily

dealkylated with ethanolic HCl to give a phenol, C₁₁H₆O₄ (M⁺ 202) which was characterized as 6-hydroxyangelicin (2) as this on methylation with diazomethane yielded sphondin (3). The above data establish the structure of heratomin (1) as the isopentenyl ether of 6-hydroxyangelicin, i.e. 6-(3-methylbut-2-enyloxy) angelicin.

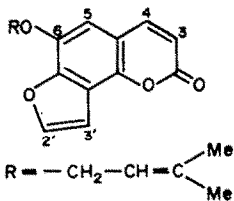
Heratomol (2), C₁₁H₆O₄ (M⁺ 202), mp 253–254°, isolated from the benzene extract of the roots on methylation with diazomethane yielded sphondin (3). Therefore, heratomol (2) is 6-hydroxyangelicin, the dealkylated product of heratomin.

EXPERIMENTAL

Mp's are uncorrected. The 60-MHz NMR spectra were recorded in CDCl₃ with TMS (δ 0.00) as internal standard.

Isolation of heratomin and heratomol. Dried powdered roots (2 kg) of *H. thomsoni* (Voucher specimen No. 12684/75 deposited at Plant Survey Division, R.R.L.) were Soxhletted successively with petrol (60–80°) and C₆H₆. The brown residue (60 g) left after removal of petrol was chromatographed over acidic alumina (grade IV, 1.5 kg). Elution with petrol gave successively lanatin, mp 140–141° (1 g), isobergapten, isoimperatorin, imperatorin and heratomin (2.0 g). The C₆H₆ extract was chromatographed on Si gel. C₆H₆ eluate gave heratomin (0.1 g). CHCl₃ eluate yielded heratomol (0.4 g). The known compounds were identified by their mp's, TLC, IR, NMR and MS.

Heratomin, from Me₂CO-petrol as colourless needles, mp 110–111°. Found: C, 70.6; H, 4.9. C₁₆H₁₄O₄ requires: C, 71.1; H, 5.2%. R_f 0.60 [Si gel, C₆H₆-Me₂ CO (9:1)]. This on Si



- (1) R = –CH₂–CH=C(Me)₂
(2) R = H
(3) R = Me