

NEUE ISOCUMARINE AUS ARTEMISIA DRACUNCULUS

HARALD GREGER,* FERDINAND BOHLMANN† und CHRISTA ZDERO†

*Botanisches Institut der Universität Wien

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

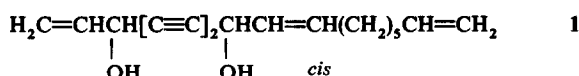
(Eingegangen 7 October 1976)

Key Word Index—*Artemisia dracunculus* L.; Compositae; new isocoumarins.

Aus der botanisch komplexen Gattung *Artemisia* sind schon viele Arten chemisch eingehend untersucht worden. Sehr verbreitet sind hier Sesquiterpenlactone und Acetylenverbindungen [1]. Auch *A. dracunculus* L. ist bereits auf Acetylenverbindungen untersucht worden [2]. Wir haben jetzt erneut eine *A. dracunculus* L. untersucht, die aus Samen aus der Gegend von Taschkent angezogen wurden.

Die Wurzeln ergeben das bereits aus anderen *Artemisia*-Arten isolierte Dehydrofalcariindiol (1) [1] sowie mehrere Isocumarine, deren Konstitutionen geklärt werden konnten. Der Hauptinhaltsstoff mit der Summenformel $C_{13}H_{12}O_2$ zeigt ein 1H -NMR-Spektrum, das nur mit der Konstitution 2 vereinbar ist. Das entsprechende *trans*-Isomere 3 haben wir schon früher aus verschiedenen anderen Vertretern der Tribus Anthemideae isoliert [3]. 3 wird hier in kleiner Menge ebenfalls isoliert. Außerdem findet man zwei weitere Isocumarine, die beide die Summenformel $C_{13}H_{12}O_3$ besitzen. Die unpolare Verbindung zeigt eine Wasserstoffbrücke, was zusammen mit den NMR-Daten gut vereinbar ist mit der Konstitution 4. Die polare Verbindung besitzt ein deutlich unterschiedliches NMR-Spektrum, das klar erkennen läßt, daß dieses Isocumarin drei benachbarte aromatische Protonen besitzen muß. Demnach kommt dieser Substanz

die Konstitution 5 zu. Bestätigt wird diese Annahme durch die NMR-Daten des entsprechenden Acetats. Wie zu erwarten, werden beim Übergang von 5 zum Acetat 6 besonders die Signale der *ortho*- und *para*-ständigen aromatischen Protonen verschoben:



Die Isolierung von 2-5 ist bemerkenswert, da sie offenbar anstelle von Capillarin (8) auftreten, das bereits früher aus *Artemisia dracunculus* L. isoliert wurde [2]. Wahrscheinlich werden 2-5 aus 8 gebildet, das seinerseits aus 7 gebildet wird, wie Fütterungsversuche gezeigt haben [4]. Evt. wird 8 über 9 in 2 bzw. 3 übergeführt. Gegenüber der früheren Untersuchung [2], sind bemerkenswerte Unterschiede zu verzeichnen, wenn auch der Grundtyp der Verbindungen der gleiche ist.

EXPERIMENTELLES

UV Äther; IR. CCl_4 bzw. $CHCl_3$; 1H -NMR. Bruker WH 270, δ -Werte in ppm, $CDCl_3$, TMS also innerer Standard; MS. Varian MAT 311 A, Direkteinlaß, 70 eV. Die frisch zerkleinerten Wurzeln [5] extrahierte man mit Äther-Petrol (1:2) und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.

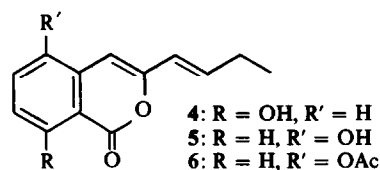
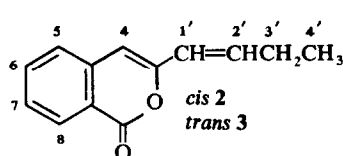
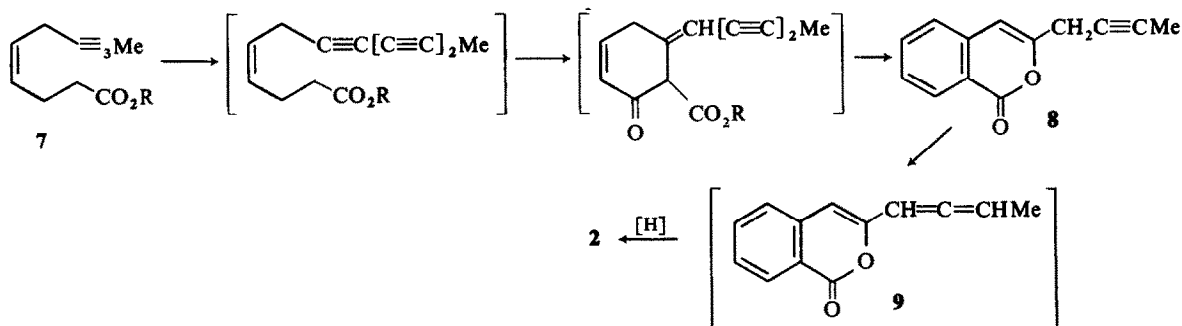


Tabelle 1. 1H -NMR-Signale von 2-6 (δ -Werte in ppm, TMS also innerer Standard, $CDCl_3$, 270 MHz)

	2	3	4	5	6
4-H	s 6.33	s 6.29	s 6.29	s 6.66	s 6.24
5-H	d(br) 7.36	d(br) 7.38	dd 6.92		
6-H	ddd 7.64	ddd 7.67	dd 7.55	dd 7.15	
7-H	ddd 7.42	ddd 7.44	d(br) 6.85	dd 7.28	m 7.44*
8-H	d(br) 8.21	d(br) 8.27	—	d(br) 7.85	dd 8.15*
1'-H	dt 5.91	dt 6.05	dt 6.04	dt 6.06	dt 6.05
2'-H	dt 5.78	dt 6.72	dt 6.69	dt 6.64	dt 6.73
3'-H	ddq 2.66	ddq 2.28	ddq 2.28	ddq 2.25	ddq 2.27
4'-H	t 1.11	t 1.11	t 1.11	t 1.09	t 1.10
OR	—	—	s 11.10	s(br) 6.32	s 2.41

$J_{5,6} = J_{6,7} = J_{7,8} = 8$; $J_{5,7} = J_{6,8} = 1$; $J_{1',2'} = 15$; $J_{1',3'} = 1$; $J_{2',3'} = 6.5$; $J_{3',4'} = 7.5$; *nicht 1. Ordnung virtuelle Kopplungen.

St. II) und dann weiter durch DC (Si gel, GF 254). Also Laufmittel dienten Äther-Petrol (30–60°) (= E-PE). 200 g Wurzeln ergaben in der Reihenfolge ihrer Polarität 3 mg 4 (E-PE 1:3), 300 mg 2 (E-PE 1:3), 20 mg 3 (E-PE 1:1), 20 mg 1 (E-PE 1:1) und 10 mg 5 (E-PE 1:1).



3-But-1-enyl-isocoumarin (2). Farblose Kristalle aus Petrol, Schmp. 39.5°. UV. λ_{max} 334, 306.5, 293, 283, 250.5, 243, 224 nm ($\epsilon = 6900, 19100, 22100, 16800, 15500, 16900, 20700$). IR. Isocoumarin 1745, 1615, 1565, 1160, 1050, 1025 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 200.084 (100%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 200.084); Me 185 (15); 185 $-\text{CO}$ 157 (30).

3-But-1-enyl-8-hydroxyisocoumarin (4). Gelbliches Öl, IR. OH (brückengebunden) 3200–2700; Isocoumarin 1700, 1660, 1575; $\text{trans CH}=\text{CH}$ 1635, 960 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 216.079 (100%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 216.079); $-\text{CH}_3$ 201(10); $-\text{CO}$ 188(17).

3-But-1-enyl-5-hydroxyisocoumarin (5). Gelbliche Kristalle, Schmp. 180°. UV. λ_{max} (373), 356.5, (342), 304, 291, 280, 272, 261, 243, 236 nm ($\epsilon = 7000, 10100, 8000, 18900, 18900, 15800, 13000, 10800, 22200, 21000$). IR. OH 3590; Isocoumarin 1720, 1620, 1595; $\text{trans CH}=\text{CH}$ 1645, 960 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 216.079 (100%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 216.079); $-\text{Me}$ 201 (88);

$-\text{CO}$ 188 (23). 2 mg 5 erwärmte man 30 min mit 1 ml Ac_2O auf 70°. Nach Abdampfen des Anhydrids reinigte man durch DC (E-PE 1:1) und erhielt 2 mg 6, farblose Kristalle aus E-PE, Schmp. 137° (E-PE) UV. λ_{max} 337, 306, 292, 281 nm, IR. PhOAc 1770; Lacton 1750; $\text{trans CH}=\text{CH}$ 1630, 965 cm^{-1} . MS. M^+

m/e 258.089 (32%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 258.089); $-\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 216 (100), 216 $-\text{CO}$ 188 (21).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
2. Bohlmann, F. und Kleine, K. M. (1962) *Chem. Ber.* **95**, 39.
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 2856.
4. Bohlmann, F., Jente, R., Lucas, W., Laser, J. und Schulz, H. (1967) *Chem. Ber.* **100**, 3183.
5. Aus in Taschkent gesammelten Achaenen angezogen, Herbar-Nr. WU-AR-312.

CHLORIERTE PHLORETHOLE AUS *LAMINARIA OCHROLEUCA**

KARL-WERNER GLOMBITZA†, MARIELOUISE KOCH† und GERT ECKHARDT‡

† Institut für Pharmazeutische Biologie, Universität, D53 Bonn Nußallee 6, BR Deutschland; ‡ Institut für Organische Chemie und Biochemie, MS-Labor, Bonn

(Eingegangen 25 January 1977)

Key Word Index—*Laminaria ochroleuca*; Laminariaceae; Phaeophyceae; brown algae; halogenated phlorotannins; structure.

Abstract—After acetylation of the phenolic fraction, monochlorodiphlorethol acetate was detected by MS and a monochlorotriphlorethol C heptaacetate was identified in this alga. Halogenation of triphlorethol C acetate did not yield the natural compound, but instead an isomeric monochloro- and a symmetrical dichloroderivative. The high MW phlorotannins are also halogenated.

Kürzlich berichteten wir über den Nachweis von Di- und Triphlorethol-C in Form ihrer Acetate aus *Laminaria*

ochroleuca [1]. Im MS des dc einheitlichen Diphloretholpentaacetates beobachtet man eine schwache Signalgruppe im Intensitätsverhältnis 3:1 bei m/e 494/496 entsprechend der Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClO}_{11}$. Die Verbindung spaltet bis zu fünfmal Keten (42 ME) bis zu Ionen bei m/e 284/286 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClO}_6$) ab. Bei der DC-

* Mitt. 17: 'Antibiotica aus Algen'; Mitt. 16: siehe Sattler, E., Glombitza, K.-W., Wehrli, F. W. und Eckhardt, G. (1977) *Tetrahedron* im Druck.