

## NEUE 5-ALKYLCUMARINE UND CHROMONE AUS *BOTHRIOCLINE LAXA*\*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen 25 Januar 1977)

**Key Word Index**—*Bothriocline laxa*; Compositae; 5-alkylcoumarins; furochromones; pyranocoumarins.

**Abstract**—From the East African composite, *Bothriocline laxa*, several new methyl- and ethyl-coumarins, furochromones and pyranocoumarins were isolated and their structure elucidated by spectroscopic methods. The biogenetic and chemotaxonomic aspects are discussed. This type of furochromone and pyranocoumarin has not been found before in plants.

Vertreter der afrikanischen Gattung *Bothriocline* sind bisher nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Die oberirdischen Teile von *B. laxa* enthalten neben Germacren D (1) das bereits bekannte 5-Methylchromon 2 [1] sowie ein komplexes Gemisch weiterer, schwer trennbarer Coumarine und Chromone. Die weniger polaren Anteile ergeben schließlich zwei Verbindungen mit den Summenformeln  $C_{12}H_8O_3$  und  $C_{13}H_{10}O_3$ , die sich, wie das  $^1H$ -NMR-Spektrum erkennen läßt, nur dadurch unterscheiden, daß in der zweiten Verbindung eine Methylgruppe durch eine Ethylgruppe ersetzt ist. Zusammen mit den übrigen spektroskopischen Daten sind die NMR-Spektren nur vereinbar mit den Konstitutionen 3 und 4. Die relative Anordnung der Ringe wird vor allem durch die Verschiebungen der NMR-Signale nach Zusatz von  $Eu(fod)_3$  sichergestellt. (s. Tabelle 1).

Im Anschluß an 3 und 4 eluiert man zwei weitere Verbindungen, die sich wiederum nur durch eine  $CH_2$ -Gruppe unterscheiden. Die  $^1H$ -NMR-Spektren zeigen, daß es sich um die Pyranocoumarine 5 und 6 handelt, wobei allerdings 5, das nur in sehr geringen Mengen vorliegt, nicht rein erhalten werden konnte (s. Tabelle 2).

\* 15. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Coumarinderivate', 14. Mitt. F. Bohlmann und C. Zdero (1977) *Chem. Ber.* im Druck.

Tabelle 1.  $^1H$ -NMR-Daten von 3 und 4 ( $\delta$ -Werte, 270 MHz,  $CDCl_3$ , TMS als innerer Standard)

	3	4	$\Delta^*$
2-H	<i>d</i> 7.20	<i>d</i> 7.20	0.05
3-H	<i>d</i> 6.91	<i>d</i> 6.93	0.32
6-H	<i>d(br)</i> 7.18	<i>d(br)</i> 7.22	0.27
7-H	<i>dd</i> 7.51	<i>dd</i> 7.56	0.17
8-H	<i>dd</i> 7.37	<i>dd</i> 7.40	0.20
9-H	<i>s(br)</i> 2.93	<i>q</i> 3.42	0.89
10-H	—	<i>t</i> 1.29	0.34

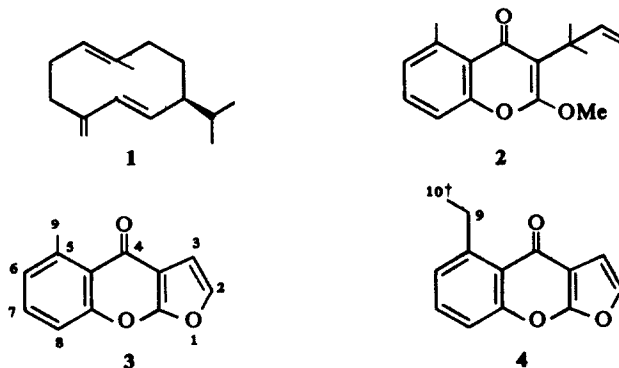
\*  $\Delta$ -Werte nach Zusatz von ca 0.1 Äquivalenten  $Eu(fod)_3$ ,  $J(Hz)$  2,3 = 3; 6,7 = 7.5; 6,8 = 1; 7,8 = 8; 9,10 = 7.

Die polaren Fraktionen liefern zwei weitere derartige Coumarine, denen die Konstitutionen 7 und 8 zukommen dürften. Wir möchten 5 *Bothrioclinin* nennen.

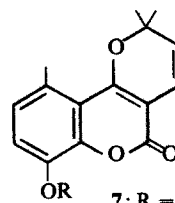
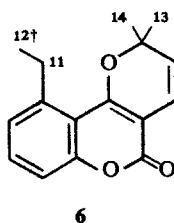
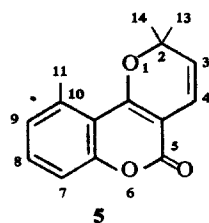
Weiterhin isoliert man noch drei Coumarine in sehr kleinen Mengen, denen auf Grund der spektroskopischen Daten die Konstitutionen 9–11 zukommen dürften.

Die oberirdischen Teile ergaben nur in Spuren die Polyne 12 (3) und 13 (3).

Obwohl über die Biogenese von Verbindungen vom Typ 2–11 noch nichts Definiertes bekannt ist, darf man vermuten, daß alle Verbindungen aus Methyl- bzw.



† Nummerierung analog zum besseren Vergleich der NMR-Daten.



7: R = Me 8: R = H

† Nummerierung analog zum besseren Vergleich der NMR-Daten

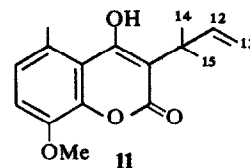
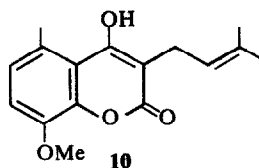
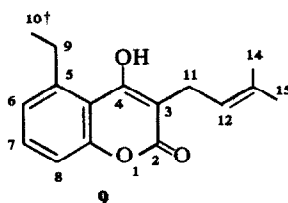
Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten für 5–8 (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, δ-Werte)

	5	6	7	8
9-H	<i>d(br)</i> 7.06	<i>d(br)</i> 7.06	<i>d(br)</i> 7.14	<i>d(br)</i> 7.06
8-H	<i>dd</i> 7.39	<i>dd</i> 7.39	<i>d</i> 7.07	<i>d</i> 7.01
7-H	<i>d(br)</i> 7.17	<i>d(br)</i> 7.17	—	—
11-H	<i>s(br)</i> 2.73	<i>q</i> 3.12	<i>s</i> 2.63	<i>s</i> 2.64
12-H	—	<i>t</i> 1.28	—	—
4-H	<i>d</i> 6.56	<i>d</i> 6.57	<i>d</i> 6.55	<i>d</i> 6.50
3-H	<i>d</i> 5.48	<i>d</i> 5.50	<i>d</i> 5.48	<i>d</i> 5.49
13,14-H	<i>s</i> 1.58	<i>s</i> 1.58	<i>s</i> 1.58	<i>s</i> 1.58
OMe	—	—	<i>s</i> 3.85	—

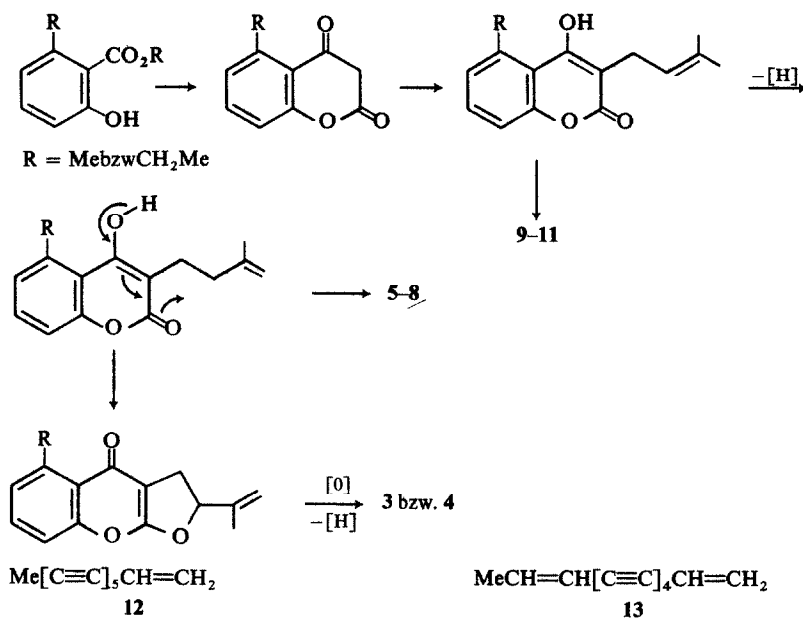
*J*(Hz): 7,8 = 8,9 = 8; 3,4 = 3.Tabelle 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten für 9–11 (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, δ-Werte)

	9	10	Δ*	11
8-H	<i>d(br)</i> 7.12	—	—	—
7-H	<i>dd</i> 7.39	<i>d</i> 7.07	0.07	<i>d</i> 7.11
6-H	<i>d(br)</i> 7.07	<i>d(br)</i> 7.15	0.10	<i>d</i> 7.21
9-H	<i>q</i> 3.12	<i>s(br)</i> 2.61	0.12	<i>s(br)</i> 2.74
10-H	<i>t</i> 1.25	—	—	—
11-H	<i>d(br)</i> 3.45	<i>d(br)</i> 3.44	0.70	—
12-H	<i>t(br)</i> 5.37	<i>t(br)</i> 5.37	0.27	<i>dd</i> 6.23
13-H	—	—	—	<i>d(br)</i> 4.94 und 4.89
14-H	<i>s(br)</i> 1.88	<i>s(br)</i> 1.89	0.08	—
15-H	<i>s(br)</i> 1.85	<i>s(br)</i> 1.86	0.04	<i>s</i> 1.51
OMe	—	<i>s</i> 3.86	0.04	—

\* Δ-Werte nach Zusatz von ca 0.1 Äquivalenten Eu(fod)<sub>3</sub>.  
 9/10: *J*(Hz): 6,7 = 7,8 = 8; 9,10 = 7; 11,12 = 7.  
 11: 6,7 = 8; 12,13 = 17; 12,13' = 10.



† Nummerierung analog zum besseren Vergleich der NMR-Daten



Äthylsalicylsäure nach dem angegebenen Schema gebildet werden.

Weitere Untersuchungen müssen zeigen, wie weit Verbindungen vom Typ 3–11 in der Tribus Vernoniae verbreitet sind. Bisher haben wir nur aus *Erlangea rogersii* derartige Cumarin-Derivate isoliert. Jedoch kommen diese Substanzen auch in einigen Vertretern der Tribus Mutisieae vor [2].

#### EXPERIMENTELLES

UV: Et<sub>2</sub>O; IR: CCl<sub>4</sub>; <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 270, δ-Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrockenen Pflanzenteile (Dr. Jones, Univ. of Georgia, Herbar. Nr. 76-114) extrahierte man mit Et<sub>2</sub>O-Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und anschließend weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Et<sub>2</sub>O-Petrol (=E-P)-Gemische. 70 g oberirdische Teile ergaben 5 mg 1, 5 mg 2, 15 mg 3 (E-P 1:3), 12 mg 4 (E-P 1:3), 2 mg 5 (E-P 1:1), 10 mg 6 (E-P 1:1), 8 mg 7 (E-P 1:1), 3 mg 9 (E-P 1:1), 1 mg 10 (E-P 2:1), 4 mg 8 (E-P 2:1) und 1 mg 11 (E-P 2:1). 20 g Wurzeln ergaben in Supren 12 und 13.

5-Methyl-furo[2,3-b]-chromon (3). Farblose Kristalle aus E-P Schmp. 99°. UV λ<sub>max</sub> (309), 300, 228.5 nm (ε = 6750, 7100, 27300). IR: C=C—C=O 1670, 1630; Aromat 1610, 1535, 1490, 1470, 1310, 1230; Furan 1570, 870 cm<sup>-1</sup>; MS: M<sup>+</sup> m/e 200.047 (100%) (ber. für C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 200.047); —<sup>1</sup>H 199 (26); —<sup>13</sup>C 171 (8); 171 —CO 143 (6); 143 —CO 115 (25).

5-Ethyl-furo[2,3-b]-chromon (4). Farblose Kristalle aus E-P Schmp. 68°. UV λ<sub>max</sub> (309), 300, 299 nm. IR: C=C—C=O 1670, 1630; Aromat 1600, 1525, 1420, 1215; Furan 1560, 865 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 214.063 (100%) (ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> 214.063); —CH<sub>3</sub> 199 (83); —CO 186 (20).

Bothrioclinin (5). Nicht frei von 6 erhaltenes gelbes Öl. IR:

Cumarin 1720, 1660, 1590; C=C 1640 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 242.094 (27%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> 242.094).

17-Methylbothrioclinin (6). Gelbe Kristalle aus E-P Schmp. 98°. UV λ<sub>max</sub> 378, 357, 343 (320), 211 nm. IR: Cumarin 1720, 1660, 1590; C=C 1640 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 256.110 (22%) (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 256.110); —CH<sub>3</sub> 241 (100); —CHO 227 (33).

7-Methoxybothrioclinin (7). Gelbliches Öl, IR: Cumarin 1720, 1590, 1560; C=C 1640 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 272.105 (32%) (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> 272.105); —CH<sub>3</sub> 257 (100); —CH<sub>2</sub>O 242 (5); 257 —CO 229 (3).

7-Hydroxybothrioclinin (8). Gelbliche Kristalle, Zers. oberhalb 200° UV: λ<sub>max</sub> 387, 367, 347, (327), 215 nm (ε = 4700, 7400, 7900, 6500, 27500). MS: M<sup>+</sup> m/e 258.081 (36%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> 258.089); —<sup>1</sup>CH<sub>3</sub> 243 (100).

5-Ethyl-4-hydroxy-3-[3,3-dimethylallyl]-cumarin (9). Farbloses Öl, IR: OH 3300; Cumarin 1720, 1660 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 258.126 (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> 258.126).

3-[3,3-Dimethylallyl]-4-hydroxy-8-methoxy-5-methylcumarin (10). Farbloses Öl, IR: OH 3300; Cumarin 1720, 1660 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 274.1205 (42%) (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> 274.1205); —CH<sub>3</sub> 259 (9); 259 —H<sub>2</sub>O 241 (34); 259 —CO 231 (40); 274 —C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> 206 (26); C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 43 (100).

3-[1,1-Dimethylallyl]-4-hydroxy-8-methoxy-5-methylcumarin (11). Nicht rein erhaltenes Öl, IR: Cumarin 1720, 1660 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 274.121 (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> 274.121).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. S. B. Jones, Univ. of Georgia, für das Pflanzenmaterial.

#### LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Chem. Ber.* im Druck.
2. Bohlmann, F., Zdero, C. und Franke, H. (1973) *Chem. Ber.* 106, 382.
3. Bohlmann, F., Burckhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.