

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 Cumarine 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 Pyranocumarine 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 Cumarin-Derivate', 14. Mitt. F. Bohlmann und C. Zdero (1977) *Chem. Ber.* im Druck.

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

	3	4	Δ^*
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

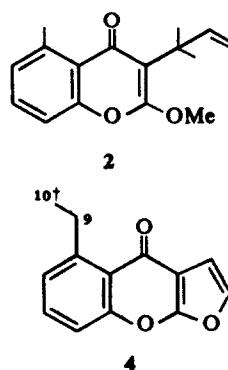
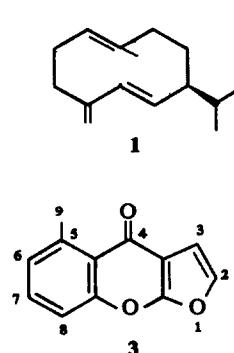
* Δ -Werte nach Zusatz von ca 0.1 Äquivalenten $Eu(fod)_3$ J (Hz) 2,3 = 3; 6,7 = 7.5; 6,8 = 1; 7,8 = 8; 9,10 = 7.

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

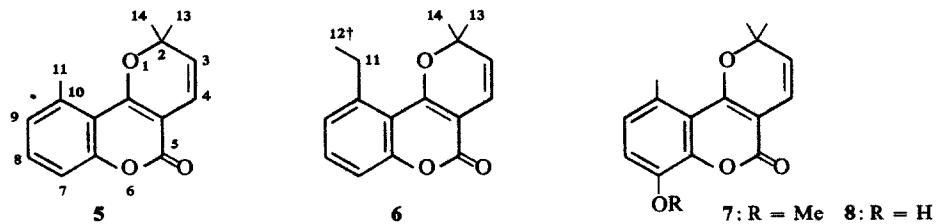
Weiterhin isoliert man noch drei Cumarine in sehr kleinen Mengen, denen auf Grund der spektroskopischen Daten die Konstitutionen 9-11 zukommen dürften.

Die oberirdischen Teile ergaben nur in Spuren die Polyine 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.



† Nummerierung analog zum besseren Vergleich der NMR-Daten

Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten für 5-8 (CDCl_3 , 270 MHz, δ -Werte)

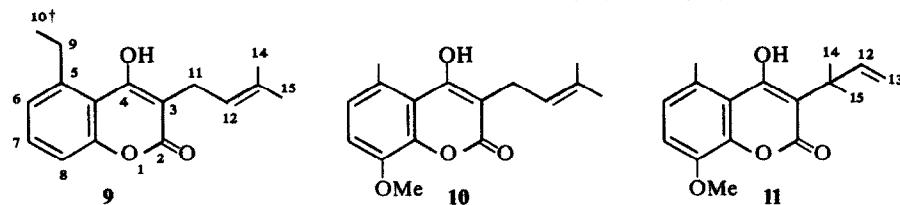
	5	6	7	8
9-H	<i>d(br)</i> 7.06	<i>d(br)</i> 7.06	<i>d(br)</i> 7.14	<i>d(br)</i> 7.06
8-H	<i>dd</i> 7.39	<i>dd</i> 7.39	<i>d</i> 7.07	<i>d</i> 7.01
7-H	<i>d(br)</i> 7.17	<i>d(br)</i> 7.17	—	—
11-H	<i>s(br)</i> 2.73	<i>q</i> 3.12	<i>s</i> 2.63	<i>s</i> 2.64
12-H	—	<i>t</i> 1.28	—	—
4-H	<i>d</i> 6.56	<i>d</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	—

$J(\text{Hz})$: 7,8 = 8,9 = 8; 3,4 = 3.

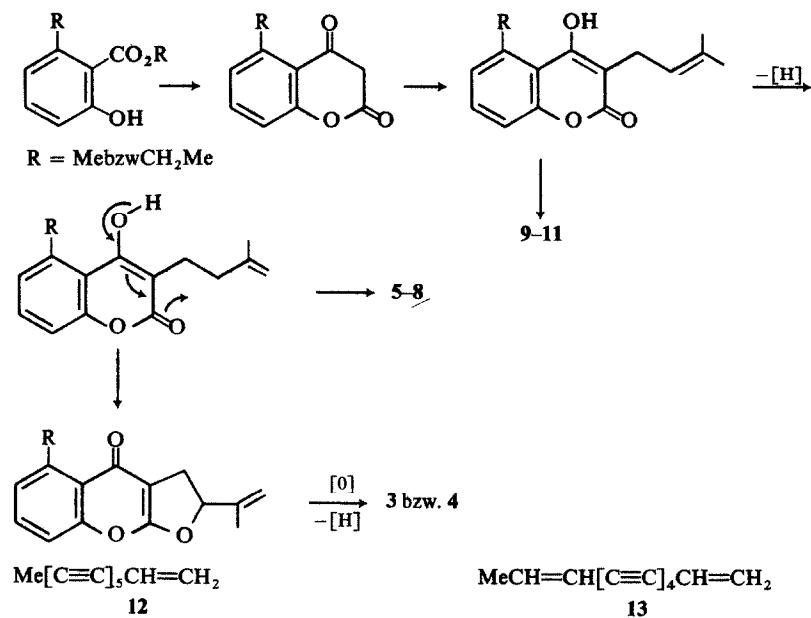
Tabelle 3. ^1H -NMR-Daten für 9-11 (CDCl_3 , 270 MHz, δ -Werte)

	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 $\text{Eu}(\text{fod})_3$.
 9/10: $J(\text{Hz})$: 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 angegebenem Schema gebildet werden.

Weitere Untersuchungen müssen zeigen, wie weit Verbindungen vom Typ 3-11 in der Tribus Vernonieae 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: Et₂O; IR: CCl₄; ¹H-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 Et₂O-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 Et₂O-Petrol (E-P)-Gemische. 70 g orberirdische 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_{max} (309), 300, 228.5 nm ($\epsilon = 6750$, 7100, 27300). IR. C=C—C=O 1670, 1630; Aromat 1610, 1535, 1490, 1470, 1310, 1230; Furan 1570, 870 cm⁻¹; MS: M⁺ *m/e* 200.047 (100%) (ber. für C₁₂H₈O₃ 200.047); —H 199 (26); —CHO 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_{max} (309), 300, 299 nm. IR. C=C—C=O 1670, 1630; Aromat 1600, 1525, 1420, 1215; Furan 1560, 865 cm⁻¹; MS: M⁺ *m/e* 214.063 (100%) (ber. für C₁₃H₁₀O₃ 214.063); —CH₃ 199 (83); —CO 186 (20).

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

Cumarin 1720, 1660, 1590; C=C 1640 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 242.094 (27%) (ber. für C₁₅H₁₄O₃ 242.094).

17-Methylbothrioclinin (6). Gelbe Kristalle aus E-P Schmp. 98°. UV λ_{max} 378, 357, 343 (320), 211 nm. IR: Cumarin 1720, 1660, 1590; C=C 1640 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 256.110 (22%) (ber. für C₁₆H₁₆O₃ 256.110); —CH₃ 241 (100); —CHO 227 (33).

7-Methoxybothrioclinin (7). Gelbliches Öl, IR: Cumarin 1720, 1590, 1560; C=C 1640 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 272.105 (32%) (ber. für C₁₅H₁₆O₄ 272.105); —CH₃ 257 (100); —CH₂O 242 (5); 257 —CO 229 (3).

7-Hydroxybothrioclinin (8). Gelbliche Kristalle, Zers. oberhalb 200° UV: λ_{max} 387, 367, 347, (327), 215 nm ($\epsilon = 4700$, 7400, 7900, 6500, 27500). MS: M⁺ *m/e* 258.081 (36%) (ber. für C₁₅H₁₄O₄ 258.089); —CH₃ 243 (100).

5-Ethyl-4-hydroxy-3-[3,3-dimethylallyl]-cumarin (9). Farbloses Öl, IR: OH 3300; Cumarin 1720, 1660 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 258.126 (ber. für C₁₆H₁₈O₃ 258.126).

3-[3,3-Dimethylallyl]-4-hydroxy-8-methoxy-5-methylcumarin (10). Farbloses Öl, IR: OH 3300; Cumarin 1720, 1660 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 274.1205 (42%) (ber. für C₁₆H₁₈O₄ 274.1205); —CH₃ 259 (9); 259 —H₂O 241 (34); 259 —CO 231 (40); 274 —C₅H₈ 206 (26); C₃H₇⁺ 43 (100).

3-[1,1-Dimethylallyl]-4-hydroxy-8-methoxy-5-methylcumarin (11). Nicht rein erhaltenes Öl, IR: Cumarin 1720, 1660 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 274.121 (ber. für C₁₆H₁₈O₄ 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.