

## ÜBER DIE CUMARINE AUS ANGELICA URSINA UND SESELI LIBANOTIS<sup>1)</sup>

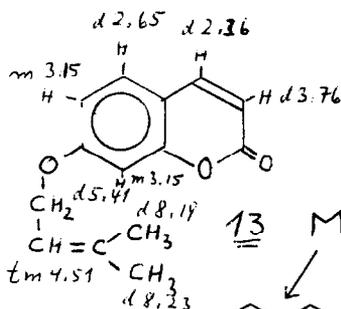
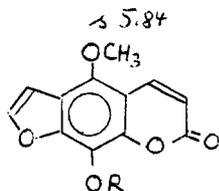
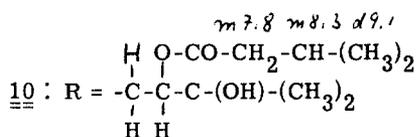
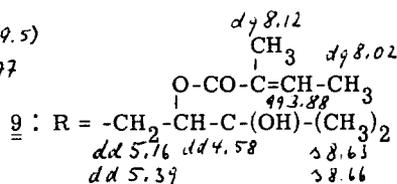
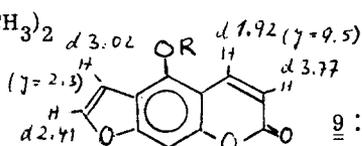
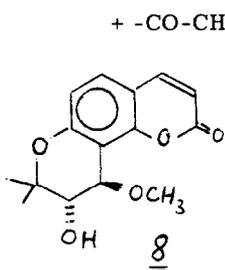
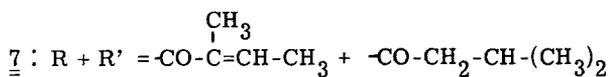
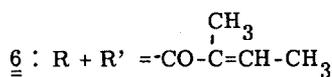
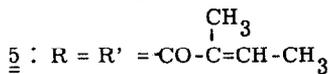
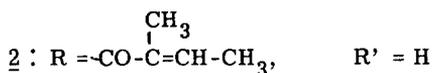
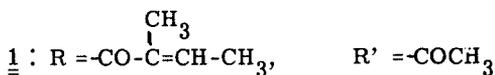
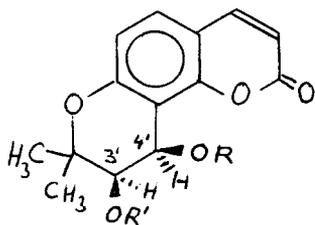
F. Bohlmann, V. S. Bhaskar Rao<sup>2)</sup> und M. Grenz

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin - Germany

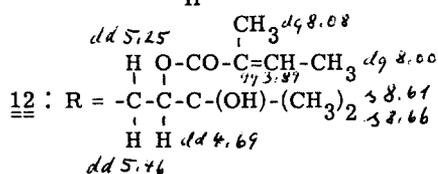
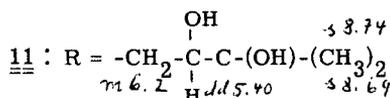
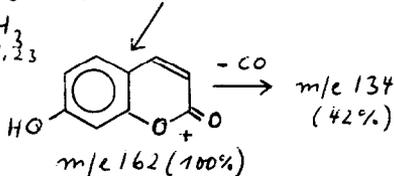
(Received in Germany 10 June 1968; received in UK for publication 14 June 1968)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Inhaltsstoffe von Umbelliferen haben wir auch die Wurzeln von *Angelica ursina* untersucht. Sie enthalten praktisch keine Acetylenverbindungen, dafür jedoch zahlreiche Cumarin-Derivate. Neben Osthol<sup>3)</sup> und Selenidin<sup>4)</sup> isoliert man den Diester 1, dessen Struktur sich aus den spektralen Daten ergibt. Er ist in allen Eigenschaften identisch mit Pteryxin<sup>5)6)</sup>. Daneben isoliert man zwei schwer trennbare Hydroxyester, denen nach NMR- und Massenspektren die Strukturen 2 und 3 zukommen müssen. Die cis-Stellung der O-Funktion folgt aus den Kopplungskonstanten, die bei trans-ständigem Rest kleiner ist, wie ein Vergleich mit dem authentischen trans-Diacetat<sup>7)</sup> zeigt. 2 und 3 geben bei der Verseifung in methylalkoholischer Kalilauge die epimeren Hydroxyäther 4 und 8; letzterer ist identisch mit authentischem Material<sup>7)</sup>. Die etwas polarereren Fraktionen enthalten neben Ostruthol (9)<sup>8)</sup> auch den gesättigten Ester 10, wie aus dem NMR- und Massenspektrum hervorgeht. Schliesslich isoliert man noch Byak-Angelicin 11<sup>9)</sup> und den bisher noch nicht bekannten Angelicaester 12.

Der Wurzelextrakt von *Seseli libanotis* enthält ebenfalls 1 sowie den noch nicht bekannten Umbelliferonäther 13. Daneben isoliert man ein nicht trennbares Diestergemisch, in dem nach NMR- und Massenspektrum als Hauptprodukt der Bis-Angelicaester 5 vorliegt. Daneben liegen jedoch auch Diester vor, bei denen ein Angelicaesterrest durch Isobuttersäure- bzw. Isovaleriansäureester ersetzt ist (6 und 7):



13 M<sup>+</sup> m/e 230 (8%)



Die Signale der Protonen  $H_3$ , und  $H_4$ , in den NMR-Spektren der Verbindungen 1 - 5 sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die übrigen Signale sind nur geringfügig verschieden und haben die üblichen Lagen und Aufspaltungen.

Tabelle der NMR-Signale der Protonen  $H_3$ , und  $H_4$ ,<sup>+)</sup>

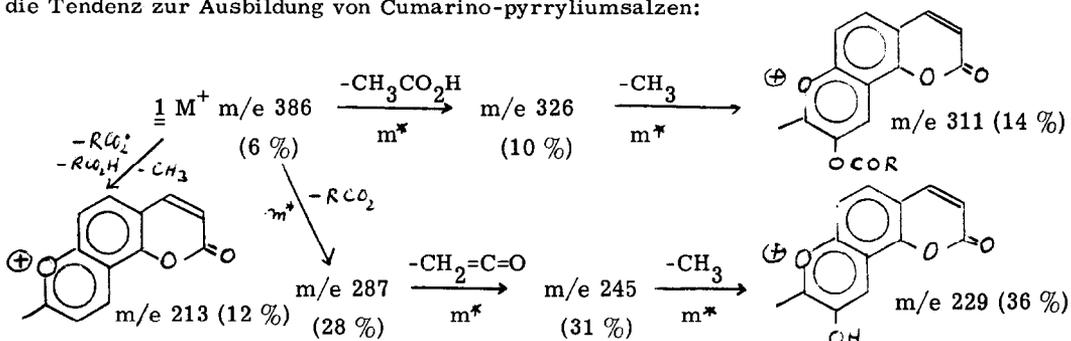
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>8</u>
$H_3$ ,	d 4.76 <sup>++)</sup>	d 3.62 <sup>++)</sup>	d 4.92 <sup>++)</sup>	d 5.29 <sup>++)</sup>	d 4.56 <sup>++)</sup>	d 5.45 <sup>+++)</sup>
$H_4$ ,	d 3.55	d 5.98	d 4.68	dd 6.12	d 3.35	d 6.08

+) Gemessen im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard ( $\tau$  -Werte).

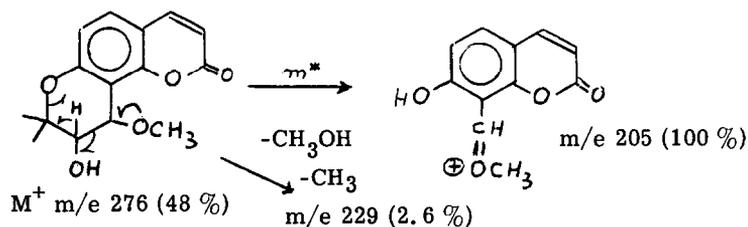
++)  $J_{AB} = 5$  Hz

+++)  $J_{AB} = 3.5$  Hz

Die Massenspektren<sup>10)</sup> der Diester 1, 5, 6 und 7 werden im wesentlichen bestimmt durch die Tendenz zur Ausbildung von Cumarino-pyrryliumsalzen:



Bei den Hydroxyäthern tritt dagegen eine andere Fragmentierung in den Vordergrund, die wie folgt formuliert werden kann:



Das Fragmentierungsschema der Furocumarine wird völlig von den Seitenketten beherrscht. Beim Ostruthol (9) wird bevorzugt die ganze Seitenkette unter Bildung des Phenolkations m/e 202 abgespalten. Entsprechende Fragmente beobachtet man bei den übrigen Derivaten.

-----

- 1) Natürlich vorkommende Cumarine, 3. Mittel.; 2. Mitteilung F. Bohlmann und K.-M. Rode, Chem. Ber. (im Druck)
- 2) V.S. Bhaskar Rao dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium
- 3) E. Späth und O. Pesta, Ber. 66, 754 (1933).
- 4) T. Seshadri, M. Sood, K. Handa und Viswapal, Tetrahedron Letters 1964, 3367
- 5) R.E. Willete und T.O. Soine, J. Pharm. Sci. 51, 149 (1962)
- 6) Wir danken Herrn Prof. Soine, University of Minnesota, für eine Substanzprobe
- 7) Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmid, Universität Zürich, für die Überlassung von Vergleichsproben
- 8) E. Späth und A. Christiani, Ber. 66, 1150 (1933)
- 9) T. Noguchi und M. Kawanami, Ber. 71, 1428 (1938)
- 10) Gemessen im MS 9 der Firma AEI; die Summenformeln aller wesentlichen Fragmente sowie die Molpeaks wurden durch Hochauflösung bestimmt.