

CHALEPENSIN, GRAVELLIFERON-METHYLÄTHER UND 3-(1',1'-DIMETHYLALLYL)-
HERNIARIN AUS DEN WURZELN VON RUTA GRAVEOLENS⁺

J. Reisch, K. Szendrei, E. Minker und I. Novák

Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster/W.,
Pharmakognostisches Institut und Pharmakologisches Institut der Medizinischen Universi-
tät, Szeged (Ungarn)

(Received in Germany 11 July 1968; received in UK for publication 18 July 1968)

Aus dem Methanolextrakt von Radix Rutae lassen sich durch Säulenchromatographie (Kiesel-
gel, P. Ae./Bzl. 1:1, 2:8) drei bisher unbekannte Inhaltsstoffe isolieren (Arbeitsbezeichnung:
Rr₆, Rr₇ und Rr₈) (1). Diesen Verbindungen konnten aus den folgenden Daten die Strukturen
I, II, III zugeordnet werden:

Rr₆: Schmp.: 85-6° (Hexan), MG 254 (M. s.) C₁₆H₁₄O₃, ν_{\max}^{KBr} : 1730, 1640 u. 1155 cm⁻¹;

$\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$: 327, 291, 246, 241, 209 nm, (log: 3,98; 4,14; 4,45; 4,43; 4,41);

$\lambda_{\min}^{\text{MeOH}}$: 267 nm (log = 3,79)

Rr₇: Schmp.: 70-72° (Hexan), MG 312 (M. s.) C₂₀H₂₄O₃, ν_{\max}^{KBr} : 1725, 1630 u. 1270 cm⁻¹;

$\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$: 330, 297 (sh), 254 (sh), 222 nm, (log: 4,29; 3,97; 3,71; 4,30);

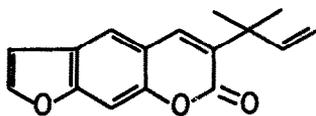
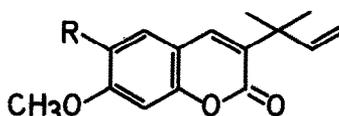
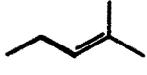
$\lambda_{\min}^{\text{MeOH}}$: 263 nm (log: 3,30)

Rr₈: Schmp.: 126-8° (Hexan), MG 244 (M. s.) C₁₅H₁₆O₃, ν_{\max}^{KBr} : 1710, 1620 u. 1255 cm⁻¹;

$\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$: 321, 295 (sh), 251 (sh), 216 nm, (log: 4,25; 3,96; 3,36; 4,11);

$\lambda_{\min}^{\text{MeOH}}$: 258 nm (log: 3,13)

Die IR- und UV-Spektren kennzeichnen Rr₆, Rr₇ und Rr₈ als Cumarin-Abkömmlinge (Lit. s.
frühere Mitt.).

I: Rr₆ (Chalepentin)II: (R = ) , Rr₇ (Gravelliferon-methyläther)III: (R = H), Rr₈ (3-(1',1'-Dimethylallyl)-herniarin)

Das UV-Spektrum von Rr₆ entspricht dem Substitutionstyp des Psoralens, die Spektren von Rr₇ und Rr₈ dem Typ des 7-Methoxycumarins. In den KMR-Spektren (DCCl₃, Varian A60, TMS = Oppm) der drei Verbindungen sind die für die 1,1-Dimethylallyl-Gruppe typischen Signale (1,6(6 H)s, 5,07(1 H)q, 5,19(1 H)q, 6,2(1 H)q) (3,4) anzutreffen. In allen Spektren fehlt das für Cumarine typische AB-Quartett des H₃ und H₄. Dafür tritt das Signal des H₄ als Singulett bei ca. 7,5 ppm auf (Rr₆: 7,6 ppm, Rr₇: 7,5 ppm, Rr₈: 7,5 ppm) (3). Das KMR-Spektrum von Rr₆ zeigt im Bereich der Signale der Kern- (H₅, H₈) und Furan-Protonen (4', 5') Übereinstimmung mit dem des Psoralens (5). Rr₆ ist demnach mit dem Chalepentin identisch (6). Das Spektrum von Rr₈ enthält ein 3H-Singulett bei 3,95 ppm (CH₃O-) und deckt sich im Bereich der aromatischen Protonen H₅, H₆ und H₈ mit dem des 7-Methoxycumarins (5). Rr₇ ist der Methyläther des früher beschriebenen Gravelliferons (7) (σ: 4,0(3 Hs, CH₃O-), H₅: 7,15; H₈: 6,75 ppm). Im Gegensatz zum Gravelliferon erscheint die trans zum Vinylwasserstoff stehende Methylgruppe bei 1,90 ppm, die cis-Ständige ist um 4 cps ins tiefere Feld verschoben. Mit diesen drei Verbindungen sind bisher insgesamt sieben C₃-substituierte Cumarin-Derivate in *Ruta graveolens* aufgefunden worden (Rutamarin (3), Gravelliferon (7), Daphnoretin und Daphnoretin-methyläther (8)).

LITERATUR

- + 20. Mitt.: Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie; 19. Mitt.: (7)
- (1) K. Szendrei u. Mitarb., Lloydia im Druck
 - (2) J. Reisch, I. Novák, K. Szendrei u. E. Minker, Pharmazie **22**, 205 (1967)
 - (3) J. Reisch, I. Novák, K. Szendrei u. E. Minker, Acta Pharm. Suecica **4**, 179 (1967)
 - (4) H. Pozzi, E. Sánchez u. J. Comin, Tetrahedron **23**, 1129 (1967)
 - (5) Ju. N. Sheinker, G. Ju. Pek u. M. E. Perelson, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **158**, 1382 (1964)
 - (6) R. M. Brooker, J. N. Eble u. N. A. Starkovsky, Lloydia **30**, 73 (1967)
 - (7) J. Reisch, K. Szendrei, E. Minker u. I. Novák, Experientia im Druck
 - (8) J. Reisch, I. Novák, K. Szendrei u. E. Minker, Planta Medica im Druck