

120. Notiz über das natürliche Auftreten von 3-Phenylisocumarin

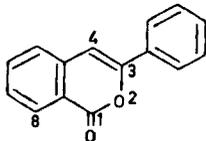
von **Ramamurty Charubala, Armin Guggisberg, Manfred Hesse**
und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(29. IV. 74)

Summary. 3-Phenylisocumarine was isolated for the first time from natural source (leaves of *Homalium laurifolium* JACQ.).

Bei der Untersuchung der Blätter von *Homalium laurifolium* JACQ. (Flacourtiaceae) wurden aus dem Neutralteil des Extraktes in einer Ausbeute von ca. 0,05% farblose Kristalle vom Smp. 88–89,5° erhalten. Die Verbindung $C_{15}H_{10}O_2$ ($M = 222$) zeigt im NMR.-Spektrum die Absorptionen von neun aromatischen und einem vinyliischen Proton (δ des Singulett = 6,80 ppm), im IR.-Spektrum die intensiven Banden des α -Pyrons und im MS.-Spektrum Pike, die $[M - CO]$ und dem Fluorenylkation entsprechen. Dass es sich bei der Verbindung nicht um 4-, sondern um 3-Phenylisocumarin handelt, ergab die zu 2-Phenacylbenzoesäure führende alkalische Spaltung. Schliesslich wurde das Naturprodukt noch durch direkten Vergleich mit 3-Phenylisocumarin [1] identifiziert.



Unseres Wissens ist dies die erste Beobachtung, die das Auftreten von 3-Phenylisocumarinen im Pflanzenreich aufzeigt. Andere Isocumarine sowie phenylierte 3,4-Dihydroisocumarine sind schon wiederholt als Naturprodukte identifiziert worden [2] (für neuere Lit. vgl. [3]).

Für die Vermittlung von Pflanzenmaterial danken wir dem Tropical Products Institute, London (Drs. K. Jewers & A. G. Kenyon). Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen, vgl. [4].

Isolierung von 3-Phenylisocumarin (1). 300 g trockene, fein gemahlene Blätter von *Homalium laurifolium* JACQ., die von den Fidschi-Inseln stammten, wurden mit 1 l Äther/Petroläther 1:1 in der Rollflasche während 16 Std. ausgezogen. Nach 2maliger Extraktion wurde vom Pflanzenmaterial abfiltriert, die Eluate eingedampft und der Rückstand an 200 g Aluminiumoxid (Merck, nach Brockmann; Aktivität II–III) mit Äther/Hexan 1:1 chromatographiert. Man erhielt neben anderen, nicht näher untersuchten Fraktionen 1,5 g einer Mischfraktion aus 1 und Lipiden. Die Entfernung der Lipide gelang weitgehend durch Verteilung dieser Fraktion zwischen Hexan und

Methanol mit 5% Wasser. Nach 2maligem Ausschütteln ergab die Methanolphase 266 mg Rückstand, welcher auf fünf Kugelrohre verteilt, bei 0,001 Torr fraktioniert destilliert wurde. Die bei 120–140° destillierten Fraktionen wurden zusammengefasst und aus Äther/Hexan umkristallisiert (70 mg), Smp. 89–90°.

Das mit Äther/Petroläther vorextrahierte Pflanzenmaterial wurde noch mit 1 l Methanol extrahiert. Der nach dem Eindampfen verbliebene Rückstand wurde in 0,5N HCl gelöst und die Lösung mehrmals mit Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Pentanphasen ergaben 2,1 g Rückstand, der an 200 g Aluminiumoxid (*Merck*, nach *Brockmann*; Aktivität II–III) mit Äther/Hexan 1:1 chromatographiert wurde. Die das Isocumarin enthaltende Fraktion wurde, wie vorangehend beschrieben, gereinigt und gab schliesslich weitere 68 mg *3-Phenylisocumarin* (**1**) vom Smp. 89–90°. Gesamtausbeute 0,046%. Die Mischprobe mit einem authentischen Präparat [1] zeigte keine Erniedrigung. – UV.: (CH₃OH), λ_{\max} : 232 (4,34), 296 (4,34), 308 (4,27), 337 (3,99); λ_{\min} : 264 (3,71), 304 (4,26), 320 (3,96). – IR. (CCl₄): 1745 (α -Pyrone), 1639 (C=C von α -Pyrone), 1610 (Aromat), 1230, 1104 (C–O–C). – NMR. (CCl₄): 8,17 (*d* mit Feinstr., $J \approx 8$ Hz, H(8)); 7,9–7,2 (*m*; 8 arom. H); 6,80 (*s*, H(4)). – MS.: 222 (M^+ , 100, C₁₅H₁₀O₂), 194 (49, C₁₄H₁₀O), 165 (36, C₁₃H₈), 105 (23), 98 (29), 97 (7), 82 (7), 77 (37), 63 (15), 62 (6), 51 (15), 50 (7).

50 mg *3-Phenylisocumarin* (**1**) in 5 ml wässrigem 2N KOH/Methanol 1:1 wurden unter Stickstoff 3 Std. auf 50° erhitzt. Nach Abdampfen des Methanols im Vakuum säuerte man mit konz. Salzsäure an und extrahierte erschöpfend mit Benzol. Der nach dem Trocknen und Abdampfen des Benzols verbliebene Rückstand gab nach Kristallisation aus Aceton/Hexan 30 mg farblose Nadeln von *2-Phenacylbenzoesäure*. Smp.: (Sintern bei 155°) 163–166° (Lit. Smp.: (Sintern bei 145°) 168° [5]; breite IR.-Bande (KBr) bei 1690).

Mit Diazomethan wurde der Methylester vom Smp. 113–114° (Pentan) (Lit. Smp. 114° [6]) erhalten. – IR. (CHCl₃): 1720 (Ar–CO–OR), 1698 (Ar–COR). – MS.: 254 (M^+ , 5).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. L. Shriner & W. R. Knox*, *J. org. Chemistry* **16**, 1064 (1951).
 [2] *R. D. Barry*, *Chem. Rev.* **64**, 229 (1964).
 [3] *L. A. Mitscher, W. W. Andres & W. McCrae*, *Experientia* **1964**, 258; *E. Hardegger, W. Rieder, A. Walser & F. Kugler*, *Helv.* **49**, 1283 (1966); *D. C. Aldridge, J. F. Grove & W. B. Turner*, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 126; *A. J. Birch, J. H. Birkinshaw, P. Chaplen, Lucy Mo, A. H. Manchanda, A. Pelter & M. Riano-Martin*, *Australian J. Chemistry* **22**, 1933 (1969); *A. Mallabaev, M. R. Yagudaev, I. M. Saitbaeva & G. P. Sidiyakin*, *Chim. Prir. Soedin.* **1970**, 467; *F. Bohlmann & Ch. Zdero*, *Chem. Ber.* **103**, 2856 (1970); *A. Mallabaev, I. M. Saitbaeva & G. P. Sidiyakin*, *Chim. Prir. Soedin.* **1971**, 257; *M. A. W. Eaton & D. W. Hutchinson*, *Tetrahedron Letters* **1971**, 1337; *I. Mir, S. Ahmad & A. Hamid*, *Pak. J. Sci. Ind. Res.* **14**, 479 (1971); *H. Umezawa, H. Inuma, M. Ito, M. Matsuzaki, T. Takeuchi & O. Tanabe*, *J. Antibiot.* **25**, 239 (1972).
 [4] *A. Guggisberg, M. M. Badawi, M. Hesse & H. Schmid*, *Helv.* **57**, 414 (1974).
 [5] *W. R. H. Hurtley*, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1870.
 [6] *D. G. Buckley, E. Ritchie & W. C. Taylor*, *Australian J. Chemistry* **22**, 577 (1969).