

[Chem. Pharm. Bull.]  
34(9)3727—3732(1986)

**Chemische und Chemotaxonomische Untersuchungen der Pterophyten. LXIV.<sup>1)</sup>**  
**Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von**  
***Sceptridium ternatum* var. *ternatum***

NOBUTOSHI TANAKA,<sup>a</sup> HIROAKI WADA,<sup>a</sup> TAKAO MURAKAMI,<sup>\*,a</sup>  
NORIO SAHASHI<sup>b</sup> und TAICHI OHMOTO<sup>b</sup>

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo,<sup>a</sup> Funakawara-machi,  
Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan and School of Pharmaceutical Sciences,  
Toho University,<sup>b</sup> 2-2-1, Miyama, Funabashi, Chiba 274, Japan

(Eingegangen am 28. März 1986)

From the fronds of *Sceptridium ternatum* var. *ternatum* a new bibenzyl derivative, ternatin(I), was isolated besides quercetin 3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnosyl-7-*O*- $\beta$ -D-glucoside. The structure of the new compound was established as 2(*S*)-2-methyl-2-[(*Z*)-4-hydroxymethyl-3-pentenyl]-6-(2',3'-dihydroxyphenetyl)chromene(I) by means of spectroscopic methods.

**Keywords**—*Sceptridium ternatum*; Botrychiaceae; fern; chemotaxonomy; bibenzyl derivative; synthesis; <sup>13</sup>C-NMR; flavonol diglycoside

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Pterophyten haben wir jetzt die Inhaltsstoffe der oberirdischen Teile von *Sceptridium ternatum* var. *ternatum* (jap. Name: Fuyunohanawarabi)<sup>2)</sup> untersucht und ein neues Bibenzyl-Derivat (I), das wir als Ternatin bezeichneten, sowie Quercetin 3-*O*- $\alpha$ -L-Rhamnosyl-7-*O*- $\beta$ -D-glucosid<sup>3)</sup> isoliert. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Strukturaufklärung von I berichtet.

Ternatin (I), farbloses Öl der optischen Drehung  $[\alpha]_D^{20} + 62^\circ$  ( $c = 1.0$ , MeOH), besitzt dem hochaufgelösten Massenspektrum nach die Summenformel C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> und enthält demnach 11 Doppelbindungsäquivalente. Das Infrarot (IR)-Spektrum zeigt die Bande bei 3550 und 3300 cm<sup>-1</sup> für die Hydroxygruppen, bei 1620 cm<sup>-1</sup> für die Doppelbindung sowie bei 1600 und 1500 cm<sup>-1</sup> für die Benzolringe. Methylierung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> lieferte einen Dimethyläther (II), der sich ferner mittels Pyridin-Ac<sub>2</sub>O acetylieren ließ. Dies beweist die Anwesenheit von einer alkoholischen und zwei phenolischen Hydroxygruppen. Das Ultraviolett (UV)-Spektrum von I zeigt die Bande bei 227, 268 und 317 nm. Die Absorptionsbande bei 268 nm wurde auf Zusatz von H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> um 15 nm bathochromisch verschoben. Damit befinden sich zwei phenolische Hydroxygruppen miteinander in *o*-Stellung.<sup>4)</sup> Im <sup>1</sup>H-Kernresonanz (NMR)-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von I treten die Signale für die Protonen des 1,2,4-trisubstituierten aromatischen Rings bei  $\delta$  6.85 (1H, dd,  $J = 8, 2$  Hz), 6.75 (1H, d,  $J = 2$  Hz) und 6.60 (1H, d,  $J = 8$  Hz) sowie ein verbreitertes Singulett bei  $\delta$  6.68 auf, das drei aromatische Protonen integriert enthält. Ferner erscheinen zwei Dubletts (je 1H,  $J = 10$  Hz) bei  $\delta$  6.25 und 5.45 für die Protonen der *cis*-disubstituierten Doppelbindung, die zwischen Benzol-Ring und einem quartären *sp*<sup>3</sup>-Kohlenstoff-Atom liegt, das im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta$  78.4 (s) registriert wird, sowie ein verbreitertes Triplett (1H,  $J = 7$  Hz) bei  $\delta$  5.34 für das Proton der trisubstituierten Doppelbindung. Unter Berücksichtigung von 11 berechneten Doppelbindungsäquivalenten kommt dem Naturstoff I eine tricyclische Struktur zu. Bei tieferem Feld des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums findet man bei  $\delta$  142.2, 143.5 und 151.1 die Signale für die O-Funktionen tragenden aromatischen C-Atome, von denen das bei  $\delta$  151.1 für das mit

TABELLE I.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Chemische Verschiebungen (in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) von I, II, IV und V

C	I	II	IV	V
2	78.4	78.3	71.6	71.5
3	121.7	123.7	140.6	140.6
4	115.7	115.8	116.7	116.7
5	129.4 <sup>a)</sup>	129.4 <sup>a)</sup>	128.8 <sup>a)</sup>	128.8 <sup>a)</sup>
6	134.2	134.2	133.9	133.4
7	128.9 <sup>a)</sup>	128.9 <sup>a)</sup>	129.6 <sup>a)</sup>	129.7 <sup>a)</sup>
8	123.1	123.1	124.1	124.1
9	151.1	151.2	150.6	150.6
10	120.8	120.8	124.7	124.7
1'	120.0	135.7	135.5	134.4
2'	142.3	147.2	147.1	111.9
3'	143.5	152.7	152.7	148.7
4'	113.1	110.3	110.3	147.1
5'	128.9	123.7	123.7	111.2
6'	126.6	121.9	122.0	120.3
$\alpha$	32.2	32.2	32.2	37.1
$\beta$	35.3	36.3	36.1	37.6
2'-OCH <sub>3</sub>		60.6	60.6	
3'-OCH <sub>3</sub>		55.7	55.7	55.9 <sup>b)</sup>
4'-OCH <sub>3</sub>				55.8 <sup>b)</sup>
2-Seitenkette				
1	40.9	40.9		
2	22.5	22.4		
3	126.3	126.2		
4	134.2	134.9		
5	13.6	13.6		
4-CH <sub>2</sub> OH	68.3	68.9		
CH <sub>3</sub>	26.6	26.6	30.4	30.4
			30.4	30.4

a, b) Die Zuordnungen sind eventuell austauschbar.

dem Äthersauerstoff gebundene C-Atom spricht. Im Bereich der aliphatischen C-Atome zeigen sich die Signale für die O-Funktionen tragenden C-Atome bei  $\delta$  69.0 (t) und 78.4 (s). Das erstere spricht für das C-Atom des primären Alkohols und das letztere für das des ätherartigen quartären C-Atoms. Aus diesen Informationen ließ sich das Vorliegen des Chromen-Ringes ableiten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das Dublett bei  $\delta$  6.60 ( $J=8$  Hz) dem zum Äthersauerstoff des Chromenringes *o*-ständigen aromatischen Proton (8-H) und das Doppeldublett bei  $\delta$  6.85 ( $J=8, 2$  Hz) dem benachbarten 7-H zuzuordnen, was nur mit einem 6-substituierten Chromen-System vereinbar ist. Das 1',2',3'-Trisubstitutionsmuster des Catechol-Anteils konnte aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen ( $\delta$  60.6, 55.7) der Methoxy-C-Atome von II ermittelt werden.<sup>5)</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale bei  $\delta$  2.81 (4H, br s) für die benzyllischen Methylenprotonen sowie die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei  $\delta$  32.2 (t) und 35.3 (t) weisen darauf hin, daß Ternatin ein Bibenzyl-Derivat sein müsste.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum treten weiterhin ein verbreitertes Singulett bei  $\delta$  3.90 (2H) für die olefinischen Methylenprotonen und eines bei  $\delta$  1.59 (3H) für die olefinischen Methylprotonen auf. Beim Einstrahlen auf das Triplet des olefinischen Methin-Protons bei  $\delta$  5.34 werden die beiden Signale bei  $\delta$  3.90 und 1.59 verschärft, wobei das Multiplett (2H) bei  $\delta$  2.10 gleichzeitig entkoppelt wird. Ferner treten die Methylen-Protonen bei  $\delta$  1.60—1.80 als Multiplett auf. Diese  $^1\text{H}$ -NMR-Daten und das Massenspektrum mit dem Bruchstück  $m/z$  281 (100%) für  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3$  weisen darauf hin, daß sich die Seitenkette A ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ ) in 2-Stellung des

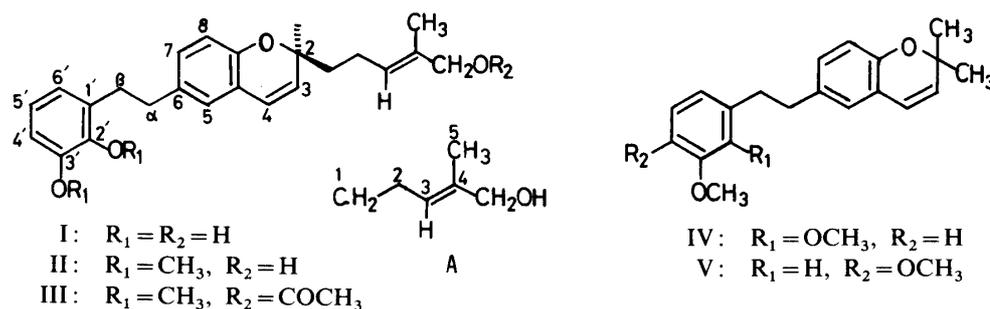
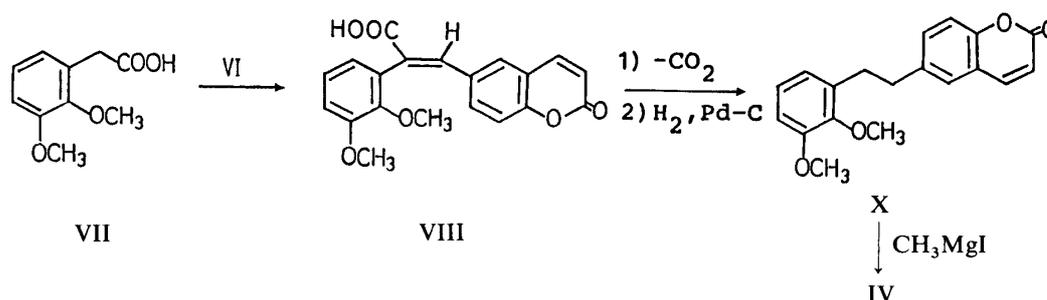


Abb. 1



Schema 1

Chromenringes befindet. Dieses Strukturelement wird durch Vergleich der  $^{13}C$ -NMR-Daten mit denjenigen des 7-Hydroxymethyl-3-methyl-1,6-octadiens<sup>6)</sup> und 6-Hydroxy-2,6-dimethyl-2-octaens<sup>6)</sup> abgesichert. Außerdem findet sich im  $^1H$ -NMR-Spektrum ein Singulett (3H) bei  $\delta$  1.35, das der tertiären Methylgruppe am C-2 des Chromenrings zuzuordnen ist. Die absolute Konfiguration am C-2 erwies sich aufgrund des Circular-Dichroismus ( $[\theta]_{264}^{20} +8730^\circ$ ) als *S*-Konfiguration.<sup>7)</sup> Die *cis*-Anordnung der C-3/C-4-Doppelbindung der Pentenyl-Seitenkette ergibt sich aus den  $^{13}C$ -NMR-chemischen Verschiebungen des Hydroxymethylens ( $\delta$  69.0) und Methyls ( $\delta$  13.6).<sup>8)</sup> Also handelt es sich bei Ternatin um 2(*S*)-2-Methyl-2-[(*Z*)-4-hydroxymethyl-3-pentenyl]-6-(2',3'-dihydroxyphenethyl)chromen (I). Um die Struktur zu bekräftigen, suchten wir nach einer Synthese der Vergleichsverbindung 2,2-Dimethyl-6-(2',3'-dimethoxyphenethyl)chromen (IV) und dessen 3',4'-Dimethoxy-Derivats (V). Kondensation von 6-Formylcoumarin (VI) mit 2,3-Dimethoxyphenylethansäure (VII)<sup>9)</sup> führte zum *cis*-6-( $\beta$ -Carboxy-2',3'-dimethoxystyryl)coumarin (VIII),<sup>10)</sup> dessen Decarboxylierung *cis*-6-(2',3'-Dimethoxystyryl)coumarin (IX) lieferte. IX wurde mit Pd-C und  $H_2$  hydriert und dann durch Grignard-Reaktion in IV überführt. V wurde in analoger Weise hergestellt. Die entsprechenden 3',4'-Derivate (XI und XII) von VIII und IX wurden als *cis,trans*-Isomerengemische erhalten, aber ohne Auftrennung weiter umgesetzt, weil die Isomerie an späterer Stelle der Reaktionsfolge (Verbindung XIII) wieder verschwindet. Die UV-Spektren von II und IV waren deckungsgleich. Die chemischen Verschiebungen der C-Atome (mit Ausnahme des Signals für C-3 des Chromenrings) stimmten mit denen der entsprechenden C-Atome von II überein. Somit ist die Struktur I gesichert.

Die substituierten Bibenzyle werden in Leberkräutern<sup>11)</sup> und höheren Pflanzen (Combretaceae, Dioscoreaceae, Leguminosae, Pinaceae, Orchidaceae und Cannabaceae)<sup>12)</sup> häufig angetroffen. Insbesondere ist Lununarsäure schon länger bekannt<sup>13)</sup>; dagegen ist bei Farnen Notholaensäure aus *Notholaena limitanea* MAXON erst kürzlich beschrieben<sup>14)</sup> worden. Mit Ternatin ist erstmals ein Bibenzyl in Farnen nachgewiesen worden, das Isopren-Einheiten enthält.

### Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Techniken sind in einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> beschrieben.

**Isolierung der Inhaltsstoffe**—1200 g Wedeln von *Sceptridium ternatum* var *ternatum*, die im Oktober 1982 auf der Insel Izu-Ooshima gesammelt worden waren, wurden mit MeOH heiß extrahiert. Der konzentrierte Extrakt wurde auf eine Aktivkohlesäule gegeben und mit MeOH-CHCl<sub>3</sub> steigender Polarität säulenchromatographiert.

a) Die mit CHCl<sub>3</sub>-MeOH (9:1) eluierten Fraktionen wurden eingedampft und der Rückstand wurde an Kieselgel mit CHCl<sub>3</sub>, dem eine steigende Menge Äther zugefügt wurde, rechromatographiert. Die mit CHCl<sub>3</sub>-Äther (5:1) eluierten Fraktionen wurden nach dem Eindampfen einer präparativen Dünnschichtchromatographie (DC) (Laufmittel: CHCl<sub>3</sub>-MeOH (15:1)) unterworfen, wobei 40 mg Ternatin (I) als farbloses Öl erhalten wurden, das bei Ansprühen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und nachfolgendem Erhitzen auf 110 °C eine rote Färbung zeigte.

b) Die mit CHCl<sub>3</sub>-MeOH (1:1) eluierten Fraktionen wurden eingedampft und der Rückstand an Polyamid mit CH<sub>3</sub>COOEt-MeOH (1:1) rechromatographiert, wobei 300 mg Quercetin 3-O- $\alpha$ -L-Rhamnosyl-7-O- $\beta$ -D-glucosid als gelbe Nadeln anfielen.

**Ternatin (I)**—Farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{20} + 62^\circ$  ( $c = 1.0$ , MeOH). MS  $m/z$ : 380.1994 ( $M^+$  für C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, Ber. 380.1988), 281, 158, 149, 120, 92, 83, 43 (Basis Peak). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 227 (4.62), 268 (4.06), 317 (3.88). IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup>: 3550, 3300, 1620, 1600, 1500, 1280, 1070. CD:  $[\theta]_{264}^{20} + 8730^\circ$  (EtOH). <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.59 (3H, br s), 1.35 (3H, s), 2.10 (2H, m), 1.80–1.60 (2H, m), 2.81 (4H, br s), 3.90 (2H, br s), 5.34 (1H, br t,  $J = 7$  Hz), 5.45 (1H, d,  $J = 10$  Hz), 6.25 (1H, d,  $J = 10$  Hz), 6.60 (1H, d,  $J = 8$  Hz), 6.68 (3H, br s), 6.75 (1H, d,  $J = 2$  Hz), 6.85 (1H, dd,  $J = 8, 2$  Hz).

**Dimethyläther (II) von I**—20 mg I in 6 ml Aceton wurden mit 2 ml CH<sub>3</sub>I und 1 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> methyliert. Die Reaktionslösung wurde nach dem Filtrieren eingedampft und das zurückgebliebene Öl durch Säulenchromatographie (SC) (Kieselgel, CDCl<sub>3</sub>) gereinigt. Ausbeute: 18 mg. Farbloses Öl. Anal. Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>: C, 76.44; H, 7.90. Gef.: C, 76.10; H, 8.01. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.98 (1H, dd,  $J = 8, 2$  Hz), 6.84 (4H, br s), 6.69 (1H, d,  $J = 8$  Hz), 6.36 (1H, d,  $J = 10$  Hz), 5.56 (1H, d,  $J = 10$  Hz), 5.41 (1H, br t,  $J = 7$  Hz), 3.98 (2H, br s), 3.88 (3H, s), 3.84 (3H, s), 2.86 (4H, br s), 2.21 (2H, m), 1.76–1.60 (2H, m), 1.59 (3H, s), 1.36 (3H, s).

**Dimethyläthermonoacetat (III) von I**—13 mg II wurden mit Pyridin und Ac<sub>2</sub>O acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 9 mg farbloses Öl erhalten. Anal. Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>: C, 74.64; H, 7.61. Gef. C, 74.29; H, 7.50. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.98 (1H, dd,  $J = 8, 2$  Hz), 6.84 (4H, br s), 6.69 (1H, d,  $J = 8$  Hz), 6.36 (1H, d,  $J = 10$  Hz), 5.56 (1H, d,  $J = 10$  Hz), 5.41 (1H, br t,  $J = 7$  Hz), 4.46 (2H, br s), 3.88 (3H, s), 3.84 (3H, s), 2.86 (4H, br s), 2.21 (2H, m), 2.10 (3H, s), 1.76–1.60 (2H, m), 1.59 (3H, s), 1.36 (3H, s).

### Synthese von 2,2-Dimethyl-6-(2',3'-dimethoxyphenethyl)chromen (IV)

**6-Formylcoumarin (VI)**—1.6 g 6-Hydroxycoumarin in 100 ml Aceton wurden mit Jones-Reagenz unter Rühren bis zur dauernden schwachen Orange-Anfärbung zugetropft. Die Lösung wurde ins Wasser gegeben und zwischen Essigester und H<sub>2</sub>O verteilt. Die Essigester-Phase wurde gewaschen, getrocknet und eingedampft. Umkristallisieren aus Essigester ergab 1 g farblose Nadeln. Schmp. 192–193 °C. MS  $m/z$ : 174.0307 (Basis-Peak,  $M^+$  für C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, Ber. 174.0317), 173, 145, 117. IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1720, 1690, 1600, 1380, 1340, 1265, 1160. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 10.0 (1H, s), 8.80 (1H, dd,  $J = 8, 2$  Hz), 7.99 (1H, d,  $J = 2$  Hz), 7.78 (1H, d,  $J = 10$  Hz), 7.43 (1H, d,  $J = 8$  Hz), 6.49 (1H, d,  $J = 10$  Hz).

**2,3-Dimethoxyphenylelessigsäure (VII)<sup>9)</sup>**—Hellgelbe Nadeln aus MeOH. Schmp. 77–78 °C. MS  $m/z$ : 196.0746 (Basis-Peak,  $M^+$  für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Ber. 196.0736), 137, 136, 91. IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 2960, 2840, 1700, 1600, 1490, 1450, 1270, 1080. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.80–7.00 (3H, m), 3.83 (6H, s), 3.69 (2H, s).

**cis-6-( $\beta$ -Carboxy-2',3'-dimethoxystyryl)coumarin (VIII)**—1 g 2,3-Dimethoxyphenylelessigsäure (VII)<sup>9)</sup> und 1 g 6-Formylcoumarin (VI) in 4 ml Essigsäureanhydrid wurden mit 2 ml Triäthylamin versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde in eisgekühlte 10 proz. HCl gegossen und mit CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die CHCl<sub>3</sub>-Phase wurde mit H<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend mit 10 proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wurde angesäuert und mit CHCl<sub>3</sub> ausgezogen. Die Auszüge wurden getrocknet und eingedampft. Umkristallisieren aus EtOH-CHCl<sub>3</sub> lieferte 800 mg gelbe Nadeln. Hellgelbe Nadeln aus EtOH-CHCl<sub>3</sub>. Schmp. 193–194 °C. MS  $m/z$ : 352.0962 (Basis-Peak,  $M^+$  für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, Ber. 352.0947), 216, 115, 63. IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3400, 2950, 1720, 1620, 1490, 1450. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 8.34 (1H, br s), 6.80–7.40 (6H), 7.44 (1H,  $J = 10$  Hz), 6.34 (1H, d,  $J = 10$  Hz), 3.94, 3.76 (je 3H, s).

**cis-6-(2',3'-Dimethoxystyryl)coumarin (IX)**—800 mg VIII in 25 ml Quinolin wurde mit 400 mg Kupferchromat im Ar-Strom unter Rückfluß 15 min. erhitzt. Nach dem Versetzen mit 200 ml Essigester und Abfiltrieren wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H<sub>2</sub>O, 10 proz. HCl, H<sub>2</sub>O und 10 proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde durch SC (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) gereinigt. Umkristallisieren aus AcOH-Hexan lieferte 680 mg IX. Hellgelbe Nadeln aus AcOH-Hexan. Schmp. 137–138 °C. MS  $m/z$ : 308.1050 (Basis-Peak,  $M^+$  für C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Ber. 308.1049), 265, 233, 205, 194, 165, 139, 89, 82. UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 228.5 (4.42), 279 (4.49). IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1720, 1620, 1590, 1575, 1480, 1450, 1420, 1270, 1060, 700. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.58 (1H, d,  $J = 10$  Hz), 7.40 (1H, dd,  $J = 8, 2$  Hz), 7.36 (1H, d,  $J = 2$  Hz), 7.33 (1H, d,  $J = 8$  Hz), 7.16 (1H, d,  $J = 8$  Hz), 6.82 (1H, d,  $J = 8$  Hz), 6.60–6.90 (3H), 6.39 (1H, d,  $J = 10$  Hz), 3.92, 3.88 (je 3H, s).

**6-(2',3'-Dimethoxyphenethyl)coumarin (X)**—630 mg IX in 15 ml MeOH wurden mit Pd-Kohle in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre hydriert. Umkristallisieren aus Äther ergab 380 mg X. Farblose Nadeln vom Schmp. 137—138 °C. MS *m/z*: 310.1205 (M<sup>+</sup> für C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Ber. 310.1205), 151 (Basis-Peak), 136, 91. UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm (log ε): 217.5 (4.62), 277.5 (4.20), 324 (3.75). IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 2950, 2830, 1710, 1625, 1600, 1485, 1450, 1265, 1100, 1050. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.68 (1H, d, *J* = 10 Hz), 7.40 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 7.30 (1H, d, *J* = 2 Hz), 7.27 (1H, d, *J* = 8 Hz), 7.00 (1H, t, *J* = 8 Hz), 6.81 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 6.72 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 6.42 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.90, 3.84 (je 3H, s), 2.97 (4H, br s).

**2,2-Dimethyl-6-(2',3'-dimethoxyphenethyl)chromen (IV)**—60 mg Mg in 10 ml abs. Äther wurden unter Rühren in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Lösung von 1.5 ml CH<sub>3</sub>I in 5 ml Äther tropfenweise versetzt, und danach wurde das Rühren fortgesetzt. Nachdem das Mg vollständig verschwunden war, tropfte man die Lösung von 100 mg X in 20 ml Äther langsam zu und rührte weitere 2 h. Eine gesättigte Lösung von NH<sub>4</sub>Cl wurde zugegeben, bis sich kein Schaum mehr entwickelte. Man verteilte zwischen Äther und H<sub>2</sub>O, trocknete die Äther-Phase und dampfte ein. SC (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) und anschließendes Umkristallisieren aus Äther ergaben 40 mg IV. Farblose Nadeln vom Schmp. 104—105 °C. MS *m/z*: 324.1719 (M<sup>+</sup> für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, Ber. 324.1726), 309 (Basis-Peak), 173, 158, 136, 91. UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm (log ε): 271.5 (3.39), 279.5 (3.44), 290.5 (3.40). IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 2950, 2840, 1595, 1490, 1450, 1270, 1160, 1080, 1020. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.02 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 6.60—6.90 (5H), 6.32 (1H, d, *J* = 12 Hz), 5.90 (1H, d, *J* = 12 Hz), 3.87, 3.82 (je 3H, s), 2.87 (4H, br s), 1.31 (6H, s).

**Synthese von 2,2-Dimethyl-6-(3',4'-dimethoxyphenethyl)chromen (V)**

**6-(β-Carboxy-3',4'-dimethoxystyryl)coumarin (XI)**—Aus 1 g 6-Formylcoumarin (VI) und 1 g 3,4-Dimethoxyphenyllessigsäure (VII) wurde XI wie im Falle von VIII hergestellt. 900 mg gelbe Nadeln des *cis,trans*-Isomerengemisches wurden erhalten. Ein Teil des Gemisches wurde durch präparative DC (Kieselgel, Hexan-Essigester, 1:1) aufgetrennt.

***cis*-6-(β-Carboxy-3',4'-dimethoxystyryl)coumarin**—Hellgelbe Nadeln aus EtOH-CHCl<sub>3</sub>. Schmp. 247—248 °C. MS *m/z*: 352.0964 (Basis-Peak, M<sup>+</sup> für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, Ber. 352.0947), 216, 115, 63. IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 2940, 1740, 1700, 1620, 1520, 1450, 1280, 1035. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 7.83 (1H, s), 7.60 (1H, d, *J* = 10 Hz), 6.35 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.79 (3H, s), 3.76 (3H, s), 7.60—6.90 (6H, m).

***trans*-6-(β-Carboxy-3',4'-dimethoxystyryl)coumarin**—Hellgelbe Nadeln aus EtOH-CHCl<sub>3</sub>. Schmp. 231—232 °C. MS *m/z*: 352.0944 (Basis-Peak, M<sup>+</sup> für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, Ber. 352.0947), 216, 115, 63. IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3230, 1730, 1700, 1625, 1520, 1450, 1260, 1030. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 8.21 (1H, s), 7.48 (1H, d, *J* = 10 Hz), 6.36 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.74 (3H, s), 3.79 (3H, s), 6.90—7.40 (6H, m).

**6-(3',4'-Dimethoxystyryl)coumarin (XII)**—Aus 800 mg XI wurde XII wie im Falle von IX hergestellt. 730 mg *cis,trans*-Isomerengemisch (XII) wurden erhalten. Ein Teil von XII wurde durch präparative DC (Kieselgel, Essigester-Hexan (1:1)) aufgetrennt.

***cis*-6-(3',4'-Dimethoxystyryl)coumarin**—Hellgelbe Nadeln. Schmp. 149—150 °C. MS *m/z*: 308.1055 (Basis-Peak, M<sup>+</sup> für C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Ber. 308.1049), 293, 165. IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 1720, 1620, 1598, 1575, 1480, 1450, 1420, 1270, 1060, 690. UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm (log ε): 233 (3.99), 283.5 (3.89), 320 (3.77). <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.74 (1H, d, *J* = 10 Hz), 7.71 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 7.58 (1H, d, *J* = 2 Hz), 7.33 (1H, d, *J* = 8 Hz), 7.00—7.20 (4H, m), 6.89 (1H, d, *J* = 8 Hz), 6.45 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.99 (3H, s), 3.95 (3H, s).

***trans*-6-(3',4'-Dimethoxystyryl)coumarin**—Hellgelbe Nadeln. Schmp. 146—147 °C. MS *m/z*: 308.1054 (Basis-Peak, M<sup>+</sup> für C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Ber. 308.1049), 293, 165. UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm (log ε): 234 (4.18), 287.5 (4.25), 320 (4.21), 324.5 (4.26). IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 1720, 1620, 1600, 1575, 1510, 1440, 1265, 1020, 980. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.54 (1H, d, *J* = 10 Hz), 7.42 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 7.33 (1H, d, *J* = 2 Hz), 7.15 (1H, d, *J* = 8 Hz), 6.73 (3H, br s), 6.53 (2H, br s), 6.32 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.84 (3H, s), 3.61 (3H, s).

**6-(3',4'-Dimethoxyphenethyl)coumarin (XIII)**—630 mg XII wurden wie im Falle von X hydriert. Umkristallisieren aus Äther ergab 380 mg XIII. Farblose Nadeln vom Schmp. 101—102 °C. MS *m/z*: 310.1200 (M<sup>+</sup> für C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Ber. 310.1205), 151 (Basis-Peak). IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 2950, 2850, 1730, 1620, 1600, 1520, 1450, 1260, 1100, 1030. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.41 (1H, d, *J* = 10 Hz), 7.07 (3H, br s), 6.49 (3H, br s), 6.19 (1H, d, *J* = 10 Hz), 3.75 (3H, s), 3.73 (3H, s), 2.84 (3H, s).

**2,2-Dimethyl-6-(3',4'-dimethoxyphenethyl)chromen (V)**—Aus 100 mg XIII wurde V wie im Falle von XI hergestellt. 48 mg farbloses Öl wurden erhalten. MS *m/z*: 324.1721 (M<sup>+</sup> für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, Ber. 324.1726), 309, 173 (Basis-Peak), 158, 151. UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm (log ε): 224 (4.55), 283 (4.01). <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.96 (1H, dd, *J* = 8, 2 Hz), 6.86 (1H, d, *J* = 2 Hz), 6.80 (1H, d, *J* = 8 Hz), 6.60—6.80 (3H, m), 6.30 (1H, d, *J* = 12 Hz), 5.90 (1H, d, *J* = 12 Hz), 3.88 (3H, s), 3.84 (3H, s), 2.84 (4H, br s), 1.31 (6H, s).

#### Literatur

- 1) T. Murakami, N. Tanaka, H. Wada, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Yakugaku Zasshi*, **106**, 378 (1986).
- 2) H. L. Lyon, *Bot. Gazette*, **40**, 455 (1905).
- 3) M. Nogradi, L. Farkas und V. Olechnowicz-Stepien, *Chem. Ber.*, **104**, 3618 (1971).
- 4) T. J. Marby, K. R. Markham und M. B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids," Springer-

- Verlag, New York, 1970.
- 5) J. N. Roitman und L. F. James, *Phytochemistry*, **24**, 835 (1985).
  - 6) F. Bohlmann und R. Zeisberg, *Org. Magn. Reson.*, **7**, 426 (1975).
  - 7) T. Kikuchi, Y. Mori, T. Yokoi, S. Nakazawa, H. Kuroda, Y. Masada, K. Kitamura und K. Kuriyama, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 106 (1983).
  - 8) U. T. Bhalerano und H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4835 (1971); L. T. Burka, L. J. Felice und S. W. Jackson, *Phytochemistry*, **20**, 647 (1981).
  - 9) E. Giovannini und N. Rubanis, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 561 (1966).
  - 10) R. M. Letcher, L. R. M. Nhamo und I. T. Gumiro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 206.
  - 11) Y. Asakawa, M. Toyota und T. Takemoto, *Phytochemistry*, **17**, 2005 (1978) und dort weitere Lit.; Y. Asakawa, "Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe," Vol. 42, Herausgegeben von W. Herz, H. Grisebach und G. W. Kirby, Springer-Verlag, Wien New York, 1982, pp. 138—147.
  - 12) R. K. Juneja, S. C. Sharma und J. S. Tandon, *Phytochemistry*, **24**, 321 (1985) und dort weitere Lit.; G.-En Ma, C. E. Turner und M. A. EtSohly, *J. Nat. Prod.*, **47**, 445 (1984) und dort weitere Lit.
  - 13) I. F. M. Valio, R. S. Burdon und W. W. Schwabe, *Nature* (London), **223**, 1176 (1969).
  - 14) E. Wollenweber und J. Favre-Bonnin, *Phytochemistry*, **18**, 1243 (1979).