

EIN NEUES AURONGLYKOSID AUS HELICHRYSUM BRACTEATUM

R. Hänsel, L. Langhammer und A.G. Albrecht¹

Institut für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin

(Received 22 May 1962)

SCHON vor 40 Jahren vermutete Klein^{2,3}, es müssten die gelben Blütenpigmente von Helichrysum-Arten wohl demselben Typus angehören wie die sog. Anthochlorpigmente der Dahlia-Gruppe, ohne dass damals die chemische Konstitution dieser Farbstoffe bekannt gewesen wäre. In der Zwischenzeit haben Price⁴, Bate-Smith, Swain und Nordström^{5,6} eine Reihe von Pigmenten der Dahlia-Gruppe als Chalkon- und Auronderivate erkannt.

Wir möchten nunmehr mitteilen, dass wir aus einer gelben Varietät von Helichrysum bracteatum (Vent.) Willd. einen gelben Farbstoff isoliert haben, bei dem es sich um ein bisher nicht beschriebenes Auronglykosid handelt. Der Farbstoff (Schmp. 245°C Zersetzung), den wir aus den Blütenköpfchen in einer Ausbeute von etwa 0,02% durch Chromatographie an Polyamid¹ erhielten, wird hydrolytisch gespalten in Glukose und ein Aglykon (Schmp. etwa 350°C Zersetzung). Die Messwerte der U.V.-Absorptionsspektren des Farbstoffs (=F) und seines Aglykons (=A), auch nach Zusatz von Metallsalzen, zeigt folgende Tabelle:

¹ Zu einem Teil sind die Versuchsergebnisse der Dissertation von A.G. Albrecht "Untersuchungen über Begleitstoffe in Helichrysum-Arten", Berlin 1962, entnommen.

² G. Klein, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. Abt. I 129, 341 (1920).

³ G. Klein, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. Abt. I 130, 247 (1921).

⁴ J.R. Price, J. Chem. Soc. 1017 (1939).

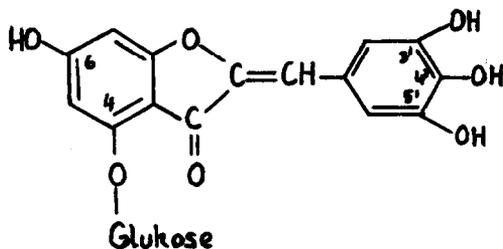
⁵ E.C. Bate-Smith und T. Swain, J. Chem. Soc. 2185 (1953).

⁶ C.G. Nordström und T. Swain, Chem. & Ind. 823 (1953).

| | Methanol | | +Na-azetat+Borsäure | | +AlCl ₃ | |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| | I | II | I | II | I | II |
| | λ_{Max} [m μ] | λ_{Max} [m μ] | $\Delta\lambda$ | $\Delta\lambda$ | $\Delta\lambda$ | $\Delta\lambda$ |
| F | 409 | 259 | + 21 | + 8 | + 25 | + 10 |
| A | 403 | 260 | + 24 | + 8 | + 97 | + 35 |

Das Spektrum des azetylierten Farbstoffs zeigt den für Aurone typischen Verlauf: λ_{Max} [m μ] 373, 309, 246; λ_{Min} [m μ] 340, 275, 243.

Die U.V.-Absorptionsspektren stimmten nach Lage der Banden weder überein mit Angaben der Literatur für zahlreiche Aurone⁷ noch mit sieben weiteren neuen - von uns zu Vergleichszwecken synthetisierten - Auronen. Alkalisplaltung im Mikromastab führte zu Phloroglucin und einem Spaltprodukt, das nicht identifiziert werden konnte. Unser Aglykon stimmt in sämtlichen bisher geprüften Eigenschaften überein mit dem Auron, das durch Entmethylierung von 4-6-4'-Trioxy-3'-5'-Dimethoxy-auron erhalten worden war (Entmethylierung mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel). Da es sich bei der synthetisierten Vergleichsprobe um 4-6-3'-4'-5'-Pentaoxy-auron handelt, so halten wir unser aus Helichrysum bracteatum isoliertes Pigment, für das wir den Namen Bractein vorschlagen, für ein 4-6-3'-4'-5'-Pentaoxy-auron-4-glukosid:



Die Stellung des Zuckers ergibt sich vorerst nur aus absorptiometrischen Studien. Die saure Verseifung und die Verbrennungsanalyse* des azetylierten

* Wir danken der Fa. Schering für die Durchführung dieser Analysen.

⁷ T.A. Geissman und J.B. Harborne, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 832 (1956).

Bracteins ergab folgende Werte:

| gefunden: | berechnet für $C_{37}H_{36}O_{20}$: |
|-----------------------|--------------------------------------|
| C: 55,23 % 55,17 % | C: 55,50 % |
| H: 4,71 % 4,87 % | H: 4,53 % |
| Azetylgruppen: | Okta-Azetat |
| 40,48 % | 43,00 % |

Damit wurde erstmalig in Kompositen ein Auron mit einer 4-6-OH-Substitution im Ring A beobachtet (Vergleiche Geissman⁸). Einzelheiten werden an anderer Stelle mitgeteilt.

⁸ T.A. Geissman und M. Shimokoriyama, J. Org. Chem. **25**, 1956 (1960).