

ENDGÜLTIGE KONSTITUTIONSERMITTLUNG DES CENTAUREINS,
EINES FLAVONGLUCOSIDS AUS CENTAUREA JACEA L

L. PARKAS

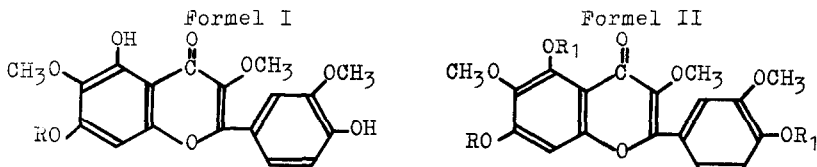
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Budapest

L. HÖRHAMMER und H. WAGNER*

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität
München

(Received 2 February 1963)

Aus den Wurzeln von Centaurea jacea L. isolierten erstmals M. BRIDEL und C. CHARAUX¹⁾ im Jahre 1922 ein neues Glykosid der Flavonreihe, dem sie den Namen C e n t a u r e i n gaben. Für diese Verbindung haben L. HÖRHAMMER und Mitarbeiter²⁾ durch Elementaranalyse, Methylierung, Entmethylierung, den Alkaliabbau sowie auf UV-spektrophotometrischem Wege die Struktur I (5,7,4'-Trihydroxy-6,3,3'-trimethoxy-flavon- β -D-glucosid-(7), R = Glucose) aufgestellt.



Folgende Daten konnten nach erneuter Isolierung festgelegt werden: Smp. \approx 205-207°C. $C_{24}H_{26}O_{13} \cdot 2H_2O$ (558.5) ber. C 51.61 % H 5.41 % (OCH_3) 16.67 %, gef. C 51.80 % H 5.25 % (OCH_3) 16.42 %. UV-Spektrum: $Max_{I}\lambda = 354 \mu$ ($\log. \epsilon = 5.316$), $Max_{II}\lambda = 258 \mu$ ($\log. \epsilon = 5.304$).

* Unter experimenteller Mitarbeit von Dr. H. Rösler und R. Gurniak (Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München)

¹ M. BRIDEL und C. CHARAUX, C.R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 333 (1922) ibid. 1186 (1922)

² L. HÖRHAMMER und H. WAGNER, Chemistry of Natural and Synthetic Colouring matters and related fields, Academic Press New York and London, S. 316 (1962)

Centaureinazetat: Smp. = 197-198°C. $C_{36}H_{38}O_{19}$ (774.6), ber. C 55.81 % H 4.94 %, $COCH_3$ 33.34 %, gef. C 55.96 % H 4.79 % $COCH_3$ 32.44 %.

Die Säurehydrolyse führt zu Centaureidin (I: R = H, Smp. = 130-133°C, $C_{18}H_{16}O_8 \cdot 1H_2O$ (378.3), ber. C 57.14 % H 4.79 % OCH_3 24.61 %, gef. C 57.25 % H 4.65 % OCH_3 24.32 %) und 1 Mol Glukose. Der Strukturbeweis für das Centaureidin wurde nunmehr durch die Synthese des Triäthyl-Centaureidins (II: R = $R_1 = C_2H_5$) und den Vergleich mit dem aus dem isolierten Centaureidin hergestellten Triäthylderivat sichergestellt.

Zur Synthese des Triäthyl-Centaureidins kondensierten wir 2-Hydroxy-4,6-diäthoxy-5-methoxy-acetophenon³⁾ mit 3-Methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd in 60 %iger Kalilauge: 2'-Hydroxy-3,5'-dimethoxy-4,4',6'-triäthoxy-chalkon (Smp. = 137-138°C, $C_{23}H_{26}O_8$ (416.5) ber. C 66.32 % H 6.78 %, gef. C 66.55 % H 6.59 %.

Das Chalkon wurde in einer Algar-Flynn-Oyamada-Oxydation direkt zum 3-Hydroxy-3',6-dimethoxy-4',5,7-triäthoxy-flavon oxydativ cyclisiert (Smp. = 163-165°C, $C_{23}H_{28}O_7$ (430.4) ber. C 64.18 % H 6.08 %, gef. C 64.14 % H 5.79 %). Die Methylierung dieser Verbindung führt zum 3,3',6-Trimethoxy-5,7,4'-triäthoxy-flavon (II: R = $R_1 = C_2H_5$, Smp. 117-118°C, $C_{24}H_{28}O_8$ (444.5), ber. C 64.85 % H 6.35 %, gef. C 64.96 % H 6.12 %). Mischschmelzpunkt und IR-Überlagerungsspektren mit dem Triäthylprodukt des natürlichen Centaureidins ergaben völlige Identität. Die Beweisführung für die Haftstelle der Glucose am C_7 -Hydroxyl im Centaurein gelang durch Methylierung und nachfolgende Säurehydrolyse des Glucosids. Das Hydrolyseprodukt war 7-Hydroxy-5,6,3,3',4'-pentamethoxy-flavon (II: R = H, $R_1 = CH_3$, Smp. = 228-230°C, $C_{20}H_{20}O_8$ (388.4) ber. C 61.84 % H 3.43 % OCH_3 39.95 %, gef. C 62.12 % H 5.15 % OCH_3 40.12 % (Lit. Smp. = 231-232°C⁴⁾). Das Azetylderivat des Pentamethoxyflavons (II: R = $COCH_3$, $R_1 = CH_3$) schmolz bei 143-144°C, das Äthylderivat (II: R = C_2H_5 , $R_1 = CH_3$) bei 127-128 (Lit. Smp. = 128-130°C⁴⁾).

Die Totalsynthese des Centaureidins ist in Angriff genommen. Eine ausführliche Mitteilung wird in Kürze in den Chemischen Berichten veröffentlicht werden.

³⁾ L.R.ROW und T.R.SESHADRI, Prod.Indian Acad.Sci. 27A, 223 (1948)
S.RAJAGOPALAN, L.R.ROW und T.R.SESHADRI, ibid. 23A, 97 (1946)

⁴⁾ N.R.BANNERJEE und T.R.SESHADRI, Prod.Indian Acad.Sci. 44A, 284 (1956)