

SYNTHESE UND STRUKTURBEWEIS DES CASTICINS

L.HÖRHAMMER, H.WAGNER und E.GRAF

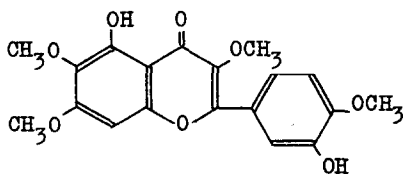
Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre
der Universität München

L.FARKAS

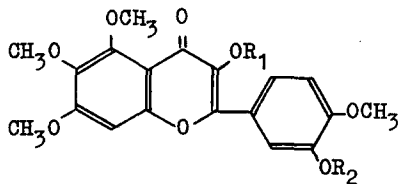
Institut für Organische Chemie der Technischen
Universität Budapest

(Received 23 December 1963)

MALET¹⁾ isolierte im Jahre 1903 aus den Samen von *Vitex agnus castus* L. ein Flavon, dem er den Namen Vitexin gab. Bei der erneuten Bearbeitung dieses Flavons durch I.BELIĆ, J.BERGANT-DOLAR und R.A.MORTON²⁾ fanden die Autoren, daß diese Verbindung nicht mit dem heute als Vitexin bezeichneten Flavon-C-glucosid aus *Vitex littoralis*³⁾ oder *Vitex lucens*⁴⁾ identisch ist. Sie nannten das neue Flavon *Casticin* und ermittelten seine Konstitution als 5,3'-Dihydroxy-3,6,7,4'-tetramethoxyflavon (I).



I



- II a: $R_1=H$; $R_2=CH_2C_6H_5$
II b: $R_1=OCH_3$; $R_2=CH_2C_6H_5$
II c: $R_1=OCH_3$; $R_2=H$

- 1) MALET, "Etude botanique et chimique du *Vitex Agnus-Castus*", Thesis, Montpellier, 1903
- 2) I.BELIĆ, J.BERGANT-DOLAR und R.A.MORTON, J.chem.Soc. 1961, 2523
- 3) A.G.PERKIN, J.chem.Soc. 73, 1019 (1898)
- 4) L.H.BRIGGS and R.C.CAMBIE, Tetrahedron 3, 269 (1958)

Zum Strukturbeweis synthetisierten wir das Casticin in folgender Weise: 2-Hydroxy-4,5,6-trimethoxyacetophenon wurde in 60%-iger Kalilauge mit Isovanillin-aldehyd-benzy-äther zum 3-Benzyl-oxy-2'-hydroxy-4,4',5',6'-tetramethoxy-chalcon (Smp. = 118 - 119°C) kondensiert. Das Chalcon läßt sich durch Algar-Flynn-Oyamada-Oxydation in der Hitze⁵⁾ in das entsprechende Flavonol (II a: Smp. = 142 - 143°C) überführen. Durch Methylierung erhält man das 3'-Benzyl-oxy-3,5,6,7,4'-pentamethoxyflavon (II b: Smp. = 120,5 - 121,5°C) und hieraus nach dem Entbenzylieren das 3'-Hydroxy-3,5,6,7,4'-pentamethoxyflavon (II c: Smp. = 182,5 - 183,5°C). Behandelt man diese Verbindung mit Aluminiumchlorid in Äther bei Zimmertemperatur, so wird partiell die Methoxylgruppe in C₅-Stellung abgespalten und man gewinnt in guten Ausbeuten das Casticin (I) vom Smp. = 186 - 187°C.

Das synthetische und natürliche Produkt sowie seine Acetate waren in jeder Hinsicht miteinander identisch und gaben im Mischschmelzpunkt keine Depression.

Eine ausführliche Mitteilung erfolgt in Kürze in den Chemischen Berichten.

5) L.FARKAS, L.HÖRHAMMER und H.WAGNER, Tetrahedron Letters 727 (1963) und Chem.Ber. im Druck