

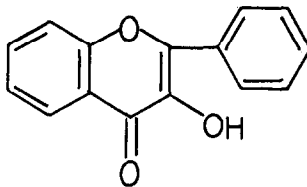
ERSTMALIGER NACHWEIS EINES AURONOLS (AROYL-CUMARANONS) IM
PFLANZENREICH

R. Hänsel, H. Rimpler und R. Schwarz
Institut für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin,
Berlin-Dahlem.

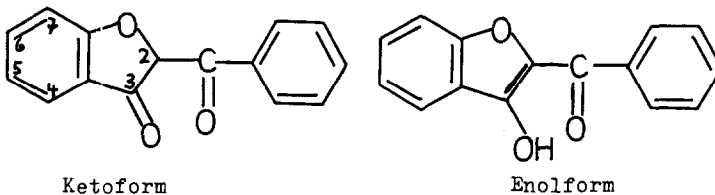
(Received 26 March 1965)

Die in der Natur vorkommenden C_{15} -Körper vom Typus der Flavonoide unterscheiden sich außer durch die Substituenten der beiden Benzolringe vor allem durch die Oxydationsstufe in der C_3 -Brücke, wobei die Flavane am stärksten reduziert, die Flavonole (I) am stärksten oxydiert sind. Auf der gleichen Oxydationsstufe mit den Flavonolen (I), die wir als Enole von α -Diketonen auffassen können, stehen die 2-Aroyl-cumaran-3-one (II), gleichsam deren korrespondierende β -Diketone darstellend. Synthetisch sind Verbindungen des Typus (II) durch Oxydation (Na_2O_2 in Pyrridin) von Benzalcumaranonen (= Auronen) zugänglich (1). Während die Flavonole in der Natur weit verbreitet sind, wurden Aroylcumaranone des Typus II, die man in Anlehnung an die Wortbildung Aurone als Auronole bezeichnen könnte, als Pflanzeninhaltsstoffe bisher nicht gefunden. Wir können nunmehr mitteilen, daß es uns gelungen ist, den ersten natürlichen Vertreter der Reihe, und zwar als Inhaltsstoff der Blütenköpfchen von HELICHRYSUM ARENARIUM aufzufinden.

Im Jahre 1959 isolierten VRKOČ, HEROUT und ŠORM (2) aus HELICHRYSUM ARENARIUM (L.) DC eine phenolische Substanz vom Schmp. 151-152° und der Summenformel $C_{18}H_{16}O_7$ (Diazetat 168-170°; Dimethylderivat 89°), über deren Konstitution sie jedoch keine Angaben machten. In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Inhaltsstoffe von Helichrysum-Arten (3) gerieten wir an eine Substanz mit den nämlichen Eigenschaften, so daß wir annehmen dürfen, die von uns isolierte Substanz ist mit der zuerst von den tschechischen Forschern isolierten



(I) Flavonol



Ketoform

Enolform

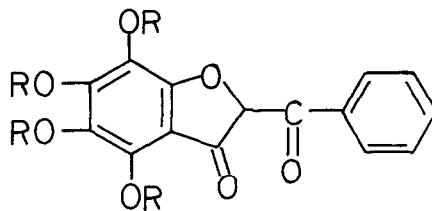
(II) Aroylcumaranon

Verbindung identisch.

Wir sicherten zunächst die Summenformel durch Elementaranalysen in Verbindung mit massenspektrographischen Daten der Substanz selbst und ihrer beiden Methylderivate (Molekülion $m/e = 344$ für das isolierte Phenol; 358 für dessen Monomethylderivat und 372 für dessen Dimethylderivat). Von den 7 Sauerstoffatomen entfallen 3 auf Methoxylgruppen, 2 auf azetylierbare und methylierbare Hydroxygruppen. Das eine jedoch der beiden Hydroxyle liegt als enolisches OH vor: Das Dimethylderivat läßt sich mittels verd. HCl zu einem Monomethylderivat verseifen, das einen grünen Eisensalzkomplex liefert, der aus wäßriger Phase mittels Chloroform extrahierbar ist. Zieht man von einer Verbindung $C_{18}H_{16}O_7$ drei Methoxyle ab, so ergibt sich ein hypothetischer Grundkörper mit 15 C-Atomen, der aufgrund des niedrigen H-Gehaltes ein kondensiertes oder annelliertes System darstellen muß. Wichtig für die weiteren Überlegungen war der Nachweis, daß im Molekül ein Phenyl- bzw. Benzoylrest enthalten sein müsse, der keine weiteren Substituenten trägt. Dafür haben wir vier Belege: 1. Wir isolierten aus der Alkalischemelze Benzoesäure, 2. Das

NMR-Spektrum zeigt u.a. zwei Multipletts (insgesamt 5 Protonen), deren Zentrum bei 7,91 ppm liegt (TMS als inneren Standard). 3. Das IR-Spektrum weist u.a. zwei Banden mittlerer Intensität bei 685 und bei 769 cm^{-1} auf. 4. Das Massenspektrum läßt Bruchstücke von $m/e = 105$ (Benzoylium-Ion) und $m/e = 77$ (Phenyl-Ion) erkennen.

Zu suchen war demnach nach einem aromatischen Ringsystem C_9O_2 , das die sechs bekannten Substituenten (2 Hydroxy-, 3 Methoxy-Gruppen, 1 Phenylrest) trägt. Im Ring A tetrasubstituierte Flavonole würden dieser Forderung entsprechen oder die mit ihnen isomeren Aroylcumaranone (II). Da es sich aber aus einer Reihe von Gründen heraus bei dem Naturstoff keinesfalls um ein Flavonol (I) handeln kann, da zudem ein Benzoylrest nachgewiesen worden war (siehe oben), so wurde das Vorliegen der Grundstruktur (II) als wahrscheinlich angenommen. Ring A muß dabei die 3 Methoxy- und die 1 Hydroxygruppe tragen, über deren Verteilung aber vorerst keine gesicherten Angaben möglich sind (III). Methylierung der freien Hydroxygruppe der Verbindung (III) führt zu 2-Benzoyl-4,5,6,7-tetramethoxycumaran-3-on, dessen Struktur durch Synthese bewiesen werden konnte, worüber wir an anderer Stelle ausführlich berichten werden.



(III) 3 R = CH_3 ; 1 R = H

Wir danken Herrn Dr. Ing. W. Neudert von den Forschungslaboratorien der Fa. Schering AG für die Aufnahme der zahlreichen IR, NMR und Massen-Spektren. Wir danken ferner der Fa. Schering AG Berlin für die Gewährung eines Forschungsstipendiums an einen von uns (R. Sch.).

Literatur

- (1) J.E. Gowan, E.M. Philbin u. T.S. Wheeler, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 27,
185 (1956).
- (2) J. Vrkoč, V. Herout u. F. Šorm, Coll. Czechoslov. Chem. Comm.
24, 3938 (1959).
- (3) R. Hänsel, D. Heise, H. Rimpler u. G. Pinkewitz, Arch.
Pharmaz. 296, 468 (1963).