

ZUR FRAGE DES "HELICHRYSUM-AURONOLS":

EINE BERICHTIGUNG

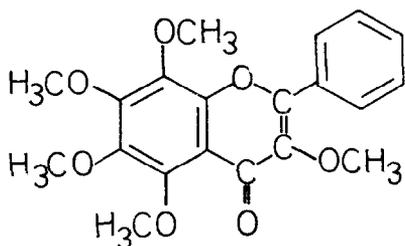
R. Hänsel, H. Rimpler, R. Schwarz \*)

Institut für Pharmakognosie an der Freien Universität Berlin

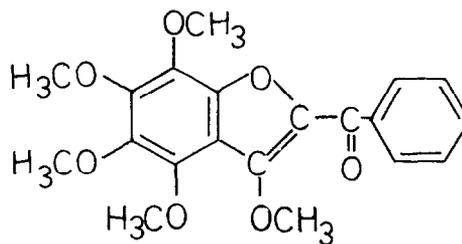
Berlin-Dahlem

(Received 25 November 1966)

Wir haben vor kurzem Angaben zur Konstitution eines aus *Helichrysum arenarium* (L.) DC isolierbaren Phenols B (Summenformel  $C_{18}H_{16}O_7$ ), Fp. 151-152°; Monomethylderivat ( $B_1$ ) Fp. 98-100°; Dimethylderivat ( $B_2$ ) Fp. 86-88° gemacht (1). Von zwei aufgrund analytischer Daten für das  $B_2$  zur Auswahl stehenden Formelvorschlägen:



I



II

entschieden wir uns nach Vergleich von  $B_2$  mit einer nach dem von GEISSMAN (2) angegebenen Verfahren synthetisierten Substanz, die wir damals als das gesuchte Auronol ansehen mußten, für die Formel II.

\*) Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation: R. Schwarz, F.U. Berlin (in Vorbereitung).

Eine weitere Untersuchung des analytischen Verhaltens von Auronolen ergab nunmehr, daß die Kupfer(II)-Komplexe der Flavonole und der korrespondierenden Auronole sich voneinander unterscheiden: Flavonole ergeben braunrote, Auronole dagegen grüngelbe Fällungen beim Schütteln einer aetherischen Lösung mit wässriger Kupfer(II)-acetat-Lösung. Die Kupfer(II)-Komplexe der Helichrysum-Substanzen B und B<sub>1</sub> sind braunrot gefärbt und sprechen somit deutlich für das Vorliegen eines Flavonols. Wir haben daraufhin nach der Methode von V.D.N. SASTRI und T.H. SESHADRI (3) das 3,5,6,7,8-Pentamethoxyflavon (I) durch ALLAN-ROBINSON-Kondensation von 2,5-Dihydroxy-4-benzyloxy-3,6-dimethoxy-acetophenon mit Benzoesäureanhydrid, anschließende Entalkylierung und darauf folgende Methylierung synthetisiert. Die synthetische Verbindung (I) zeigte in allen geprüften Eigenschaften (s. Tab.1) Übereinstimmung mit dem aus der Helichrysum-Substanz B gewonnenen Derivat B<sub>2</sub>. Damit ist eindeutig bewiesen, daß die Verbindung B ein Trimethylaether des 3,5,6,7,8-Pentahydroxyflavons ist.

TABELLE 1

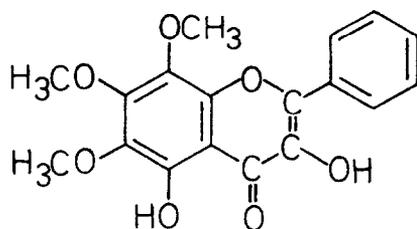
Vergleich der Substanz B<sub>2</sub> (B-Dimethylaether) mit synthetisiertem 3,5,6,7,8-Pentamethoxyflavon

	B <sub>2</sub> (natürlich)	3,5,6,7,8-Pentamethoxyflavon (synthetisch)
Schmelzpunkt	86 - 88°C	85 - 87°C
Mischschmelzpunkt	85 - 87°C	
Elementaranalyse		
a) gefunden	C 64,45%    H 5,83%	C 65,21%    H 5,53%
b) berechnet	C 64,51%    H 5,41%	C 64,51%    H 5,41%
UV-Spektrum (in Äthanol) λ <sub>max</sub> [nm] (log ε)	270 (4,51); 310 (4,26)	270 (4,51); 310 (4,26)
IR-Spektrum (in KBr) ν <sub>max</sub> [cm <sup>-1</sup> ] (s=starke, m=mittelstarke, w=schwache Bande)	3030m, 2950m, 2850m, 1645s, 1620s, 1600s, 1570m, 1495m, 1485s, 1465s, 1445s, 1425m, 1410s, 1370s, 1320m, 1305m, 1290s, 1275s, 1228s, 1205s, 1173s, 1136m, 1132s, 1112m, 1100m, 1082s, 1070m, 1052s, 1038m, 1008s, 985s, 975s, 950w, 915w, 908m, 893m, 815w, 776m, 767s, 755m, 723w, 687s	3030m, 2950m, 2850m, 1645s, 1620s, 1600s, 1570m, 1495m, 1485s, 1465s, 1445s, 1425m, 1410s, 1370s, 1320m, 1305m, 1290s, 1275s, 1228s, 1205s, 1173s, 1136m, 1132s, 1112m, 1100m, 1082s, 1070m, 1052s, 1038m, 1008s, 985s, 975s, 950w, 915w, 908m, 893m, 815w, 776m, 767s, 755m, 723w, 687s

Die Stellung der freien Hydroxygruppen ergibt sich aus folgenden Überlegungen: 1. Das Dihydroxyderivat B läßt sich nur unter sehr drastischen Bedingungen (Schmelzen mit KOH) alkalisch hydrolysieren; das Dimethylderivat B<sub>2</sub> kann dagegen bereits durch zweistündiges Kochen mit 20 proz. aethanolischer KOH vollständig in Benzoesäure und das entsprechende Acetophenon gespalten werden. Dieses Verhalten bei der Alkalisplaltung spricht dafür, daß sich eine der freien Hydroxygruppen in Stellung 3 befindet(4). 2. Verbindung B liefert bei der partiellen Methylierung mit Diazomethan das Monohydroxyderivat B<sub>1</sub>, das nach Aussagen des NMR-Spektrums (Singulett bei  $\delta = 13,43$  ppm) und des IR-Spektrums ( $\tilde{\nu}_{C=O}$ :  $1645 \text{ cm}^{-1}$ ) eine stark chelatisierte OH-Gruppe enthält. Dies spricht für das Vorliegen einer zweiten freien OH-Gruppe am C-5.

Ein weiteres Argument für die 3,5-Dihydroxy-Gruppierung liefert das Verhalten der Zirkonkomplexe (5): der gelb gefärbte Komplex aus B<sub>1</sub> und ZrOCl<sub>2</sub> wird durch den Zusatz von Zitronensäure zerstört (Nachweis der freien 5-Hydroxygruppe eines Flavons), während die rötlichgelbe Farbe des Komplexes aus B und ZrOCl<sub>2</sub> auch in Gegenwart von Zitronensäure bestehen bleibt (Nachweis der freien 3-Hydroxygruppe eines Flavons).

Die angeführten Ergebnisse beweisen nunmehr eindeutig, daß es sich bei der von J. VRKOČ, V. HEROUT und F. ŠORM (6) erstmals aus *Helichrysum arenarium* (L.) DC isolierten Substanz (B) um das 3,5-Dihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavon (III) handelt.



III

#### Literatur

1. R. Hänsel, H. Rimpler u. R. Schwarz: Tetrahedron Letters 1965,  
1545-1548
2. T. A. Geissman: J. Amer. Chem. Soc. 77, 1932 (1955)
3. V.D.N. Sastri u. T. R. Seshadri: Proc. Indian Acad. Sci. 24 A,  
238 (1948)
4. Herzig, zit. n. K. Venkataraman in T. A. Geissman: The Chemistry  
of Flavonoid Compounds, Pergamon Press, Oxford 1962  
(p. 70ff.)
5. Hörhammer, L. u. Hänsel, R.: Arch. Pharm. 286, 425; 447 (1953);  
ibid. 288, 315 (1955)
6. J. Vrkoč, V. Herout u. F. Šorm: Collect. czechoslov. chem. Commun.  
24, 3938-3953