

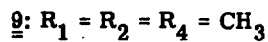
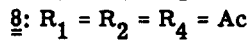
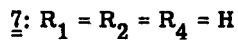
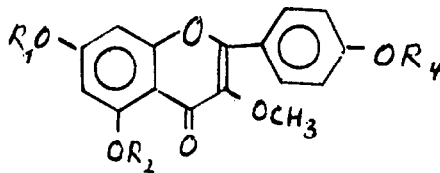
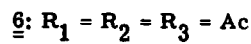
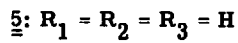
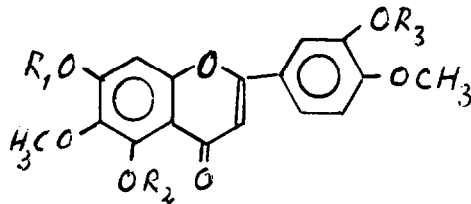
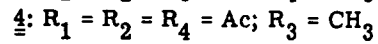
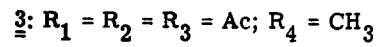
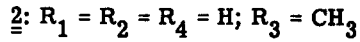
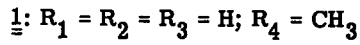
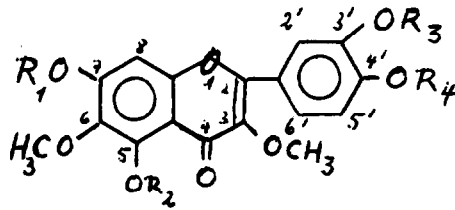
ÜBER FLAVONE AUS CENTAUREA-ARTEN

F. Bohlmann und C. Zdero

Organisch-Chemisches Institut der Technischen
Universität Berlin

(Received 24 May 1967)

Bei Untersuchungen von Centaurea-Arten auf ihre Acetylenverbindungen haben wir auch die dort sehr häufig vorkommenden Flavone isoliert. Die meisten untersuchten Arten (20) enthalten Centaureidin (1) und Jaceidin (2), die bisher nur als Glucoside isoliert worden sind¹⁾. In der Regel kommt 1 in den Wurzeln und 2 in den oberirdischen Teilen vor. Nur aus den oberirdischen Teilen von *C. nigrescens* Willd. und *C. phrygia* L. subsp. *pseudophrygia* haben wir ein weiteres Flavon isoliert, dessen UV-Spektrum deutlich von denen von 1 und 2 abweicht [$\lambda_{\max} = 342, 273 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 20600, 16300$) in Methanol]. Mit Alkoholat-Zusatz verschiebt sich das längerwellige Maximum auf $382 \text{ m}\mu$, während das kürzerwellige intensiver wird. Dieses Verhalten spricht für ein Flavon mit freier 7-OH-Gruppe und für das Fehlen einer freien 4'-OH-Gruppe. Mit Aluminiumchlorid beobachtet man eine Verschiebung auf $370 \text{ m}\mu$, was auf eine freie 3- oder 5-OH-Gruppe hindeutet. Das Massenspektrum ergibt die Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (Molgew.: ber. 330.0740, gef. 330.0739), so dass ein Dimethoxy-trihydroxy-flavon vorliegen muss. Mit dem NMR-Spektrum des neuen Flavons und dem seines Triacetats sind nur die Strukturen 5 bzw. 6 vereinbar (s. Tabelle):



Das Flavon 7²⁾ haben wir nur aus Arten der Gattung *Serratula*, die mit der Gattung *Centaurea* nahe verwandt ist, isoliert. Die in der Tabelle zusammengestellten NMR-Signale lassen erkennen, dass das Spektrum eines Flavons zusammen mit dem des entsprechenden Acetats relativ klare Rückschlüsse auf die Struktur zulässt:

T a b e l l e

NMR-Signale der Flavone 1 - 9³⁾

	H ₃	H ₆	H ₈	H ₂ '	H ₃ '	H ₅ '	H ₆ '	
<u>1</u>	—	—	d 3.43	d 2.36	—	d 2.91	dd 2.33	+))
<u>2</u>	—	—	s 3.44	d 2.24	—	d 3.02	dd 2.36	+))
<u>3</u>	—	—	s 2.78	d 2.22	—	d 2.95	dd 2.01	++))
<u>4</u>	—	—	s 2.78	d 2.31	—	d 2.86	dd 2.36	++))
<u>5</u>	s 3.42	—	s 3.27	d 2.59	—	d 2.92	dd 2.48	+++)
<u>6</u>	s 3.48	—	s 2.72	d 2.48	—	d 2.92	dd 2.30	++))
<u>7</u>	—	d 3.77	d 3.55	d 2.03	d 3.02	d 3.02	d 2.03	+++)
<u>8</u>	—	d 3.19	d 2.72	d 1.93	d 2.77	d 2.77	d 1.93	++))
<u>9</u>	—	d 3.67	d 3.58	d 1.93	d 3.00	d 3.00	d 1.93	++))

+) in (CD₃)₂Co++) in CDCl₃+++ in (CD₃)₂SO

Bemerkenswert ist der Einfluss der 3-Methoxygruppe. Während das Signal des Protons am C₈ zu höheren Feldern verschoben wird, beobachtet man den umgekehrten Effekt bei den Signalen der Protonen am C₂' und C₆'.

Desmethoxy-centaureidin (7): Gelbe Kristalle aus Äther, Schmp. 269 - 272⁰ (Zers.).

IR: 3430 (breit); 1670, 1630, 1600, 1530, 1514, 1488, 1459, 1390, 1292, 1200, 1153, 1030/cm.

NMR: $-\text{OCH}_3$ s 6.14 τ (3); s 6.26 τ (3); H_8 s 3.42 τ (1); H_3 s 3.27 τ (1); H_5 , d 2.92 τ (1) ($J = 9$ Hz); H_2 , d 2.59 τ (1) ($J = 2$ Hz); H_6 , dd 2.48 τ (1) ($J = 9$ und 2 Hz).

Massenspektrum: M^+ m/e 330.0740 (100 %); m/e 315 (80 %) $-\text{CH}_3$; m/e 312 (60 %) $-\text{H}_2\text{O}$; m/e 287 (60 %) 315 $-\text{CO}$; m/e 167 (25 %); m/e 149 (35 %); m/e 139 (30 %); m/e 122 (25 %).

Desmethoxy-centaureidin-triacetat (8): Farblose Kristalle aus Äther/
Petroläther, Schmp. 189 - 190°, $\lambda_{\text{max}} = 319, 261 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 35400, 15800$).
NMR: OCOCH_3 s 7.63 τ (3), s 7.60 τ (3), s 7.50 τ (3); $-\text{OCH}_3$ s 6.13 τ (3), s 6.08 τ (3), H_3 s 3.48 τ (1), H_5 , d 2.92 (1) ($J = 9$ Hz), H_2 , d 2.48 τ (1) ($J = 2$ Hz), H_6 , dd 2.30 τ (1) ($J = 9$ und 2 Hz).

Literatur

- 1) L. Farkas, L. Hörhammer, H. Wagner, H. Rösler und R. Gurniak, Chem. Ber. 97, 610 (1964).
- 2) J. B. Harborne und E. Hall, Phytochemistry 3, 453 (1964).
- 3) Aufgenommen im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard;

$$J_{\text{H}_6 - \text{H}_8} = J_{\text{H}_2, - \text{H}_6} \approx 2; J_{\text{H}_5, - \text{H}_6} \approx 8.5 \text{ Hz.}$$