

FLAVONE AUS DEM BLATT VON ROSMARINUS OFFICINALIS L.

C.H.Brieskorn und H.Michel

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Universität Würzburg

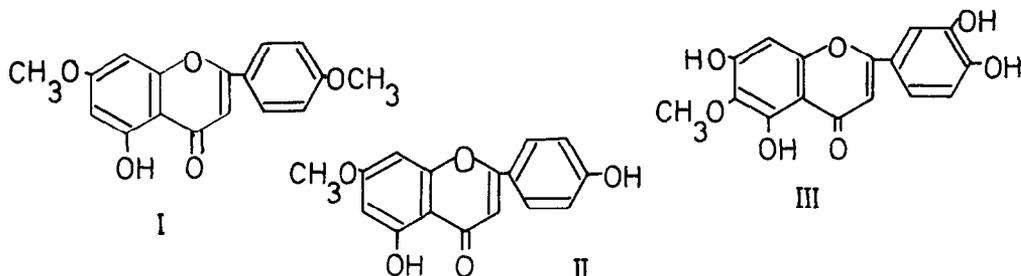
(Received in Germany 26 April 1968; received in UK for publication 2 May 1968)

Vor kurzem haben Brieskorn und Dömling (1) 5-Hydroxy-7,4'-dimethoxyflavon (I) aus dem Petrolätherextrakt des Blattes von Rosmarinus officinalis L. isoliert. Beim weiteren Auftrennen des Flavonoidgemisches gelang es, aus dem Ätherextrakt und aus dem Methanolextrakt des Blattes noch zwei Flavone kristallin zu erhalten. Das Flavon aus dem Ätherextrakt liegt als Aglycon vor. Durch Vergleich mit authentischem Material ist es als Genkwanin (II) identifiziert worden. Methylierung mit Diazomethan ergibt ein mit (I) übereinstimmendes Produkt. Das aus dem Methanolextrakt isolierte Flavon befindet sich in glucosidischer Bindung. Das Aglucon (III) zeigt im U.V.-Spektrum Maxima bei 348,273 und 256 nm. Zusatz von Aluminiumchlorid zur äthanolischen Lösung des Aglucons bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Maxima, was auf eine freie 5-Hydroxygruppe schließen läßt. Für das Vorliegen einer freien 4'-Hydroxygruppe spricht die auf Zusatz von Natriumäthylat-starke bathochrome Verschiebung des langwelligen Maximums von 348 auf 403 nm (2).

U.V.-Maxima von Glucosid und Aglucon (λ max (nm))
+) Inflektion

	Äthanol			AlCl ₃			Na-Äthylat	
	I	IIa	IIb	I	IIa	IIb	I	II
Glucosid:	342	274	257	357	296 ⁺	283	404	271
Aglucon :	348	273	256	365	296 ⁺	284	403	276

Das Massenspektrum des Aglucons zeigt ein Molgewicht von 316 an, woraus sich die Summenformel $C_{16}H_{12}O_7$ ableiten lässt. Dieser Summenformel ordnen wir in Verbindung mit dem NMR-Spektrum die Struktur eines 6-Methoxyluteolins zu. Als Zuckerkomponente liegt eine Molekel Glucose vor. Aus dem Hydrolysat ist sie nach dem von Kagan und Mabry angegebenen Verfahren (3) nachgewiesen worden. Die Glucose ist wahrscheinlich in 7-Stellung gebunden.



6-Methoxyluteolinglucosid: Hellgelbe Nadeln (Äthanol), Fp 252-56° (Zers.)
 6-Methoxyluteolin(III): Gelbe Kristallnadeln (Äthanol), Fp 258-62° (Zers.)
 I.R.: 3390 (breit), 1655, 1600, 1570, 1490, 1455, 1370, 1270, 1152, 830, 803, 780 cm^{-1} .

NMR: (δ -Werte) $-OCH_3$ s 3,73 ppm (3); H_3 s 6,53 ppm (1); H_8 s 6,62 ppm (1); H_5 , d 6,87 ppm (1) ($J = 9$ Hz); H_2 , d 7,34 ppm (1) ($J = 2$ Hz); H_6 , dd 7,40 ppm (1) ($J=9$ und 2 Hz);

Massenspektrum (6): M^+ m/e 316 (100%); 301 (65%) $-CH_3$; m/e 298 (45%) $-H_2O$
 m/e 273 (40%) 301 $-CO$; m/e 167 (15%); m/e 153 (10%); m/e 139 (20%);
 m/e 135 (20%);

Die Fragmentierung des 6-Methoxyluteolins scheint im Bezug auf den A-Ring anders zu verlaufen als bei Flavonen, die keine 6-Methoxygruppe tragen, wie z.B. das 5,7,4'-Trihydroxyflavon (Apigenin) (4). Mit dieser Feststellung, die auch bei anderen 6-Methoxyflavonen beobachtet werden kann (5), beschäftigen wir uns zur Zeit noch näher.

Literatur

- 1) C.H.Brieskorn und H.J.Dömling, Arch. Pharmaz. **300**, 1042 (1967)
- 2) T.A.Geissman, The Chemistry of Flavonoid Compounds, S. 107, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris (1962)
- 3) J. Kagan und T.J.Mabry, Anal. Chem. **37**, 288 (1965)
- 4) R.I.Reed und J.M.Wilson, J. Chem. Soc. 5949 (1963)
- 5) F.Bohlmann und C.Zdero, Tetrahedron Letters **33**, 3239 (1967)
- 6) Herrn Professor Dr. Spiteller, Göttingen, danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.