

FLAVONOIDE AUS FRUCTUS CARDUI MARIAE

I. Böhrrer ⁺)

Pharmazeutisch-Wissenschaftliche Laboratorien der Kali-Chemie Aktiengesellschaft
Hannover (Direktor: Dr. S. Funke)

(Received in Germany 5 November 1968; received in UK for publication 14 November 1968)

Fructus Cardui mariae, die reifen Früchte von Silybum marianum Gaertner, enthalten nach Bauereis (1) Flavonkörper in beträchtlichen Mengen. Herzog und Hagedorn (2) wiesen darauf hin, daß mindestens vier derartige Verbindungen in der Droge enthalten sind. R. Neu (3) isolierte durch Säulenchromatographie an Perlonpulver 4 "Flavon-Derivate", von denen eines kristallisiert und als Dihydroflavonol bestimmt wurde.

Es konnten nun 5 Flavonoide isoliert und säulenchromatographisch über Polyamid, acetyliertes Polyamid und Kieselgel getrennt werden.

Die Verbindungen I, II und V kristallisierten aus Methanol, IV aus Aceton/Wasser, III fiel aus Aether/Petrolaether als weißes amorphes Pulver aus.

I erwies sich als identisch mit Silybin (4) (Silybum Substanz E₆ (5) (6); CM₁ (7)), dessen Struktur inzwischen von Hänsel und Felter (8) weitgehend gesichert wurde. Das mit dem Lignanbaustein Coniferylalkohol verknüpfte Flavanonol wurde als Flavonolignan bezeichnet.

II ist bereits von Mösclin (CM 2) (7) beschrieben worden. Mösclin charakterisierte die Verb. als 5,7,4'-trihydroxy-3',5'-dimethoxyflavanon. Zunächst wurde angenommen, daß II auch mit der von Janiak und Hänsel isolierten Verb. E₅ (5) (6) identisch sei. Die IR-Spektren stimmen jedoch nicht ganz überein.

⁺) Teil einer in Vorbereitung befindlichen Dissertation am Botanischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover (Direktor: Prof. Dr. E. Perner)

Aufgrund verschiedener Farbreaktionen können III, IV und V ebenso wie I der Gruppe der Flavanone zugeordnet werden. Bei II dagegen scheint ein Flavanongerüst mit einer potentiellen Aether- oder Estergruppe an C₃ zugrunde zu liegen. Die Verbindungen schmelzen unter Zersetzung in folgenden Bereichen: (Kofler, unkorrigiert): I = 167 - 170 ° C; II = 173 - 175 ° C; III = 151 - 155 ° C; IV = 206 - 210 ° C; V = 200 - 206 ° C.

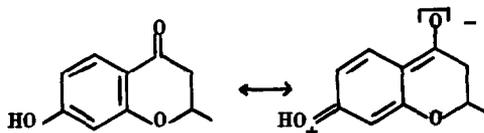
Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung erbrachte für I einen Wert von 505, für II 506, für III 512.

Daraus und aus den Elementaranalysen ergeben sich die Summenformeln für

I C₂₅H₂₄O₁₁ ; II C₂₅H₂₄O₁₁ (C₂₆H₂₂O₁₁) ; III C₂₆H₂₂O₁₁.

Alle fünf Verbindungen zeigen die für Flavanone typischen UV-Spektren. Auffällig ist ihre hohe Endabsorption. Die Verschiebung der Maxima bei Aluminiumchloridzusatz weist auf eine freie Hydroxylgruppe an C₅, die Reduktion der Intensität der Bande bei 290 nm unter Erhöhung der Bande bei 330 nm bei Natriumacetatzusatz auf eine freie Hydroxylgruppe an C₇ hin.

Begünstigung der chinoiden Form:



Die Hauptmaxima der UV-Spektren werden in der Tabelle angegeben:

Flavonoid	in aethanol. Lösung	in mit AlCl ₃ gesätt. Lsg.	in mit Na-Acetat gesättigter Lsg.	in 0,002 M aethanol. NaOH
I	288; 326 i	314; 380	330	330
II	289,5; 328	314; 379	330,5	330
III	289,5; 330 i	314; 375	330,5	330
IV	290,5; 330 i	314; 382,5	330,5	327,5
V	292; 330 i	314; 381	330	330

i = Schulter

Die IR-Spektren (Fig. 1 - 5) zeigen Carbonylbanden in dem für 5,7-Dihydroxy- und 3,5,7-Trihydroxyflavanone zu erwartenden Bereich (9). Damit in Einklang stehen die ν - OH Banden bei 3380 - 3450 cm^{-1} und die ν - C = C Banden im Bereich von 1507 - 1615 cm^{-1} . Zusätzlich zeigt II starke Banden bei 1752, 1262 und 1137 cm^{-1} (Ester oder Lacton).

Literatur:

- 1) Bauereis vgl. H. Schindler, *Arzneimittelforschung* 2 (1952) 295
- 2) M. Herzog, P. Hagedorn, *Deutsche Apoth.-Zeitg.*, 94 (1954) 1175
- 3) R. Neu, *Arch. pharm.* 293 /65 (1960) 169
- 4) H. Wagner, L. Hörhammer, R. Münster, *Naturwissensch.* 52 (1965) 305
- 5) B. Janiak, R. Hänsel, *Planta Med.* 8 (1960) 71
- 6) B. Janiak, *Diss.* Berlin 1960
- 7) G. Mösclin, *Diss.* Karlsruhe 1959
- 8) A. Pelter, R. Hänsel, *Tetrahedron Letters* 25 (1968) 2911
- 9) L.H. Briggs, L.D. Colebrook, *Spectrochim. Act.* 18 (1962) 939-957

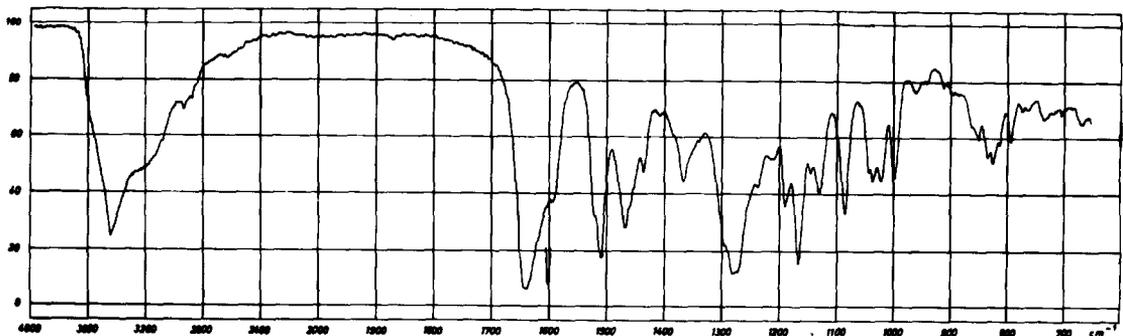


Fig. 1 - IR-Spektrum von I in KBr 1/300

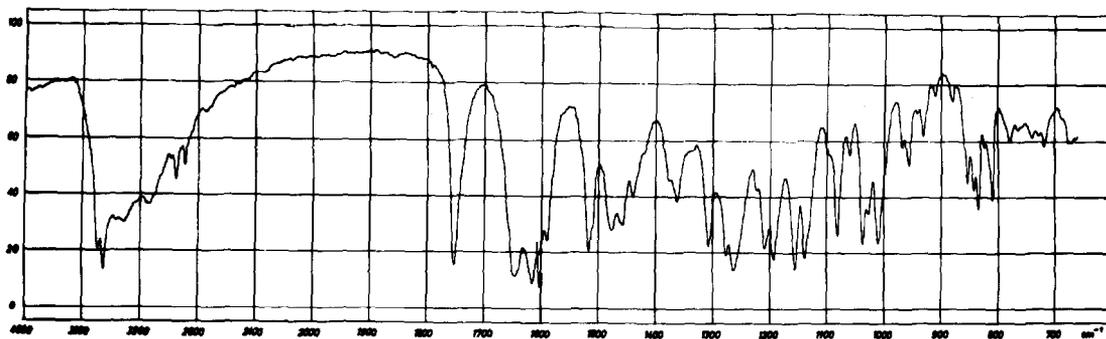


Fig. 2 - IR-Spektrum von II in KBr 1/300

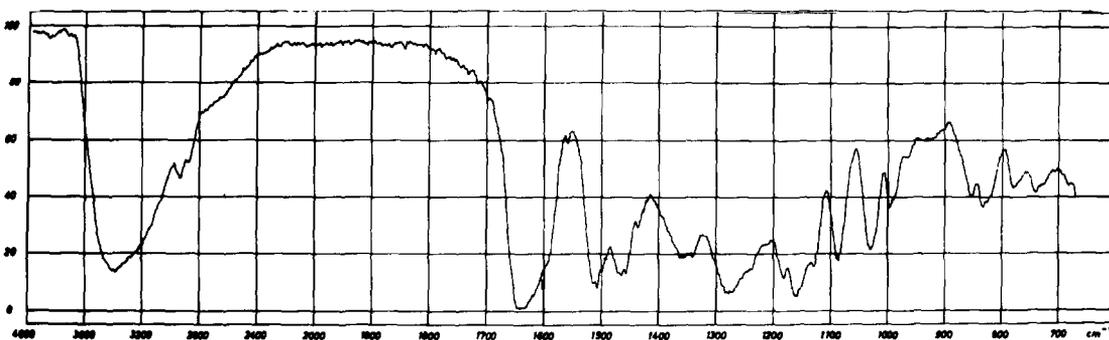


Fig. 3 - IR-Spektrum von III in KBr 1/300

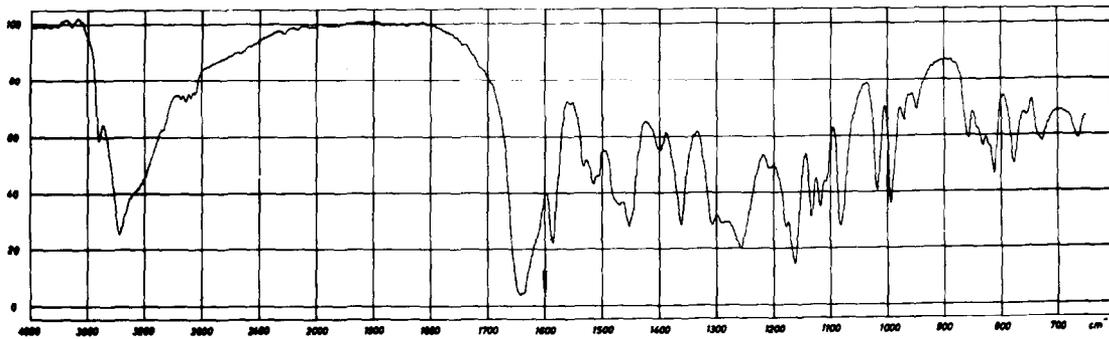


Fig. 4 - IR-Spektrum von IV in KBr 1/300

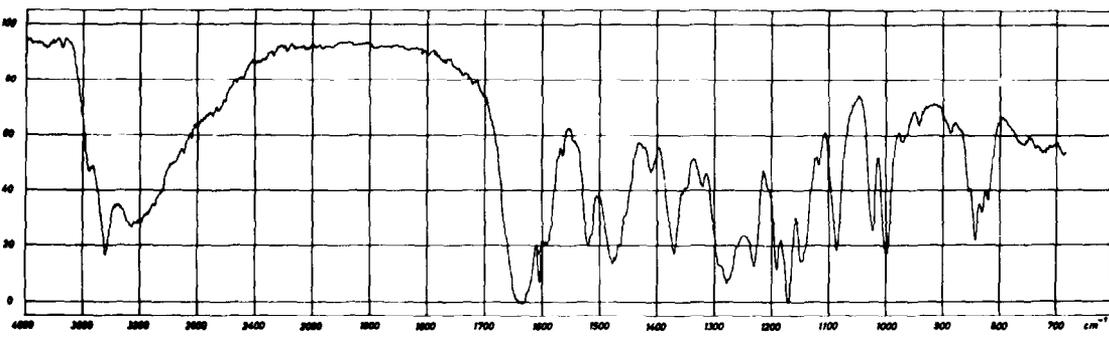


Fig. 5 - IR-Spektrum von V in KBr 1/300