

IM B-RING UNSUBSTITUIERTE FLAVONE AUS GNAPHALIUM OBTUSIFOLIUM

Rudolf Hänsel und Dieter Ohlendorf

Institut für Pharmakognosie der Freien Universität, Berlin.

(Received in Germany 16 December 1968; received in UK for publication 24 December 1968)

Wir fanden früher¹⁾, daß im Verwandtschaftskreis Helichrysum-Gnaphalium Flavonoide vorkommen, die vom üblichen Substitutionsmuster dadurch abweichen, daß Ring A weitgehend mit Hydroxy- bzw. Methoxygruppen besetzt ist, während der B-Ring unsubstituiert ist. Flavonoide dieses Bautyps - Ring A stark oxydiert und Ring B reduziert - verhalten sich in einigen analytischen Eigenschaften unerwartet (Shinodatest negativ, UV-Spektren), weshalb sie im breiten Screening leicht der Beobachtung entgehen können. Wir haben nunmehr zwei weitere Vertreter dieses bisher seltenen Substitutionstyps in den oberirdischen Teilen von Gnaphalium obtusifolium aufgefunden.

Verbindung I: $C_{17}H_{14}O_6$, Fp.: 174-175°; UV: $\lambda_{\max}^{\text{Äthanol}}$ nm (ϵ) = 245 (18800), 283 (41010) und 363 (9750); keine Verschiebung mit Natriumacetat. IR (in KBr): 690, 775 (monosubst. Aromat), 1650 (C=O) und 3290 (OH) cm^{-1} .

NMR: (60 Mhz, $CDCl_3$) δ 3,9 s (3H; arom. OCH_3), δ 4,0 s (3H : arom. OCH_3), δ 6,4 s (1H), δ 7,5 m und 8,2 m (A_2B_3 System), δ 12,4 s (1H : OH am C_5).

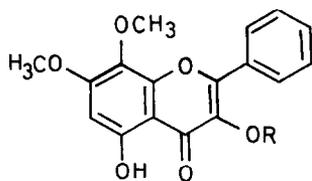
Massenspektrum (charakteristische Peaks): m/e = 314 (Molekülion), 105 (Benzoyliumion) und 77 (Phenylion).

Verbindung II: $C_{18}H_{16}O_6$, Fp.: 176-178°. UV: $\lambda_{\max}^{\text{Methanol}}$ nm (ϵ) = 273 (24240) und 358 (6132). IR (in KBr): 680, 775 (monosub. Aromat), 1660 (C=O) und 3450 (OH) cm^{-1} . NMR: δ 3,9 s (3H), δ 4,0 s (6H), δ 6,4 s (1H), δ 7,5 m und 8,2 m (A_2B_3 System), δ 12,4 s (1H). Massenspektrum (charakteristische Peaks): m/e = 328, 105 und 77.

Alle neu beschriebenen Substanzen gaben zufriedenstellende C, H-Werte.

Die Verbindung I, für die wir die Bezeichnung Gnaphaliin vorschlagen, enthält zwei Methoxygruppen im Molekül; sie bildet ein Diacetat (135-138°) und sie läßt sich mit Diazomethan methylieren zu einer Monomethylverbindung (= I-Monomethyläther), die ein Monoacetat (155-158°) bildet und mit Eisenchlorid positiv (Grünfärbung) reagiert. I-Monomethyläther läßt sich wie ein Flavonol-3-methyläther, zum Unterschied von I, unter milden Bedingungen (10%-ige äthanolische KOH, 2 Std. N_2 -Strom) zu 2,6-Dihydroxy- ω -3,4-trimethoxy-acetophenon und Benzoesäure (Nachweis durch DC unter Co-Chromatographie authentischer Substanzen) abbauen.

Demnach handelt es sich bei I entweder um 5-Hydroxy-7,8-dimethoxy-



I; R=H (Gnaphaliin)
 II; R=CH₃

flavonol oder um das isomere 5-Hydroxy-6,7-dimethoxyflavonol. Beide Substitutionstypen wurden bisher in Kompositen gefunden^{2),3),4)}. Es handelt sich bei I um einen Vertreter des 5,7,8-Substitutionstyps: Beim Vergleich des C-5-OH-Derivates mit dem entsprechenden C-5-OCOCH₃-Derivat verschiebt sich sowohl bei I als auch bei I-Monomethyläther im NMR-Spektrum das Singulett δ 6,4 um 0,28 ppm nach tieferem Feld^{5),6)}; sodann läßt sich I mit 65%-iger HNO₃ in ein p-Chinon⁷⁾ überführen (Massenspektrum: Molekülion m/e 312).

Neben I (0,1 %) kommt in geringen Mengen (0,01 %) auch die Verbindung II in der Pflanze vor, wie sich durch Vergleich des aus I durch Methylierung erhaltenen I-Monomethyläthers mit der aus der Pflanze isolierten Substanz II ergibt: UV-, IR-, NMR-Spektren sind identisch; die Eutektika von II mit Phenacetin (129°) und mit Benzanilid (147°) sowie die Eutektika von I-Monomethyläther mit Phenacetin (129°) und mit Benzanilid (146°) stimmen überein.

Literatur

- 1) R. Hänsel, H. Rimpler und R. Schwarz, Tetrahedron Letters, 8, 735 (1967).
- 2) R. Hegenauer, Chemotaxonomie der Pflanzen (Bd. III), Basel-Stuttgart, 1964.
- 3) T.A. Geissman, R. Mukherjee und K.Y. Sim, Phytochem., 6, 1575 (1967).
- 4) C. Mentzer, Actualites de Phytochimie Fondamentale (Bd. I, II und III), Paris (1964, 1966, 1968).
- 5) S. Favid, Tetrahedron, 24, 2421 (1968).
- 6) J. Massicot, J.P. Marthe und Mme. S. Heitz, Bull. Soc. Chim. France, 1963, 2712.
- 7) L. Farkas, A. Gottsegen und M. Nogradi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 55, 311 (1968).