

6-METHOXYGENKWANIN - EIN WEITERES FLAVON AUS LABIATEN.

C. H. Brieskorn und W. Biechele

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Universität Würzburg

(Received in Germany 16 May 1969; received in UK for publication 2 June 1969)

Aus der Labiate *Teucrium polium* erhielt Pfeuffer gelegentlich der Isolierung des Bitterstoffes Pikropolin (1) ein Flavon. Zusammen mit dem Bitterstoff ist es in der Chloroformausschüttelung des Aceton-Extraktes der Droge enthalten. Beim Chromatographieren des Chloroformextraktes über Kieselgel, wie es zum Gewinnen des Pikropolins geschieht, erscheint das Flavon in der Fraktion, die mit Chloroform/Methanol 85:15 eluiert wird. Die Abtrennung von Begleitstoffen erfolgt an einer Polyamidsäule (Polyamid 0,15 mm Korngröße, von Monomeren befreit). 50 proz. Methanol ist das günstigste Elutionsmittel. Das Flavon besteht aus gelben Kristallen (Fp. 255 - 57°). Die Reaktion mit FeCl₃ auf freie phenolische Gruppen ist positiv. Mg/HCl liefert eine orange Farbe.

Das Fehlen der glykosidischen Bande bei 1100 cm⁻¹ im IR-Spektrum weist auf das Vorliegen des Aglykons hin.

Die CO-Valenzschwingung der Carbonylgruppe am C₄ liegt bei 1660 cm⁻¹. Diese um 10 cm⁻¹ erhöhte Wellenzahl im Vergleich zu einem an C₅ unsubstituierten Flavon spricht für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe an

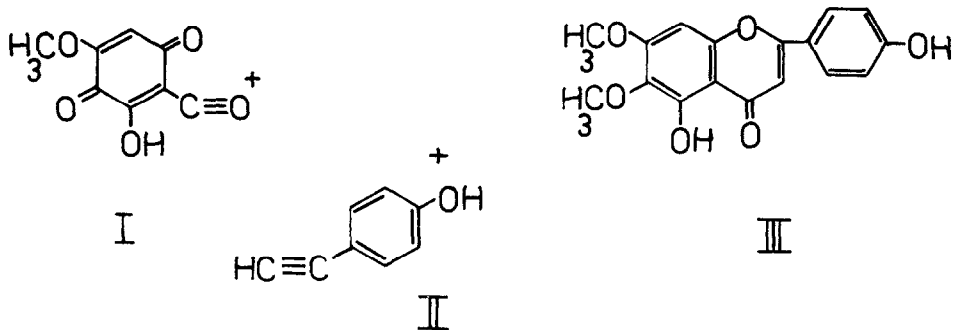
diesem Kohlenstoffatom. Die für Flavone charakteristischen Banden im UV-Spektrum bei 337 nm (Bande I) und 276 nm (Bande II) erfahren durch Zusatz von Aluminiumchlorid zur äthanolischen Lösung eine bathochrome Verschiebung. Die Banden spalten dabei in für 5-Hydroxyflavone typischer Weise nochmals in zwei Banden auf (Ia, Ib, IIa, IIb). Wird die äthanolische Lösung des Flavons mit Natriumäthylat versetzt, so erfährt Bande I neben einem Anstieg der Intensität eine bathochrome Verschiebung um 53 nm. Bande II bleibt unverändert, jedoch nimmt ihre Intensität ab. Dieses Verhalten weist auf eine freie phenolische Gruppe am C-4' des Seitenphenyls hin. Natriumacetat bewirkt keine Verschiebung der UV-Banden. Folglich muß das C-7 Hydroxyl substituiert sein.

Tabelle I

Verschiebung der UV-Banden auf Zugabe von AlCl_3 und Na-äthylat.

	Äthanol		AlCl_3				Na-äthylat	
	I	II	Ia	Ib	IIa	IIb	I	II
max	337	276	365	355	300	290	390	276

Das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht beträgt 314, entsprechend der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Im Massenspektrum (2) treten die für 6-Methoxyflavone charakteristischen Fragmente I (m/e 181) und II (m/e 119) auf (3). Mit der angenommenen Formel III eines



6-Methoxygenkwanin steht das NMR-Spektrum im Einklang (4).

NMR: 100 MHz (δ Werte)

3,84 s (C_6-OCH_3); 3,92 s (C_7-OCH_3); 6,82 s (C_3-H); 6,90 s (C_8-H);
6,94 d ($J=9$, $C_3,-H$ + $C_5,-H$); 7,95 d ($J=9$, $C_2,-H$ + $C_6,-H$).

Den endgültigen Beweis liefert die Methylierung der freien phenolischen Gruppe an 4', wobei Salvigenin (5-Hydroxy,4'.6.7.trimethoxyflavon) entsteht. Salvigenin isolierten wir zum Vergleich aus *Salvia triloba* (5), fanden es jedoch nicht im Blatt einer genetisch einheitlichen *Salvia* off. Bei dieser Gelegenheit isolierten wir aus letzterer Droge 6-Methoxy-luteolin, über dessen Vorkommen in *Rosmarin* off. wir bereits berichteten (3).

Literatur:

- 1) C. H. Brieskorn und Th. Pfeuffer, Chem. Ber. 100, 2010 (1967)
- 2) Wir danken Herrn Professor Dr. Spitteler, Organisch-Chemisches Institut, Göttingen, für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums
- 3) C. H. Brieskorn und H. Michel, Tetrahedron letters, 3447 (1968)
- 4) Wir danken Herrn Dr. H. Lackner, Organisch-Chemisches Institut, Göttingen, für die Aufnahme und Diskussion des 100 MHz Spektrums
- 5) A. Ulubelen, S. Öztürk und S. İşildatici, J. Pharm. Sci., 1037 (1968).