

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE GLYKOSIDE VON CENTAUREA JACEA L. III¹⁾
ISOLIERUNG, STRUKTUR UND SYNTHESE VON 4,5,7-TRIHYDROXY-3',6-DIMETHOXY-FLAVON-
7-MONO- β -D-GLUCOPYRANOSID, EINEM NEUEN FLAVONGLYKOSID AUS DEN WURZELN VON
CENTAUREA JACEA L.

H.Wagner, L.Hörhammer, R.Höer, T.Murakami^{*}) und L.Farkas

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München
und Alkaloid-Forschungsgruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften
Budapest

(Received in Germany 3 July 1969; received in UK for publication 21 July 1969)

Die Wurzeln von *Centaurea jacea* L. (gemeine Flockenblume) enthalten vier chromatographisch nachweisbare Flavonglykoside. Zwei davon, Jacein und Centaurein, sind von uns schon früher aus den oberirdischen Sproßteilen der Pflanze isoliert worden¹⁾²⁾. Die beiden Glykoside sind miteinander isomer und 7- β -D-Mono-glucoside des 5,7,3'-Trihydroxy-3,6,4'-trimethoxy-flavons bzw. 5,7,4'-Trihydroxy-3,6,3'-trimethoxy-flavons¹⁾²⁾.

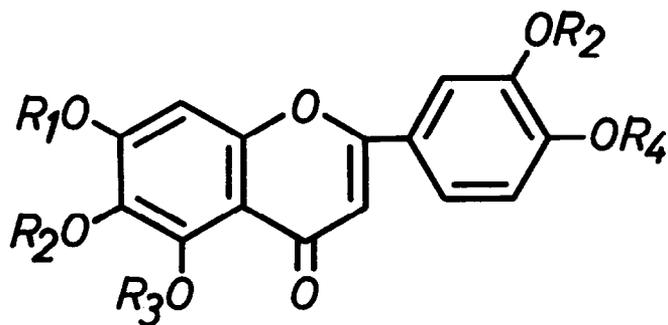
Ein drittes, bisher nicht beschriebenes Glykosid, das wir Jaceosid (6) nennen wollen, wurde jetzt von uns durch Chromatographie an Perlon in 0.1%iger Ausbeute erhalten. Schmp. = 224 - 226^o, $[\alpha]_D^{24} = -69.7^o$ (c = 1.56 in Methanol), C₂₃H₂₄O₁₂ (492.4), UV: Max $\lambda = 274, 346$ m μ . Salzsäure-Hydrolyse liefert ein Flavon-Aglukon vom Schmp. = 219 - 221^o und 1 Mol Glucose. Das Flavon enthält zwei OCH₃-Gruppen und drei acetylierbare OH-Gruppen. Permethylierung liefert 3',4',5,6,7-Pentamethoxy-flavon (2) vom Schmp. = 174^o (Lit.³⁾ Schmp. = 177 - 178^o). Aus Alkaliabbau (Vanillinsäure) und UV-spektroskopischen Messungen sowie der NMR-Analyse des Triacetates (CDCl₃) kann für das Flavon-aglukon die Struktur 4',5,7-Trihydroxy-3',6-dimethoxy-flavon (1) abgeleitet werden. NMR-Daten: $\delta = 7.45$ (d, H-2',6', J = 8 cps); $\delta = 7.25$ (s, H-8); $\delta = 7.12$ (d, H-5', J = 8 cps); $\delta = 6.58$ (s, H-3); $\delta = 3.88$ (s, 3',6-OCH₃); $\delta = 2.48$ (s, 4'-OAc); $\delta = 2.37/2.31$ (s, 5,7-OAc). Auf Grund der Na-Acetat-

UV-Verschiebung muß die Glucose mit der C₇-Hydroxylgruppe des Flavons verknüpft sein.

Das Flavonaglukon ist mit keiner der kürzlich von Bohlmann⁴⁾ aus *Centaurea*- und *Serratula*-Arten isolierten Flavonverbindungen identisch, zeigt aber in allen Daten Übereinstimmung mit der von ApSimon u.Mitarb.⁵⁾ erstmals aus *Digitalis lanata* L. isolierten Verbindung gleicher Struktur. Im Mischschmelzpunkt mit dieser Verbindung entstand keine Depression. Von Breton u.Mitarb.⁶⁾ wird über die Isolierung des gleichen Flavons aus *Centaurea arguta* Nees., von Geissman und Mitarb.⁷⁾ aus *Helichrysum viscosum* var. *bracteatum* D.C., berichtet. Wir geben dem Aglykon den Namen Jaceosidin (1).

Zum Strukturbeweis des Jaceosidins synthetisierten wir 1 ausgehend von 3',4',5,6,7-Pentahydroxyflavon-pentaacetat (3)³⁾ durch partielle Benzylierung auf C₄'- und C₇ (4) und Verseifung zum 4',7-Dibenzyl-5,6,3'-trihydroxyflavon (5). Partielle Methylierung der 3' und 6-Hydroxylgruppe und anschließende katalytische Entbenzylierung lieferte 1 vom Schmp. 227 - 229°C. Der Mischschmelzpunkt mit dem natürlichen Flavon war ohne Depression. Zum Strukturbe-
weis des Jaceosides kuppelten wir 1 mit α-Acetobromglucose in Pyridin und mit Silberoxyd als Katalysator und erhielten nach Verseifung mit Na-methylat und chromatographischer Reinigung das Jaceosid (6) vom Schmp. = 224 - 226°. Der Mischschmelzpunkt mit dem isolierten Glykosid war ohne Depression. Damit ist für das neue Glykosid aus *Centaurea jacea* die Struktur eines 3',6-Dimethoxy-5,7,4'-trihydroxyflavon-7-mono-β-D-gluco-pyranosids bewiesen.

Einzelheiten dieser Untersuchung werden demnächst in Chem.Berichten veröffentlicht.



1	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	H	CH ₃	H	H
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
3	CH ₃ CO	CH ₃ CO	CH ₃ CO	CH ₃ CO
4	C ₆ H ₅	CH ₃ CO	CH ₃ CO	C ₆ H ₅ CH ₂
5	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	C ₆ H ₅ CH ₂
6	Glucopyranosyl	CH ₃	H	H

*)

Herr Professor Dr. T. Murakami, Tokio, dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

LITERATUR

- 1) II.Mitteil. L.Farkas, L.Hörhammer, H.Wagner, H.Rösler und R.Gurniak, Chem.Ber. 97, 1666 (1964)
- 2) L.Farkas, L.Hörhammer, H.Wagner, H.Rösler und R.Gurniak, Chem.Ber. 97, 610 (1964)
- 3) A.Oliverio, G.B.Marini-Bettolo und G.Bargellini, Gazz.chim.ital. 78, 363 (1948)
- 4) F.Bohlmann und C.Zdero, Tetrahedron Letters (London) 3239 (1967)
- 5) J.W.ApSimon, N.B.Haynes, K.Y.Sim und W.B.Whalley, J.Chem.Soc. (London) 3780 (1963)
- 6) J.L.Breton, B.Garcia Marrero und A.G.Gonzales, Anal.real.Soc.Fiz. Chimica 64, 187 (1968)
- 7) T.A.Geissman, R.Mukherjee und K.Y.Sim, Phytochemistry 6, 1575 (1967)