

ZUR KONSTITUTION DES SILYCHRISTINS

R. Hänsel* und M. Kaloga

Institut für Pharmakognosie und Phytochemie der Freien Universität Berlin

A. Pelter

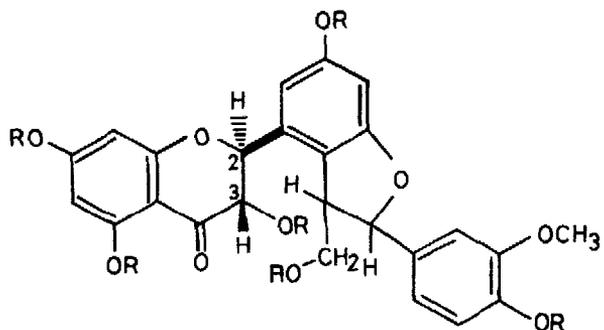
Department of Chemistry, University College of Swansea, Singleton Park, Swansea

(Received in Germany 4 May 1976; received in UK for publication 13 May 1976)

Für einen aus Silybum-Früchten isolierten Stoff mit der Trivialbezeichnung Silychristin haben H. Wagner et al.¹ die Konstitution 3 vorgeschlagen, ohne allerdings für das Substitutionsmuster im Ring B einen experimentellen Beleg beizubringen. Tatsächlich erklärt die Formel 3 nicht die säurekatalysierte Umwandlung (5 % HCl in Äthanol-H₂O [85 + 15], 4 h Kochen unter Rückfluß) unter Verlust eines Mols H₂O zu einer Verbindung, deren Eigenschaften nur mit Konstitution 2a vereinbar sind.

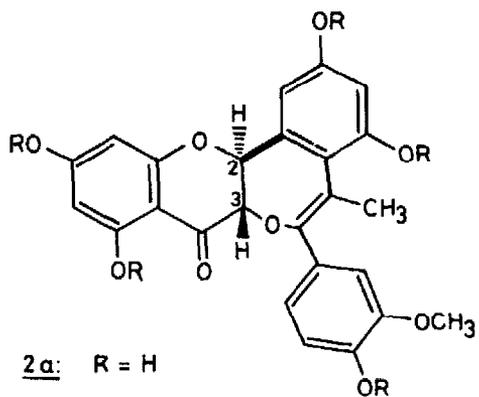
2a der Bruttoformel C₂₅H₂₀O₉, Schmp. 215 - 217°C, $[\alpha]_D^{23} = \pm 0$ (Methanol, c = 0.1), absorbiert gegenüber der Ausgangsverbindung deutlich batho- und hyperchrom verschoben: λ_{\max} in EtOH [nm] (log ϵ) = 215 (4.61), 297 (4.53), 310 sh. Der Pew-Test auf freies 3-OH-Flavanon ist negativ, obwohl der Chromonanteil des Moleküls noch intakt geblieben ist: NMR (DMSO) $\tau = 4.84$ (2-H, d, J = 12 Hz), 5.44 (3-H, d, J = 12 Hz). - IR (KBr, cm⁻¹): 3380 (OH), 1645 - 1610 (C=O, aromat. C=C), 1500 (aromat. C=C). - MS (250°C): m/e (%) = 464 (M⁺, 1.3), 284 (24), 283 (35), 126 (100).

2a bildet das Pentaacetat 2b (C₃₅H₃₀O₁₄; Schmp. 197 - 200°C) mit fünf phenolischen OAc (NMR [CDCl₃] $\tau = 7.73, 7.67, 7.63, 7.59, 7.55$). Vergleicht man demgegenüber Silychristin (1a) mit seinen vier phenolischen OH- und zwei alkoholischen OH-Gruppen im Molekül (1b: NMR [CDCl₃] $\tau = 7.97, 7.93, 7.72, 7.71$ [6H], 7.64), so wurde unter Säureeinfluß formal eine zuvor verätherte phenolische OH freigesetzt unter gleichzeitiger Verätherung der beiden alkoholischen OH-Gruppen. Die Veränderung ist jedoch tiefer greifend: Sowohl 2a als auch 2b und 2,3-Dehydro-2b enthalten zum Unterschied von 1a und 1b im Molekül eine zusätzliche CH₃-Gruppe: NMR: 2a (DMSO, $\tau = 7.62$, 3H, s); 2b (CDCl₃, $\tau = 8.00$, 3H, s); 2,3-Dehydro-2b (CDCl₃, $\tau = 8.71$, 3H, s).



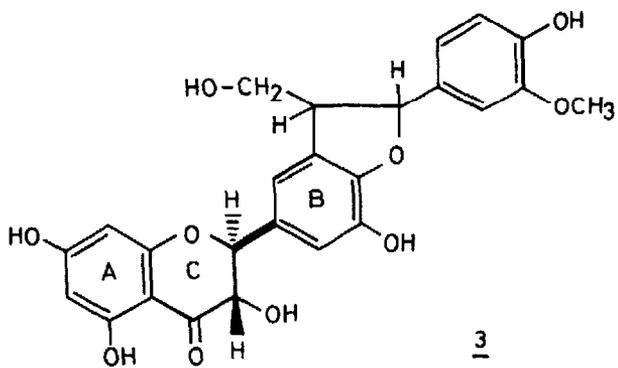
1a: R = H

1b: R = Ac



2a: R = H

2b: R = Ac



3

1a läßt sich sodann nach ⁴ in das korrespondierende 2,3-Dehydro-1a überführen, in eine Verbindung, die in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Dehydrosilychristin⁸ übereinstimmt. Dehydrosilychristin geht beim Kochen mit verdünnter HCl (4 h) in das 2,3-Dehydro-2a über, das auch direkt aus 2a nach Methode ⁴ erhalten werden kann. Eigenschaften von 2,3-Dehydro-2a: C₂₅H₁₈O₉, Schmp. > 340°C. - IR (KBr, cm⁻¹): 3390 (OH), 1640 (konj. C=C), 1610 - 1590 (aromat. C=C), 1500 (aromat. C=C); MS (200°): m/e (%) = 463 (29), 462 (100), 447 (6), 433 (7), 419 (9), 394 (21), 165 (22), 153 (21), 152 (22), 121 (35). Daß an der Dehydratisierung (2,3-Dehydro-1a → 2,3-Dehydro-2a) die 3-OH beteiligt ist, zeigt sich u.a. daran, daß zuvor im Falle von 2,3-Dehydro-1a der Tauböck-Test auf freies Flavonol⁵ positiv ausfällt, negativ hingegen im Falle von 2,3-Dehydro-2a; bemerkenswert ist, daß in beiden Fällen der Shinoda-Test⁶ auf Flavone positiv bleibt. Für meta-Stellung der beiden phenolischen Gruppen im Ring B von 2,3-Dehydro-2a spricht das Verhalten gegenüber Verschiebungsreagenzien im UV, indem eine bathochrome Verschiebung nach AlCl₃-Zusatz erfolgt, die durch Zusatz von HCl gem. ⁷ nicht rückgängig wird: λ_{max} in MeOH [nm](log ε): 268 (4.22), 295 (4.23), 365 (3.97); λ_{max} in MeOH+AlCl₃ [nm](log ε): 274 (4.32), 298 (4.23), 352 (3.90), 422 (4.07); λ_{max} in MeOH+AlCl₃+HCl [nm](log ε): 275 (4.31), 298 (4.24), 355 (3.93), 420 (4.04).

2,3-Dehydro-2a bildet ein Pentaacetat = 2,3-Dehydro-2b (Schmp. 234 - 236°C, C₃₅H₂₈O₁₄). IR (KBr, cm⁻¹): 1760 (Ac), 1640 - 1615 (C=O, aromat. C=C), 1500 (aromat. C=C). MS (250°): m/e (%) = 672 (M⁺, 1), 630 (3, M-Ac), 588 (25, M-2Ac), 546 (74, M-3Ac), 504 (93, M-4Ac), 462 (100, M-5Ac), 433 (18), 419 (2), 231 (2), 153 (9), 152 (3). NMR [CDCl₃] τ = 8.71 (3H, s); OAc: 7.68 (3H, s), 7.66 (3H, s), 2 x [7.57 (3H, s)]; Ar-OCH₃: 6.09 (3H, s), 7 x aromat. Protonen: 3.13 (d, J = 2.00 Hz), 2.61 (d, J = 2.00 Hz), 2.46 (d, J = 2.00 Hz), 2.14 (d, J = 2.00 Hz), 2.72 - 2.62 (dd, J₁ = 2.00 Hz, J₂ = 9.00 Hz), 2.70 (d, J = 2.00 Hz), 2.85 (d, J = 9.00 Hz).

Das unübliche Substitutionsmuster des Silychristins 1a bzw. das des ebenfalls natürlich vorkommenden 2,3-Dehydro-1a⁸ (Begleitstoffe des normal substituierten Silybins²) ist von biogenetischem Interesse: Das gemeinsame Auftreten beider Substitutionsmuster nebeneinander läßt sich am einfachsten über die Bildung aus einer gemeinsamen epoxydischen Zwischenstufe (NIH-shift⁹) erklären. Eine ausführliche Mitteilung erfolgt an anderer Stelle.

L i t e r a t u r

- 1 H. Wagner, O. Seligmann, K. Hörhammer und M. Seitz, Tetrahedron Letters (1971), 1895.
- 2 A. Pelter und R. Hänsel, Chem. Ber. 108, 790-802 (1975).
- 3 R. Hänsel und A. Pelter, Chem. Ber. 108, 1482-1501 (1975).
- 4 D. Adinarayama und T. B. Seshadri, Tetrahedron 21, 3727 (1965).
- 5 a) K. Tauböck, Naturwissenschaften 30, 439 (1942).
b) L. Langhammer und R. Hänsel, Sci. Pharm. 41, 2, 129-132 (1973).
- 6 J. Shinoda, J. Pharm. Soc. Japan 48, 35 (1928).
- 7 F. J. Mabry, K. R. Markham und M. B. Thomas, The Systematic Identification of Flavonoids, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970
- 8 T. Takemoto, S. Ikegawa und K. Nomoto, J. Pharm. Soc. Japan. 95, 1077 (1975).
- 9 L. Nover, Pharmazie 24, 361 (1969).