

LORÁND FARKAS *) und LÁSZLÓ PALLOS

Aurone und Auron-glykoside, X¹⁾

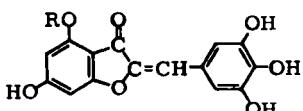
**Synthese und endgültiger Strukturbeweis des Bracteins,
eines Glucosids aus *Helichrysum bracteatum* (Vent.) Willd.**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest

(Eingegangen am 10. März 1965)

Die Kondensation von 4.6-Dihydroxy-cumaranon-(3)-4- β -D-glucosid-tetraacetat mit Gallusaldehyd-triacetat und anschließende Verseifung des Produktes ergab 4.6.3'.4'.5'-Pentahydroxy-auron-4- β -D-glucosid. Dieses war mit dem aus *Helichrysum bracteatum* (Vent.) Willd. isolierten Bractein identisch.

Das Bractein (1) wurde von Hänsel, Langhammer und Albrecht²⁾ aus den gelben Blüten einer in Australien einheimischen Compositen-Art, *Helichrysum bracteatum* (Vent.) Willd., isoliert. Diese Pflanze war bereits von Rossel³⁾ untersucht worden, der auf Grund von Farbreaktionen die Anwesenheit eines „eigentümlichen Pigmentes“ erkannte. Dieses wurde von Klein⁴⁾ Helichrysin genannt und in die Klasse der Anthochlor-Farbstoffe eingereiht. Hänsel und Mitarbb.²⁾ bewiesen die Auron-Struktur des Bracteins und schrieben ihm die Konstitution eines 4.6.3'.4'.5'-Pentahydroxy-auron-glucosids zu. Das Aglucon (2) wurde Bracteatin genannt, seine Struktur durch eine



1: R = β -D-Glucosyl

2: R = H

nach unserer Methode⁵⁾ durchgeführte Synthese⁶⁾ festgestellt. Auf Grund spektroskopischer Untersuchungen wurde eine Verknüpfung des Glucose-Restes mit dem 4-ständigen Hydroxyl angenommen. Das Bractein ist das erste aus der *Compositae*-Gattung isolierte Auronglykosid, welches im A-Ring in Stellung 4 und 6 zwei, bzw. im B-Ring in vicinaler Stellung drei Hydroxyle enthält.

Zur Herstellung von 1 kondensierten wir 4.6-Dihydroxy-cumaranon-(3)-4- β -D-glucosid-tetraacetat in Acetanhydrid mit Gallusaldehyd-triacetat⁷⁾ zum 4-Hydroxy-

*) z. Zt. visiting scientist at Departement of Chemistry, Florida State University, Tallahassee, USA.

¹⁾ IX. Mitteil.: L. Farkas, L. Pallos und M. Nógrádi, Acta chim. hung. (in Vorbereitung).

²⁾ R. Hänsel, L. Langhammer und A. G. Albrecht, Tetrahedron Letters [London] 1962, 599; A. G. Albrecht „Untersuchungen über Begleitstoffe in Helichrysum-Arten“, Dissertat. Freie Universität Berlin 1962.

³⁾ A. Rossel, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. I, 89, 137 (1884).

⁴⁾ G. Klein, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. I, 129, 341 (1920); 130, 247 (1921).

⁵⁾ L. Farkas, L. Pallos und G. Hidasi, Chem. Ber. 94, 2221 (1961).

⁶⁾ R. Hänsel und L. Langhammer, Arch. Pharmaz. 296, 619 (1963).

⁷⁾ K. Freudenberg und H. H. Hübner, Chem. Ber. 85, 1188 (1952).

6.3'.4'.5'-tetraacetoxy-auron-4- β -D-glucosid-tetraacetat. Dieses ergab nach Verseifung nach Zemplén unter Stickstoff das Bractein (**1**). **1** und sein Octaacetat waren mit dem Naturstoff bzw. dessen Octaacetat⁸⁾ identisch. Die saure Hydrolyse von **1** ergab das Aglucon **2** und 1 Mol. Glucose. Das synthetische Bracteatin (**2**) bzw. sein Penta-acetat stimmten mit dem natürlichen Aglucon bzw. dessen Pentaacetat ebenfalls völlig überein.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten sind wir der *Ungarischen Akademie der Wissenschaften* und der *Vereinigten Arzneimittel- und Nährmittel-Fabrik*, für die Ausführung der Mikroanalysen Frau Dipl.-Chem. *Balogh-Batta*, für die Aufnahme der UV-Spektren Herrn Dipl.-Chem. *M. Nográdi* und für technische Hilfe Frau *Iren Rube* zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁹⁾

4.6-Dihydroxy-cumaranon-(3)-4- β -D-glucosid-tetraacetat: Die Suspension von 12 g 4.6-Dihydroxy-cumaranon-(3)¹⁰⁾ in 180 ccm Aceton wurde unter Eiskühlung zuerst mit 45.6 ccm 9-proz. Natriumhydroxylösung, dann mit 36 g *Acetobromglucose* in 60 ccm Aceton versetzt. Man schüttelte 6 Stdn. auf der Maschine und ließ über Nacht stehen. Dann wurden noch 15 g *Acetobromglucose* in 45 ccm Aceton und unter Kühlung 15.9 ccm 9-proz. Natriumhydroxylösung zugesetzt. Nach weiterem 6stdg. Schütteln wurde die Lösung in Wasser gegossen und das Aceton bei Raumtemperatur i. Vak. abgezogen. Die ausgeschiedene braune, harzige Masse wurde von der wäßr. Phase durch Dekantieren abgetrennt und mit frischem Wasser mehrmals gründlich durchgearbeitet. Das auf diese Weise allmählich erstarrende Produkt wurde filtriert und an der Luft getrocknet. Umkristallisieren aus wäßr. Methanol ergab ein grauweißes Produkt vom Schmp. 177–189° und eine negative Eisen(III)-chlorid-Reaktion (2.5 g). Nach weiterem, zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 202–204°.

$C_{22}H_{24}O_{13}$ (496.4) Ber. C 53.23 H 4.87 4 CH₃CO 34.69 Gef. C 52.91 H 4.29 CH₃CO 34.46

Hydrolyse des Glucosid-tetraacetats: 496 mg wurden nach Zemplén mit 20 ccm 0.1 m Natrium-methylat in absolv. Methanol verseift und nach Zugabe von 2 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen schied sich das rötlich gefärbte Aglucon aus. Es wurde filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 149 mg (90%), Schmp. 250° (Lit.¹⁰⁾: 255–260°. Der Misch-Schmp. mit authent. 4.6-Dihydroxy-cumaranon-(3) lag bei 255°. Das Filtrat enthielt (nach dem Drehvermögen) 0.17 g Glucose (ber. 0.18 g).

Synthet. Bractein-octaacetat; 4-Hydroxy-6-acetoxy-2-[3.4.5-triacetoxy-benzyliden]-cumaranon-(3)-4- β -D-glucosid-tetraacetat: 1.0 g 4.6-Dihydroxy-cumaranon-(3)-4- β -D-glucosid-tetraacetat und 0.57 g *Gallusaldehyd-triacetat*⁷⁾ wurden in 14 ccm *Acetanhydrid* 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und sodann in 150 ccm Wasser gegossen. Das nach mehrmaligem Durcharbeiten und Dekantieren mit Wasser erstarrende Produkt wurde filtriert, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Das dunkelgelbe Rohprodukt (1.6 g) kristallisierte man 2 mal aus Methanol: Blaßgelbe Prismen vom Schmp. 238–240° (Lit.²⁾: 237°. Der Misch-Schmp. mit dem Naturstoff war ohne Depression. UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} 375, 310 und 246 m μ , λ_{min} 341, 275 und 242 m μ (Lit.²⁾: λ_{max} 373, 309 und 240 m μ , λ_{min} 340, 275 und 243 m μ).

$C_{37}H_{36}O_{20}$ (800.7) Ber. C 55.50 H 4.53 8CH₃CO 43.00 Gef. C 55.12 H 4.53 CH₃CO 42.57

⁸⁾ Für Proben der Naturstoffe sind wir Herrn Professor Dr. R. Hänsel (Berlin) zu Dank verpflichtet.

⁹⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden mit dem Unicam Spektralphotometer Typ SP 700 aufgenommen.

¹⁰⁾ R. L. Shriner und F. Grosser, J. Amer. chem. Soc. **64**, 382 (1942).

Synthet. Bractein; 4.6-Dihydroxy-2-[3.4.5-trihydroxy-benzyliden]-cumaranon-(3)-4- β -D-glucosid (1): 100 mg *Bractein-octaacetat* wurden nach Zemplén mit Natriummethylat in absol. Methanol bei pH 8 verseift. Nach beendeter Reaktion stellte man mit Essigsäure pH 6.5 ein und dampfte die Lösung i. Vak. zur Trockne ein. Das *Bractein* wurde vom Natriumacetat durch Extraktion mit Essigester getrennt. Der Extrakt wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus wäßr. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 40 mg. Das gelbe Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 244—245° (Lit.²): 245° (Zers.). Der Misch-Schmp. mit dem Naturstoff war ohne Depression. UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} 407 und 260 m μ (Lit.²): λ_{max} 409 und 259 m μ .

C₂₁H₂₀O₁₂ (464.4) Ber. C 54.31 H 4.31 Gef. C 54.03 H 4.13

Hydrolyse des synthet. Bractein-octaacetats: 160 mg *Bractein-octaacetat* wurden, wie oben beschrieben, nach Zemplén verseift, die entstandene tiefrote Lösung von 20 ccm Gesamt-volumen mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des Methanols i. Vak. fielen aus der wäßr. Lösung 51 mg rohes *Bracteatin* (2) aus (ber. 60 mg). Das tiefrote Produkt kristallisierte man 3mal aus 50-proz. wäßr. Methanol um: Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 350° (Zers.). Der Misch-Schmp. mit dem Naturstoff war ohne Depression. Acetylierung des Aglucons mit Acetanhydrid/Natriumacetat und 3 maliges Umkristallisieren des Rohproduktes ergaben *Bracteatin-pentaacetat* in blaßgelben Kristallen vom Schmp. 225—230° (Zers.); Lit.⁶: 225—237° (Zers.). Auf Grund des Drehvermögens der Mutterlauge wurden bei der Hydrolyse 29 mg *Glucose* freigesetzt (ber. 36 mg). [117/65]