

zusätzlich mehrere Stunden im Brutschrank auf 30 bis 35° erwärmt werden.

Offensichtlich werden bei den üblichen Aufarbeitungsvorgängen bestimmte Fruchtester durch Hydrolasen gespalten, womit die Unterschiede zwischen dem Aroma der Früchte und daraus hergestellter Fruchtsäfte nunmehr erklärbar sind. Daneben laufen nach Zutritt von Luftsauerstoff sehr rasch oxydative Prozesse enzymatischer Art ab, die ebenfalls das natürliche Aroma stark modifizieren. Hierüber wird gesondert berichtet. Insbesondere sollte demnach das Aroma von Fruchtsäften nicht ohne weiteres mit dem Aroma der Früchte identifiziert werden, wie dies häufig der Fall ist.

Forschungs-Institut für Rebenzüchtung Geilweilerhof, Abteilung Biochemie und Physiologie, Siebeldingen/Pfalz, und Institut für Lebensmittel der Technischen Hochschule, Karlsruhe

F. DRAWERT, W. HEIMANN, R. EMBERGER und R. TRESSSEL

Eingegangen am 4. März 1965

*) Universal-Gaschromatograph der Fa. Siemens in einer Spezialausführung zur Mehrstufentechnik mit Flammenionisationsdetektor.

Über die Struktur eines neuen Flavonoids aus den Früchten von *Carduus Marianus* L. (Mariendistel)

Aus den Früchten von *Carduus Marianus* isolierten JANIÁK und HÄNSEL^{1), 2)} zwei Flavonoide (Silybum-Substanzen-E₈ und -E₉), die sie auf Grund von CH-Analysen, UV- und IR-Spektren sowie Farbreaktionen als Abkömmlinge eines Flavanons bzw. 3-Hydroxy-Flavanons charakterisierten. Weitere Versuche zur endgültigen Strukturauflösung wurden nicht unternommen.

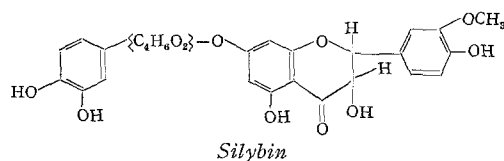
Im Rahmen unserer Untersuchungen über Flavon-C-Glykoside interessierten diese Verbindungen, da das Vorliegen von C-glykosidierten oder C-acylierten Flavanonen zu vermuten war.

Bei der Neuisolierung erhielten wir in erheblicher höheren Ausbeuten (0,7%) eine der beschriebenen Verbindungen. Sie wird im folgenden als *Silybin* bezeichnet. *Silybin* schmilzt bei 167° und dürfte mit Silybum-Substanz-E₈ identisch sein. Im Gegensatz zu der von den obigen Autoren angegebenen Bruttoformel C₂₆H₂₈O₁₁ bzw. C₂₆H₂₆O₁₀ · 1 H₂O ermittelten wir die Bruttoformel C₂₆H₂₅O₁₁, berechnet nach dem auf osmometrischem Wege gefundenen Mol.-Gewicht von 516,0 (Theor. 513,49); gef. C 60,45%, H 5,09%; ber. C 60,82%, H 4,91%. *Silybin* enthält 1 OCH₃-Gruppe (gef. OCH₃ 6,5%, ber. OCH₃ 6,0%) und liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat einen *Trimethyläther* vom Schmp. = 140–141°, C₂₉H₃₁O₁₁ (ber. 555,6, gef. 543,0), gef. C 62,98, H 5,64, 4 OCH₃ 22,4, ber. C 62,69, H 5,63, OCH₃ 22,35.

Mit Essigsäureanhydrid/H₂SO₄ entsteht ein *Pentaacetat* vom Schmp. = 114°, C₃₆H₃₅O₁₆ (723,7) gef. C 60,44, H 4,90, OCH₃ 4,38, 5 CH₃CO 29,70, ber. C 59,75, H 4,88, OCH₃ 4,29, CH₃CO 29,74.

Da der Alkaliabbau *Vanillinsäure* ergibt, muß der Ring B eine 3'-Methoxy-4'-hydroxy-Substitution besitzen. Behandelt man *Silybin* mit N-Bromsuccinimid und Benzoylperoxyd³⁾, so wird Brom addiert, und man erhält eine weiße Substanz vom Schmp. = 182°, die Flavanonol-Struktur besitzt und mit Kalilauge nur teilweise in das entsprechende Flavonol (Schmp. = 295°) umgewandelt werden kann. Schmilzt man aber dieses Gemisch mit Pyridinhydrobromid, so entsteht das 3,5,7,3',4'-Pentahydroxyflavon *Quercetin*, welches durch Kieselgel-Chromatographie isoliert und als Pentaacetat (Schmp. = 200°) eindeutig identifiziert werden konnte. Damit ist sicher, daß der Flavonoid-Grundkörper des *Silybins* ein 5,7,4'-Trihydroxy-3'-methoxy-dihydroflavonol (3'-Methyl-Taxifolin) ist. Bestätigt wird die Flavanonol-Struktur durch die KMR-Spektren des *Silybin*-Pentaacetates und -Trimethylsilyläthers, in denen nur die für ein Dihydroflavonol charakteristischen C₂- bzw. C₃-Protonen erscheinen. Aus dem Molekulargewicht und der Bruttoformel ergibt sich für den noch am Grundkörper verbleibenden Rest C₁₀H₁₁O₄. Da die Integrierung der *Silybin*-Trimethylsilylprotonen (τ = 9,72–10,03 p. p. m., TMS als innerer Standard, CDCl₃ und CCl₄ als Lösungsmittel) insgesamt 5 Hydroxylgruppen ergibt und dem Spektrum zufolge zu den vorhandenen B-Ring-Protonen des Flavanonols noch 3 weitere aromatische Protonen hinzukommen (τ = 2,96–3,19 p. p. m.), kann der Rest in C₆H₃(OH)₂ und C₄H₆O₂ aufgelöst werden. Für die Verknüpfung des Restes mit dem Flavanonol-

grundkörper dürfte das C₇-Hydroxyl in Frage kommen. Somit kann für das *Silybin* folgende Teilstruktur geschrieben werden:



Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken den Herren Dr. T. MABRY und Dr. H. RÖSLER, Department of Botany, Texas-University, Austin, für die Aufnahme und Diskussion der KMR-Spektren.

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität, München (Direktor: Prof. Dr. L. HÖRHAMMER)

H. WAGNER, L. HÖRHAMMER und R. MÜNSTER

Eingegangen am 24. Februar 1965

*) Diss. R. MÜNSTER (in Vorbereitung).

¹⁾ JANIÁK, B., u. R. HÄNSEL: *Planta Med.* 8, 71 (1960). — ²⁾ JANIÁK, B.: Diss. Berlin 1960. — ³⁾ BOGNÁR, R., u. M. RÁKOSI: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 8, 309 (1955).

Über die ungesättigten Fettsäuren von Moosen, Bärlappgewächsen und Flechten

Untersucht wurden die Fettsäuren des *Laubmooses* *Rhytidiadelphus triquetrus*, der Sporen des *Bärlapps* (*Lycopodium clavatum* L.) und der *Flechten* *Parmelia physodes*, *Usnea barbata* und *Cetraria islandica*. Die Gewinnung des Lipidanteils erfolgte abweichend von der früheren Methode¹⁾ durch Methanol-Chloroform (2:1) Extraktion, die Auftrennung der ungesättigten Fettsäuremethylester in Form ihrer Quecksilber-II-acetat-Addukte auf Kieselgel-Kieselgur-Platten im System Isobutanol-Ameisensäure-Wasser (100:0,5:15,7^{2a)}, ³⁾. Zur näheren Identifizierung der Einzelster regenerierten wir diese aus den Quecksilberaddukten in bekannter Weise und führten Gaschromatographie, Alkali-Isomerisierung und Mikrohydrierung.

Laubmoos Rh. tr.: C₁₄ (1=), C₁₆ (1=), C₁₆ (2=), C₁₆ (3=), C₁₈ (1=), C₁₈ (2=), C₁₈ (3=), C₂₀ (4=) und C₂₀ (5=). Die C₂₀-Tetraensäure hat im Gaschromatogramm die gleiche Retentionszeit wie die *Arachidonsäure*.

Lycopodium clav.: C₁₆ (1=), C₁₈ (1=), C₁₈ (2=), C₂₀ (4=), und C₂₀ (5=)?

Parmelia phys.: C₁₆ (1=), C₁₆ (3=), C₁₈ (1=), C₁₈ (2=), Spuren ungesättigter C₂₀- und C₂₂-Fettsäuren.

Usnea barb.: C₁₆ (1=), C₁₈ (1=), C₁₈ (2=), C₁₈ (4=), C₂₀ (1=), Spuren ungesättigter C₂₀- und C₂₂-Fettsäuren.

Cetraria island.: C₁₆ (1=), C₁₆ (3=), C₁₈ (1=), C₁₈ (2=), C₁₈ (4=).

Hinsichtlich des Vorkommens von *Arachidonsäure* und der anderen Polyenfettsäuren (qualitativ und quantitativ) schließen somit die Bryophyta und Lycopodiinae direkt an die von uns kürzlich untersuchten Phycophyta (Algen)^{2b)} an.

Das Fettsäuremuster der untersuchten Flechten weicht dagegen deutlich von dem der Algen ab. Auffallend ist besonders das fast völlige Fehlen der ungesättigten C₂₀- und C₂₂-Fettsäuren und die Abwesenheit von Linolensäure.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemie für Sachbeihilfen und Unterstützung der Arbeit.

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität, München (Direktor: Prof. Dr. L. HÖRHAMMER)

H. WAGNER und H. FRIEDRICH

Eingegangen am 4. März 1965

¹⁾ WAGNER, H., u. H. KÖNIG: *Biochem. Z.* 339, 212 (1963). —

²⁾ WAGNER, H., u. P. POHL: *Biochem. Z.* a) 340, 337 (1964); — b) im Druck. — ³⁾ WAGNER, H., u. H. FRIEDRICH: *Naturwissenschaften* 51, 164 (1964).

Über Alkaloidbildung in Gewebekulturen von *Catharanthus roseus* G. Don.

In den letzten Jahren wurden aus *Catharanthus roseus* G. Don. (Apocynaceae) über 50 Indolalkaloide isoliert und zum Teil strukturell aufgeklärt. Einige von ihnen zeigen eine ausgeprägte zytostatische Wirkung und werden zur Bekämpfung bestimmter Geschwulstkrankheiten verwendet.