

Fig. 1 a—c. Hemicellulosefraktionen. a: B1; b: A1; c: A2. Vergr. etwa 16000:1

fibrilläre Xylan ist. Die Dicke dieser Xylanfibrillen beträgt etwa 100 bis 120 Å, während die der Mannan-fibrillen aus Fraktion B1 etwa 200 Å beträgt. Die Fraktion A3 besteht aus filmbildenden granulären Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 100 Å.

Daraus ergibt sich, daß der größte Teil des im Fichtenholz vorhandenen Mannans in amorpher Form vorliegt und nur ein geringer Teil Fibrillen bildet, während Xylan vorwiegend eine fibrilläre Struktur besitzt.

Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen wird in der Zeitschrift „Holz als Roh- und Werkstoff“ erscheinen.

Eingegangen am 2. September 1965

- ¹⁾ RÄNBY, B. G.: Svensk Papperstidn. 55, 115 (1952). — ²⁾ TREIBER, E., H. TOPLAK, M. u. H. RUCK: Holzforsch. 9, 49 (1955). — ³⁾ LINDBERG, B., u. H. MEIER: Svensk Papperstidn. 60, 785 (1957). — ⁴⁾ JAYME, G., u. D. FENDEL: Papier 16, 125 (1962). — ⁵⁾ WISE, L. E., M. MURPHY u. A. A. D'ADDIECO: Paper Trade J. 122, 35 (1946).

Ein lipophiles Flavon aus der Kamille (*Matricaria chamomilla* L.)

R. HÄNSEL, H. RIMPLER und K. WALTHER

Institut für Pharmakognosie der Freien Universität, Berlin

Nach FREEDMAN und MERRIT¹⁾ kommt lipophilen Citrusflavonoiden eine antiphlogistische Wirkung zu, welche in einer bestimmten Versuchsordnung (Ungar-Methode) selbst die des Hydrocortisonphosphats übertrifft. Die Kamille (*Flores Chamomillae*) wird seit langem als Antiphlogistikum verwendet, ohne daß es bisher gelungen ist, die gesamte antiphlogistische Aktivität durch das Vorkommen bisher bekannter Inhaltsstoffe (Chamazulen, Bisabolol, Apigenin) zu erklären. Da Pflanzen mit Exkretbehältern, wie sie für die Kamille typisch sind, vielfach lipophile Flavone enthalten^{2), 3)}, wurde von uns das Vorkommen derartiger Flavonoide in der Kamille vermutet.

Durch Kieselgelchromatographie der sauren Fraktion des Benzolextrakts gelang es uns in der Tat, ein bisher nicht beschriebenes Flavon vom Schmp. 183 bis 184° (UV-Spektrum: λ_{\max} [in Methanol p. a.] 258 nm [log ϵ 4,25], 271 nm [log ϵ 4,21], 352 nm [log ϵ 4,34]) in einer Ausbeute von 60 mg/kg zu isolieren. Die Analysendaten sprechen für das Vorliegen eines Tetramethoxyflavons der Bruttoformel $C_{19}H_{18}O_8$ (374,3); gef. C 61,66 H 4,92 OCH₃ 32,12; ber. C 60,96 H 4,85 OCH₃ 33,17. Beim Alkaliabbau dieser Substanz entsteht Vanillinsäure (DC-, PC-Nachweis); dem Ring B des Flavonoids ist also eine 3'-Methoxy-4'-hydroxy-Substitution zuzuschreiben. Durch Methylierung läßt sich der Naturstoff in Hexamethylquercetin bzw. (bei partieller Methylierung) in Artemitin überführen (PC- und DC-Vergleich mit authentischen Proben). Daraus ergibt sich für den neuen Inhaltsstoff der Kamille die

Konstitution eines 5,4'-Dihydroxy-3,6,7,3'-tetramethoxyflavons. Eine Verbindung der angegebenen Konstitution wurde sodann über das 2'-Hydroxy-3,4',5',6'-tetramethoxy-4-benzyl-oxy-chalkon durch Oxydation nach Algar-Flynn und Oyamada synthetisiert. Naturstoff und Syntheseprodukt stimmen in allen Eigenschaften überein.

MARINI-BETTOLO u. Mitarb.⁴⁾ schreiben einem aus *Lepidophyllum quadrangulare* Benth. et Hook isolierten Polycladin die gleiche Konstitution eines 5,4'-Dihydroxy-3,6,7,3'-tetramethoxyflavons zu. Die von diesen Autoren angegebenen Daten weichen jedoch erheblich von den unseren ab. Die für das Polycladin angegebene Konstitution sollte daher revidiert werden⁵⁾.

Eingegangen am 8. November 1965

- ¹⁾ FREEDMAN, L., u. A. J. MERRIT: Science 139, 344 (1963). — ²⁾ HÄNSEL, R.: Planta Med. 10, 361 (1962). — ³⁾ RIMPLER, H.: Diss. F. U. Berlin 1964. — ⁴⁾ MARINI-BETTOLO, D. B., S. CHIAVARELLI u. C. G. CASINOV: Gaz. chim. ital. 87, 1185 (1957). — ⁵⁾ Siehe auch HÖRHAMMER, L., H. WAGNER, E. GRAF u. L. FARKAS: Chem. Ber. 98, 548 (1965).

Bestimmung des Huminsäuregehaltes in Kaffee-Extrakten nach Gelfiltration an Sephadex G-25

RENATE OBENAU, HANS-JOACHIM NEUMANN und DIETRICH MÜCKE

Institut für Physiologische Chemie der Universität, Rostock

Aus dem wäßrigen Auszug gerösteter Kaffeebohnen fällt durch Zugabe von Blei(II)-nitrat die Hauptmenge färbender Bestandteile als braunflockiger Niederschlag aus. Es gelingt, aus dem Niederschlag Farbstoffe zu isolieren³⁾, deren Ähnlichkeit mit Moorwasser-Huminsäuren (HS) durch Vergleich ihrer mikroanalytischen Daten (C-, H-, N-Gehalt; spezifischer Kaliumpermanganatverbrauch), ihrer reduzierenden Eigenschaften ($Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$) und ihrer Bindung an Serum-Albumin⁴⁾ erwiesen worden ist.

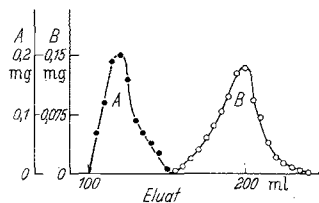


Fig. 1

Fig. 1. Trennung von 1 mg Moorwasser-Huminsäure und 1 mg Chlorogensäure an Sephadex G-25 fine. A (•) Huminsäure; B (○) Chlorogensäure. Trennsäule 120 × 2 cm

Fig. 2

Fig. 2. Trennung der Huminsäuren eines Kaffee-Extraktes von niedermolekularen Begleitstoffen. a Extinktion der Eluatfraktionen bei 285 nm, b bei 324 nm. 5 mg Extraktivstoffe. Trennsäule 120 × 2 cm

Fig. 2. Trennung der Huminsäuren eines Kaffee-Extraktes von niedermolekularen Begleitstoffen. a Extinktion der Eluatfraktionen bei 285 nm, b bei 324 nm. 5 mg Extraktivstoffe. Trennsäule 120 × 2 cm

Die quantitative oxydimetrische Bestimmung der HS erfordert die Abtrennung phenolischer Begleitstoffe, unter denen die Chlorogensäure in Kaffee-Extrakten mengenmäßig an erster Stelle steht. Nach NATARAJAN u. Mitarb.¹⁾ entfallen 14% der gesamten Extraktivstoffe auf Chlorogensäure.

In Anlehnung an STREULI²⁾, der die Farb- und Geschmacksstoffe des Röstkaffees an Sephadex G-25 fraktionierte, haben wir im Modellversuch HS von Chlorogensäure an Sephadex G-25 fine getrennt (Fig. 1). Das zu trennende Substanzgemisch enthielt 1 mg Moorwasser-HS 15/64 (spezifischer Kaliumpermanganatverbrauch 2,72 mg KMnO₄/mg HS) und 1 mg Chlorogensäure in 2 ml Aqua dest. gelöst. Im Eluat (5 ml-Fractionen) wurden die HS durch Oxydation mit 0,01 n Kaliumpermanganatlösung, die Chlorogensäure modifiziert³⁾ nach WEISS⁴⁾ bestimmt.

In gleicher Weise wie im Modellversuch lassen sich die HS eines Kaffee-Extraktes (5 mg Extraktivstoffe in 1 ml Aqua dest. gelöst) von niedermolekularen Begleitstoffen abtrennen (Fig. 2). Eine weitere Fraktionierung der Begleitstoffe wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Im Eluat (2 ml-Fractionen) wurde die Extinktion bei 285 nm und bei 324 nm gemessen. Die in Fig. 2 links vom Schnittpunkt beider Extinktionskurven gelegenen Fraktionen wurden den HS zugeordnet (Extinktion bei 285 nm größer als bei 324 nm). Die HS-haltigen Fraktionen wurden vereinigt und der HS-Gehalt