

Hildebert Wagner, Gerold Aurnhammer, Ludwig Hörhammer und Lorand Farkas

Untersuchungen über die Glykoside des Acacetins, II¹⁾

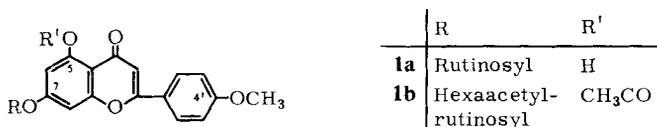
Notiz über die Identität von Acaciin aus *Robinia pseudoacacia* L. mit Linarin aus *Linaria vulgaris* Mill.

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

(Eingegangen am 18. September 1968)

Hattori²⁾ isolierte im Jahre 1926 aus den Blättern von *Robinia pseudoacacia* L. ein Acacetylglykosid, das er Acaciin nannte. Es sollte von Linarin³⁾, dem Acacetin-7-rutinosid^{4, 5)} (**1a**) aus *Linaria vulgaris* Mill. verschieden sein. Bei einer Untersuchung durch Zemplén und Mester⁶⁾ stellte sich heraus, daß das Acaciin (Schmp. 260–263°) ein Acacetin-7-rhamnoglucosid ist, das im Misch-Schmp. mit synthet. Linarin⁵⁾ (Schmp. 263–264°) eine Depression von 8° ergab. Durch Eisessigbehandlung wurde aus Roh-Acaciin ein zweites Glykosid, „Pectacaciin“, vom Schmp. 235° erhalten. Es sollte die amorphe Form von Acaciin sein. Um zu klären, worin sich Acaciin von Linarin, das bereits in mehreren Pflanzen aufgefunden wurde⁷⁾, unterscheidet, isolierten wir Acaciin erneut aus den Blättern von *Robinia pseudoacacia* L.

Wir hielten uns bei der Isolierung im Prinzip an die Methode von Zemplén und Mester⁶⁾. Dabei zeigte die chromatographische Analyse, daß sich das Acaciin durch Umkristallisieren aus verschiedenen von den Autoren beschriebenen Lösungsmitteln (Äthanol, Essigsäure oder wäßriges Pyridin) nicht von drei weiteren, etwas hydrophileren Glykosiden (vermutlich Triglykosiden) abtrennen ließ. Die Reindarstellung von Acaciin gelang durch Säulenchromatographie. Nach 2maligem Umkristallisieren aus verdünntem Pyridin schmolz „Acaciin“ scharf bei 275–276°. Im Vergleich dazu hat reines, durch Dehydrierung von synthetischem Isosakuranetin-7-rutinosid erhaltenes Linarin den Schmp. 275–276°⁸⁾. Misch-Schmp. und andere physikalische Daten von Acaciin und Linarin sowie der Glykosidacetate ergaben, daß Acaciin und Linarin identisch sind.



Die Namen *Acaciin* und *Pectacaciin* sind damit aus der Literatur zu streichen. Linarin (**1a**) ist 5,7-Dihydroxy-4'-methoxy-flavanon-7-β-[6-O-α-L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid].

¹⁾ I. Mitteil.: L. Farkas, A. Major und B. Vermes, Acta chim. Acad. Sci. hung. **42**, 393 (1964).

²⁾ S. Hattori, Acta phytochim. [Tokyo] **2**, 99 (1925).

³⁾ T. Klobb und A. Fandre, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **145**, 331 (1907).

⁴⁾ K. Merz und Y. Wu, Arch. Pharmaz. **274**, 126 (1936).

⁵⁾ G. Zemplén und R. Bogner, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1818 (1941).

⁶⁾ G. Zemplén und L. Mester, Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **56**, 2 (1950).

⁷⁾ W. Karrer, „Konstitution und Vorkommen der Organ. Pflanzenstoffe“, Birkhäuser Verlag, Basel/Stuttgart 1958.

⁸⁾ H. Wagner, G. Aurnhammer, L. Hörhammer, L. Farkas und M. Nögrádi, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1635.

Beschreibung der Versuche

Isolierung von Acaciin aus den Blättern von Robinia pseudoacacia L.: Analog der Methode von Zemplén und Mester⁶⁾ wurde 1 kg Blattdroge mit Wasser extrahiert. Das erhaltene, von Zemplén⁶⁾ als Rohacaciin bezeichnete Mischkristalliat wurde auf Kieselgelsäulen (4 × 60 cm, Merck 0.05–0.2 mm) mit Äthylacetat/Methanol/Wasser (80 : 14 : 10) chromatographiert. Die ersten gelblich gefärbten Fraktionen enthielten reines **1 a**, das aus verd. Methanol kristallisierte. Aus verd. Pyridin farblose Nadeln vom Schmp. 275–276° in 0.05proz. Ausb. (Lit.⁸⁾: Schmp. 275–277°). Im Gemisch mit Linarin entstand keine Schmp.-Depression. IR-, UV- und NMR-Spektren stimmten mit denen von Linarin völlig überein. Das bei 120° im Hochvak. getrocknete Glykosid enthält nach Karl Fischer 1 Mol Kristallwasser (ber. 3.0%, gef. 2.8%).

$C_{28}H_{32}O_{14} \cdot H_2O$ (610.6) Ber. C 55.13 H 5.66 Gef. C 55.08 H 5.61

UV (Methanol p. a.): λ_{max} (log ϵ) 269 (4.27), 339 m μ (4.25). Das in üblicher Weise aus Acaciin dargestellte Heptaacetat (**1 b**) stimmte im Schmp., in der optischen Drehung und im NMR-Spektrum mit dem Linarin-heptaacetat überein.

$C_{42}H_{46}O_{21}$ (886.8) Ber. C 56.83 H 5.23 Gef. C 56.72 H 5.35

Vergleich von physikalischen Daten der Glykoside verschiedener Herkunft

Substanz	Schmp.	spezif. Drehung in Pyridin	Acetat- Schmp.
„Acaciin“ neu isol.	275–276°	$[\alpha]_D^{25}$: –90.3°	123–125°
Linarin synthet. ⁸⁾	275–276°	$[\alpha]_D^{25}$: –88.2°	123–125°
Linarin natürl.	275–277°	$[\alpha]_D^{25}$: –87.3° ⁵⁾	123–125° ⁴⁾

[440/68]