

Hildebert Wagner, Wolfgang Budweg, Ludwig Hörhammer, Barbala Vermes und Lorand Farkas

Transacylierungsreaktionen in der Flavonoid-Reihe ^{*}), VI ¹⁾

Synthese von Luteolin-7- β -rutinosid (Scolymosid) sowie 3'.4'-Di-*O*-methyl-luteolin-7- β -neohesperidosid und -7- β -rutinosid

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

(Eingegangen am 19. März 1971)

Die Struktur des aus *Cynara Scolymus* L. isolierten Scolymosids (**1a**) wurde durch Kupplung von 7-Hydroxy-5.3'.4'-tribenzoyloxy-flavon (**7**) mit α -Acetobromrutinose und anschließende Entfernung der Schutzgruppen endgültig bewiesen. Außerdem wurden 3'.4'-Di-*O*-methyl-luteolin-7- β -neohesperidosid (**4a**) und das damit isomere -7- β -rutinosid (**8a**) auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert.

Transacylation Reactions in the Flavonoid Series ^{*}), VI ¹⁾

Synthesis of Luteolin-7- β -rutinoside (Scolymoside) and 3'.4'-Di-*O*-methyl-luteolin-7- β -neohesperidoside and -7- β -rutinoside

The structure of scolymoside (**1a**), isolated from *Cynara scolymus* L., was unambiguously proved by condensation of α -acetobromorutinose with 5,3',4'-tri(benzoyloxy)-7-hydroxyflavone (**7**), and subsequent removal of the protecting groups. 3',4'-di-*O*-methyl-luteolin-7- β -neohesperidoside (**4a**) and the corresponding isomeric -7- β -rutinoside (**8a**) were prepared by two different routes.

Im Jahre 1956 isolierten Masquelier und Michaud²⁾ aus *Cynara scolymus* L. ein bisher nicht beschriebenes Glykosid, das bei der Hydrolyse Luteolin (**5a**) und das Disaccharid Rhamnoglucose ergab. Die Autoren nannten es Scolymosid. 1961 gewannen Nakaoki, Morita und Isetani³⁾ aus *Lonicera japonica* Thunb. ein Glykosid gleicher Zusammensetzung, dem sie den Namen Lonicerin^{**}) gaben und das sie nach Permethylierung als ein Luteolin-7-*O*-rhamnoglucosid identifizierten. Die Verknüp-

^{*}) Teil der Dissertation W. Budweg, Univ. München 1970.

^{**}) Nicht zu verwechseln mit dem Alkaloid gleichen Namens.

¹⁾ V. Mitteil.: L. Farkas, M. Nogradi, B. Vermes, A. Wolfner, H. Wagner, L. Hörhammer und H. Krämer, Chem. Ber. **102**, 2583 (1969).

²⁾ J. Masquelier und J. Michaud, Bull. Soc. pharmac. Bordeaux **95**, 65 (1956); **96**, 103 (1957).

³⁾ T. Nakaoki, N. Morita und A. Isetani, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **81**, 558 (1961).

fungsstelle der beiden Zucker im Disaccharid konnten sie nicht klären. *Nakabayashi*⁴⁾, der im gleichen Jahr Lonicerin aus verschiedenen Citrus-Arten isolierte, vermutete, daß es sich bei dem Disaccharid um Neohesperidose handelte. Erst 1964 fanden *Dranik*, *Chernobai* und *Kolesnikov*⁵⁾, daß das Disaccharid des Luteolin-7-rhamnoglucosids aus *Cynara scolymus* L. (Schmp. 192–196°) eindeutig Rutinosestruktur besitzt.

Etwa zur gleichen Zeit isolierten *Chopin*, *Roux* und *Durix*⁶⁾ aus *Citrus limon* (L.) Burm. f. und *Olechnowicz-Stepien* und *Krug*⁷⁾ aus *Capsella bursa pastoris* (L.) Medik. je ein Luteolin-7-rhamnoglucosid, das sie ebenfalls als Rutinosid identifizierten. Der Schmelzpunkt des Glykosids aus *Capsella bursa pastoris* wurde mit 184–187° angegeben. Das gleiche Glykosid wurde 1967 von *Marczal* und *Kolos-Pethes*⁸⁾ ein zweites Mal aus *Capsella bursa pastoris* (L.) Medik. isoliert. Schließlich fanden es 1968 *Markham* und *Mabry*⁹⁾ in *Baptisia lecontei* Torr. et Gray.

1969 gelang *Inouye* und Mitarbb.¹⁰⁾ aus *Veronicastrum sibiricum* Pennell. die Isolierung eines mit **1a** isomeren Luteolin-7-rhamnoglucosids vom Schmp. 249–251°. In Zusammenarbeit mit *Inouye*¹⁰⁾ konnte von uns durch NMR-Spektroskopie des Glykosidacetats für das Disaccharid die Struktur 2-O- α -L-Rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid (Neohesperidose) (**2a**) wahrscheinlich gemacht und durch die Synthese anschließend bewiesen werden.

Zum Strukturbeweis von Glykosid **1a** synthetisierten wir dieses ausgehend von 7-Hydroxy-5,3'.4'-tribenzoyloxy-flavon (**7**), das wir durch Transacylierungs-Reaktion^{1,11)} aus Tetrabenzoyl-luteolin (**6**) herstellten. Glykosidierung mit α -Acetobromrutinose¹²⁾ und Verseifung des Kupplungsproduktes mit Natriummethylatlösung lieferte Luteolin-7-O-rutinosid vom Schmp. 186–189° (**1a**) (*Scolymosid*). Das NMR-Spektrum des Acetates von **1a** (**1b**) bewies das Vorliegen von 5.7.3'.4'-Tetrahydroxyflavon-7- β -[6-O- α -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosyl]-nonaacetat. Der DC-UV-IR-Vergleich, sowie der Mischschmelzpunkt des synthetischen **1a** mit natürlichem *Scolymosid* aus *Capsella bursa pastoris* ergab Übereinstimmung. Der optische Drehwert lag niedriger ($[\alpha]_D^{25}$: -51°) als für das Lonicerin³⁾ ($\alpha = -83.5^\circ$) angegeben wurde. Bis auf diesen nicht geklärten Unterschied dürfte es sich demnach auch bei den aus Lonicera- und Citrus-Arten isolierten Luteolin-7-rhamnoglucosiden um *Scolymosid* gehandelt haben. Der Name Lonicerin für das Flavonglykosid ist demnach aus der Literatur zu streichen.

⁴⁾ *T. Nakabayashi*, Nippon Nogeikagaku Kwaiji **35**, 945 (1961), C. A. **60**, 11043h (1964).

⁵⁾ *L. J. Dranik*, *V. J. Chernobai* und *D. G. Kolesnikov*, Med. Prom. UdSSR **18**, 23 (1964), C. A. **61**, 11010b (1964).

⁶⁾ *J. Chopin*, *B. Roux* und *A. Durix*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **258**, 3111 (1964).

⁷⁾ *W. Olechnowicz-Stepien* und *H. Krug*, Dissertat. pharmaz. [Warszawa] **17**, 389 (1965).

⁸⁾ *G. Marczal* und *E. Kolos-Pethes*, Gyógyszerésztudományi Értésítő **11**, 179 (1967), C. A. **68**, 6223a (1968).

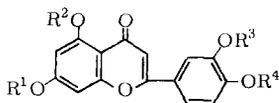
⁹⁾ *K. Markham* und *T. Mabry*, Phytochem. **7**, 791 (1968).

¹⁰⁾ *H. Inouye*, *T. Aoki*, *H. Wagner*, *L. Hörhammer*, *G. Aurnhammer* und *W. Budweg*, Chem. Ber. **102**, 3009 (1969).

¹¹⁾ *L. Farkas*, Pharmakognosie and Phytochemistry, 1st Int. Congress, Munich 1970, ed. by *H. Wagner*, *L. Hörhammer*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, New York.

¹²⁾ *G. Zemplén* und *A. Gerecs*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1099 (1937).

Neben den isomeren 7-*O*-Rhamnoglucosiden **1a** und **2a** vom Luteolin-Typ ist bisher nur vom 4'-Methyläther des Luteolins ein 7-*O*-Rhamnoglucosid, das Diosmetin-7-rutinosid Diosmin (**10**), aufgefunden worden. Da anzunehmen war, daß eines Tages auch die entsprechenden 7-*O*-Rhamnoglucoside des 3',4'-Di-*O*-methyl-luteolins (**5b**) in Pflanzen gefunden werden, synthetisierten wir auch diese beiden isomeren Glykoside **4a** und **8a**.



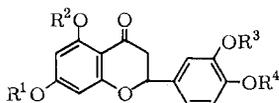
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1a	β-Rutinosyl	H	H	H
b	β-Rutinosyl-hexa- acetat	COCH ₃	COCH ₃	COCH ₃
2a	β-Neohesperidosyl	H	H	H
b	β-Neohesperidosyl- hexaacetat	COCH ₃	COCH ₃	COCH ₃
4a	β-Neohesperidosyl	H	CH ₃	CH ₃
b	β-Neohesperidosyl- hexaacetat	COCH ₃	CH ₃	CH ₃
5a	H	H	H	H
b	H	H	CH ₃	CH ₃
6	C ₆ H ₅ CO			
7	H	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ CO
8a	β-Rutinosyl	H	CH ₃	CH ₃
b	β-Rutinosyl-hexa- acetat	COCH ₃	CH ₃	CH ₃
10	β-Rutinosyl	H	H	CH ₃

Nach den guten Erfahrungen bei der Synthese des Poncirins¹³⁾ kondensierten wir Phloracetophenon-4-β-neohesperidosid^{13, 14)} mit Veratrumaldehyd in alkoholischer Kalilauge und erhielten durch Ringschluß mit Salzsäure zunächst 3',4'-Di-*O*-methyl-eriodictyol-7-β-neohesperidosid (**3a**)¹⁵⁾. Dehydrierung seines Heptaacetates (**3b**) mit Jod in Eisessig/Acetanhydrid/Kaliumacetat¹³⁾ lieferte nach dem Verseifen das entsprechende Flavon-7-*O*-neohesperidosid **4a** vom Schmp. 184–186°. – Das mit **4a** isomere 7-*O*-Rutinosid **8a** synthetisierten wir auf zwei Wegen: einmal durch direkte Glykosidierung von 3',4'-Di-*O*-methyl-luteolin (**5b**), das wir durch saure Hydrolyse aus **4a** gewonnen hatten, und zum zweiten aus Hesperidin (**9a**). Wir dehydrierten und entacetylierten dessen Vollacetat (**9b**) zum Diosmin (**10**) und führten dieses durch partielle Methylierung mit Dimethylsulfat in Dimethylformamid-Lösung in das 3',4'-

¹³⁾ H. Wagner, G. Aurnhammer, L. Hörhammer, L. Farkas und M. Nogradi, Chem. Ber. **102**: 785 (1969).

¹⁴⁾ R. Horowitz und G. Gentili, Tetrahedron [London] **19**, 773 (1963).

¹⁵⁾ J. Chopin und G. Dellamonica, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **262**, 1712 (1966).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
3a	β-Neohesperidosyl	H	CH ₃	CH ₃
b	β-Neohesperidosyl-hexaacetat	COCH ₃	CH ₃	CH ₃
9a	β-Rutinosyl	H	H	CH ₃
b	β-Rutinosyl-hexaacetat	COCH ₃	COCH ₃	CH ₃

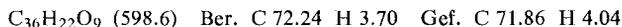
Di-*O*-methyl-luteolin-7-β-rutinosid (**8a**) über. Die auf zwei verschiedenen Wegen synthetisierten Glykoside **8a** vom Schmp. 230–232° sowie ihre Acetate (**8b**) waren identisch.

Frau Prof. *W. Olechnowicz-Stepien* danken wir herzlich für Testsubstanzen von Luteolin-7-rutinosid.

Beschreibung der Versuche¹⁶⁾

5.7.3'.4'-Tetrabenzoyloxy-flavon (6): 5.0 g *Luteolin (5a)* wurden mit je 50 ccm *Pyridin* und *Benzoylchlorid* 6 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Darauf wurde in 5proz. eiskalter *Salzsäure* aufgenommen, wobei sich ein öliges Produkt absetzte. Nach Abdekantieren des Wassers wurde das Öl in *Methanol/Aceton* aufgenommen und mehrmals daraus kristallisiert. Schmp. 202–204° (Lit.¹⁷⁾: 200–201°). Ausb. 6.6 g (81%).

7-Hydroxy-5.3'.4'-tribenzoyloxy-flavon (7): 1.5 g **6**, 0.54 g *Silbercarbonat*, 0.21 g *Phenol* und 15 ccm wasserfreies *Pyridin* wurden 3 Stdn. bei 0° gerührt. Dann wurde durch ein engporiges Filter in 100 ccm 5proz. *Perchlorsäure* eingetropft und der dabei entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausb. 1.2 g. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus *Aceton/Methanol* und schließlich aus Äthanol in farblosen Nadeln kristallisiert. Schmp. 222–225°.



5.7.3'.4'-Tetrahydroxy-flavon-7-β-[6-O-α-L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid], Luteolin-7-β-rutinosid, Scolymosid (1a): 0.7 g **7** und 1.5 g *α-Acetobromrutinose* wurden in 10 ccm *Pyridin* mit 1.0 g *Sikkon Fluka* (Buchs SG, Schweiz) und 1.0 g *Silbercarbonat* versetzt und 2 Stdn. unter Lichtabschluß bei Raumtemp. geschüttelt. Der Ansatz wurde in 100 ccm 15proz. eisgekühlte *Kaliumchloridlösung* getropft und mit *Eisessig* angesäuert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in *Aceton* aufgenommen und zentrifugiert, das von den Silbersalzen befreite klare Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit *Benzol/Äthylacetat* (1 : 2) an einer *Kieselgelsäule* chromatographiert. Die das *Kupplungsprodukt* enthaltenden Fraktionen wurden zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 0.5 *n Natriummethylatlösung*

¹⁶⁾ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit dem *Varian A 60* aufgenommen.

¹⁷⁾ *H. Kiliani* und *O. Mayer*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **34**, 3577 (1901).

entacetyliert. **1a** kristallisierte aus verd. Methanol. Schmp. 186–189°. Ausb. 45 mg (6.5%). Nach Trocknen i. Hochvak. enthält das Glykosid 1 Mol Wasser. $[\alpha]_D^{27}$: -50.98° ($c = 0.562$, in Pyridin).

$C_{27}H_{30}O_{15} \cdot H_2O$ (612.6) Ber. C 52.94 H 5.27 Gef. C 53.30 H 4.99

UV (Methanol p. a.): λ_{max} (lg ϵ) 254 (4.25), 350 (4.30), Infl. 265 nm (4.21).

5.7.3'.4'-Tetrahydroxy-flavon-7- β -[6-O- α -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid]-nonaacetat, Luteolin-7- β -rutinosid-nonaacetat, Scolymosid-nonaacetat (**1b**): 50 mg **1a** wurden in Pyridin/Acetanhydrid (1:1) über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung erhielten wir aus verd. Methanol 71 mg (86.5%) kristallines Acetat vom Schmp. 129–130°. $[\alpha]_D^{20}$: -51.73° ($c = 0.8$, in Chloroform).

$C_{45}H_{48}O_{24}$ (972.9) Ber. C 55.56 H 4.97 Gef. C 55.80 H 5.04

NMR (CDCl₃, int. TMS): Acetylgruppen δ 1.9–2.2 (18H) und 2.3–2.5 (9H); Aglykon: 3-H 6.58, 6-H 6.7 (d, $J = 2$ Hz), 8-H 7.0 (d, $J = 2.5$ Hz), 5'-H 7.36 (d, $J = 9$ Hz), 2',6'-H 7.67–7.85; Zuckerprotonen: Rhamnose-CH₃ 1.17 (d, $J = 6$ Hz), Glucose-5,6,6-H und Rhamnose-5-H 3.8 (4H), Glucose-1,2,3,4-H und Rhamnose-2,3,4-H 5.2–5.4 (7H), Rhamnose-1-H. 4.75.

5.7-Dihydroxy-3'.4'-dimethoxy-flavanon-7- β -[2-O- α -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid]-heptaacetat (**3b**): 0.5 g 5.7-Dihydroxy-3'.4'-dimethoxy-flavanon-7- β -[2-O- α -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid]¹⁵ (**3a**) wurden in Pyridin/Acetanhydrid (1:1) über Nacht bei Raumtemp. acetyliert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Das Acetat kristallisierte aus Äthanol. Schmp. 120–122°. Ausb. 0.58 g (79%). $[\alpha]_D^{24}$: -34.88° ($c = 1.325$, in Chloroform).

$C_{43}H_{50}O_{22}$ (918.9) Ber. C 56.21 H 5.48 Gef. C 56.35 H 5.61

NMR (CDCl₃, int. TMS): Acetylgruppen δ 1.9–2.5 (18H) und 2.4 (3H); Aglykon: 2-H 5.55, 6-H 6.4 (d, $J = 2.5$ Hz), 8-H 6.6 (d, $J = 2$ Hz), 2',5',6'-H 7.0 (3H); Zuckerprotonen: Rhamnose-CH₃ 1.25 (d, $J = 6$ Hz), Glucose-2,5,6,6-H, Rhamnose-5-H und Aglykon-OCH₃ 3.85–4.3 (11.2H), Glucose-1,3,4-H und Rhamnose-1,2,3,4-H 5.0–5.45 (7H).

5.7-Dihydroxy-3'.4'-dimethoxy-flavon-7- β -[2-O- α -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid] (**4a**): 1.5 g **3b** wurden in 15 ccm Eisessig/Acetanhydrid (4:1) mit 1.5 g Kaliumacetat und 0.75 g Jod 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde in 300 ccm 0.5proz. eiskalte Kaliumjodidlösung getropft, der Niederschlag abgesaugt, in Methanol aufgenommen, mit wenigen Tropfen Natriumhydrogensulfidlösung entfärbt und durch Eiszugabe das Acetat gefällt. Das getrocknete Rohacetat wurde in Methanol mit 0.5 n Natriummethylatlösung 30 Min. bei 0° behandelt. Nach Neutralisation mit Eisessig fiel in der Kälte **4a** aus und wurde aus Dimethylsulfoxid/Methanol umkristallisiert. Schmp. 184–186°. Ausb. 0.5 g (49%). $[\alpha]_D^{27}$: -98.44 ($c = 1.53$, in Pyridin).

$C_{29}H_{34}O_{15}$ (622.6) Ber. C 55.95 H 5.50 2OCH₃ 9.97 Gef. C 55.40 H 5.52 OCH₃ 10.28

UV (Methanol p. a.): λ_{max} (lg ϵ) 249 (4.30), 268 (4.27), 341 nm (4.34).

5.7-Dihydroxy-3'.4'-dimethoxy-flavon-7- β -[2-O- α -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid]-heptaacetat (**4b**): 0.25 g **4a** wurden in Pyridin/Acetanhydrid (1:1) über Nacht bei Raumtemp. acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung aus Methanol Kristalle vom Schmp. 210–211°. Ausb. 0.3 g (81%). $[\alpha]_D^{27}$: -46.92° ($c = 0.702$, in Chloroform).

$C_{43}H_{48}O_{22}$ (916.9) Ber. C 56.32 H 5.28 Gef. C 56.65 H 5.22

NMR (CDCl₃, int. TMS): Acetylgruppen δ 1.9–2.2 (18.6H) und 2.4 (3H); Aglykon: 3-H 4.48, 6-H 6.65 (d, $J = 2.5$ Hz), 5', 8-H 6.9 (d, $J = 9$ Hz), 2',6'-H 7.3 (d, $J = 9$ Hz); Zuckerprotonen: Rhamnose-CH₃ 1.2 (d, $J = 6$ Hz), Glucose-2,5,6,6-H, Rhamnose-5-H und Aglykon-OCH₃ 3.8–4.25 (11H), Glucose-1,3,4-H und Rhamnose-1,2,3,4-H 4.95–5.3 (7H).

5.7-Dihydroxy-3',4'-dimethoxy-flavon (**5b**): 1.0 g **4a** wurden in einer Mischung aus 44 ccm Dimethylsulfoxid/Methanol (1:1) und 7 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der mit Methanol verdünnten Lösung kristallisierten in der Kälte 0.45 g (89%) Aglykon aus. Schmp. 279—280°.

$C_{17}H_{14}O_6$ (314.3) Ber. C 64.97 H 4.49 $2OCH_3$ 19.75 Gef. C 65.20 H 4.66 OCH_3 20.05

5.7-Dihydroxy-3',4'-dimethoxy-flavon-7- β -[6-O- α -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid] (**8a**): 0.5 g **5b** und 1.2 g α -Acetobromrutinose wurden in 10 ccm Pyridin mit 1.0 g Sikkon Fluka und 0.8 g Silbercarbonat 24 Stdn. unter Lichtabschluß bei Raumtemp. geschüttelt. Nach Aufarbeitung wie bei **1a** wurde das Kupplungsprodukt an einer Kieselgelsäule mit dem Elutionsmittel Benzol/Äthanol (9:1) chromatographiert. Nach Entacetylierung und Neutralisation kristallisierte **8a** aus Dimethylsulfoxid/Methanol. Schmp. 230—232°. Ausb. 0.31 g (31%). Nach Trocknung i. Hochvak. enthält das Glykosid 1 Mol Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: -81.99° ($c = 1.11$, in Pyridin).

$C_{29}H_{34}O_{15} \cdot H_2O$ (640.6) Ber. C 54.37 H 5.66 $2OCH_3$ 9.69 Gef. C 54.05 H 5.30 OCH_3 9.77

UV (Methanol p. a.): λ_{max} (lg ϵ) 251 (4.24), 268 (4.22), 341 nm (4.28).

5.7-Dihydroxy-3',4'-dimethoxy-flavon-7- β -[6-O- α -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid]-heptaacetat (**8b**): 0.1 g **8a** wurden in Pyridin/Acetanhydrid (1:1) über Nacht bei Raumtemp. acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisierten aus verd. Methanol 85 mg **8b** vom Schmp. 127—129°. $[\alpha]_D^{25}$: -48.02° ($c = 1.218$, in Chloroform).

$C_{43}H_{48}O_{22}$ (916.9) Ber. C 56.33 H 5.28 Gef. C 56.55 H 5.25

NMR ($CDCl_3$, int. TMS): Acetylgruppen δ 1.85—2.15 (18H) und 2.4 (3H); Aglykon: 3-H 6.48, 6-H 6.65 (d, $J = 3$ Hz), 5',8-H 6.9 (d, $J = 9$ Hz), 2',6'-H 7.3 (d, $J = 9$ Hz); Zuckerprotonen: Rhamnose- CH_3 1.2 (d, $J = 6$ Hz), Glucose-2,5,6,6-H, Rhamnose-5-H und Aglykon- OCH_3 3.8—4.3 (11H), Glucose-1,3,4-H und Rhamnose-1,2,3,4-H 4.95—5.4 (7H).

5.7-Dihydroxy-3',4'-dimethoxy-flavon-7- β -[6-O- α -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid] (**8a**): 0.6 g des aus Hesperidin (**9a**) durch Dehydrierung seines Octaacetates (**9b**) und Entacetylierung gewonnenen Diosmins (**10**) wurden in 20 ccm Dimethylformamid mit 0.15 g Dimethylsulfat und 2.0 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat 72 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die hierbei entstandene Gallerte wurde mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesaugt und reichlich mit Wasser gewaschen; aus Dimethylsulfoxid/Methanol kristallisierte **8a** vom Schmp. 229 bis 232°. Ausb. 0.26 g (43%). Der Mischschmp. mit dem aus **5b** und α -Acetobromrutinose sowie anschließender Entacetylierung dargestellten Glykosid war ohne Depression. Auch die Acetate stimmten überein.

[107/71]