

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

105. Jahrg. Nr. 11

S. 3505—3758

*Loránd Farkas, Borbála Vermes und Mihály Nógrádi*

## Die erste Synthese von drei natürlichen Quercetin-glycosiden (Spiraeosid, Quercetin-5- und -3'-O- $\beta$ -D-glucoopyranosid)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest, Ungarn

(Eingegangen am 15. Juni 1972)

Ausgehend von spezifisch blockierten Derivaten des Quercetins wurde die eindeutige Synthese von Quercetin-4'-O- $\beta$ -D-glucoopyranosid (Spiraeosid) (1), Quercetin-5-O- $\beta$ -D-glucoopyranosid (4) und Quercetin-3'-O- $\beta$ -D-glucoopyranosid (7) ausgeführt.

**The first Synthesis of Three Natural Quercetin Glucosides (Spiraeoside, Quercetin 5- and 3'-O- $\beta$ -D-Glucoopyranoside)**

Using suitably blocked derivatives of quercetin, unambiguous syntheses of the title compounds (1, 4, 7) were carried out.

Quercetin zeichnet sich durch die außerordentliche Vielfalt seiner Glykoside aus. So wurden z. B. alle fünf möglichen Monoglycoside (3-, 5-, 7-, 3'- und 4'-) aus Pflanzenmaterial isoliert. In früheren Mitteilungen beschrieben wir die Synthese der 3-<sup>1)</sup> und 7-Monoglycoside<sup>2)</sup> des Quercetins und jetzt können wir über die Synthese der ausstehenden drei Monoglycoside (5-, 3'- und 4'-) berichten.

Das 4'-Glucosid von Quercetin (Spiraeosid, 1) wurde erstmals mit Schmp. 209 bis 211° von Casparis und Steinegger<sup>3)</sup> aus *Spiraea ulmaria* isoliert. Die von denselben Autoren in Angriff genommene Strukturaufklärung<sup>4)</sup> konnte später durch Hörhammer und Hänsel<sup>5)</sup> abgeschlossen werden. Reinstes Spiraeosid vom Schmp. 218—221° wurde von Wagner aus *Filipendula ulmaria* gewonnen<sup>6)</sup>.

1) L. Hörhammer, H. Wagner, H.-G. Arndt, R. Dirscherl und L. Farkas, Chem. Ber. 101, 450 (1968).

2) L. Farkas, M. Nógrádi, B. Vermes, A. Wolfner, H. Wagner, L. Hörhammer und H. Krämer, Chem. Ber. 102, 2583 (1969).

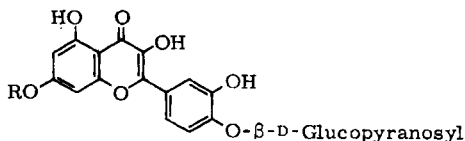
3) P. Casparis und E. Steinegger, Pharmac. Acta Helvetiae 20, 174 (1946).

4) P. Casparis, P. Sprecher und H. J. Müller, Pharmac. Acta Helvetiae 21, 341 (1947).

5) L. Hörhammer und R. Hänsel, Arch. Pharmaz. 287, 36 (1954).

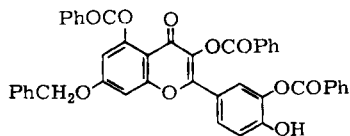
6) J. Wagner, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 335, 232 (1964).

Zur Synthese des Spiraeosids benützten wir das mit unserer Transacylierungsmethode früher hergestellte <sup>7)</sup> 4'-Hydroxy-7-benzyloxy-3,5,3'-tribenzyloxy-flavon (3). Kupplung von 3 mit Acetobromglucose, Verseifung zu 2 und Entfernung der Benzylgruppe führte zu Quercetin-4'-O- $\beta$ -D-glucopyranosid (1), das mit dem natürlichen Spiraeosid identisch war.



1: R = H

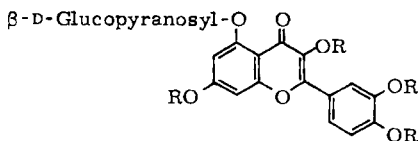
2: R = CH<sub>2</sub>Ph



3

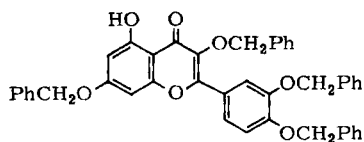
Quercetin-5-O-glucosid (4), der erste Vertreter der Flavonol-5-glucoside, wurde von *Harborne* in den Blüten von *Lamium album* nachgewiesen<sup>8)</sup>, aber nicht näher charakterisiert. Ein geeignetes Aglykon zur Herstellung von 4, 5-Hydroxy-3,7,3',4'-tetrabenzyloxy-flavon (6), ist durch Benzylieren von freiem Quercetin leicht zugänglich. Die Struktur von 6 folgt aus der positiven Eisen(III)-chlorid-Reaktion und aus den NMR- und UV-Spektren. Das UV-Spektrum war verschieden von dem des Quercetin-5,7,3',4'-tetramethyläthers<sup>9)</sup>.

Die Inaktivierung des C-5-Hydroxyls durch Chelierung, ein Faktor, der bei der selektiven Benzylierung von Vorteil war, beeinträchtigte die Ausbeute der Kupplung von 6 mit Acetobromglucose (etwa 10%) ungünstig. Das nach Verseifung kristallisiert erhaltene Tetrabenzylglucosid (5) ergab nach katalytischer Hydrierung kristallines Quercetin-5-O- $\beta$ -D-glucopyranosid (4) vom Schmp. 244–246° (Acetat Schmp. 218–221°). Chromatographisches Verhalten von Syntheseprodukt und Naturstoff waren identisch<sup>10)</sup>.



4: R = H

5: R = CH<sub>2</sub>Ph



6

Die Literatur über Quercetin-3'-O-glucosid (7) ist widerspruchsvoll. 7 vom Schmp. 216° isolierten erstmals *Hergert* und *Goldschmid*<sup>11)</sup> aus den Nadeln der Douglas-

<sup>7)</sup> L. Farkas, B. Vermes und M. Nógrádi, Acta chim. Acad. Sci. hung. 73, 107 (1972).

<sup>8)</sup> J. B. Harborne, Phytochemistry 6, 1569 (1967).

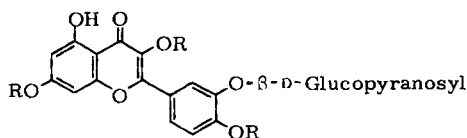
<sup>9)</sup> T. J. Mabry, K. R. Markham und M. B. Thomas, The Systematic Identification of Flavonoids, Spektrum Nr. 75, Springer-Verlag, Berlin 1970.

<sup>10)</sup> Für die Ausführung des Vergleiches sind wir Herrn Prof. J. B. Harborne, Reading, dankbar.

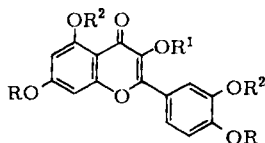
<sup>11)</sup> H. L. Hergert und O. Goldschmid, J. org. Chemistry 23, 700 (1958).

Tanne (1958). Die Struktur des Glucosids wurde durch Methylierung und Hydrolyse zu Quercetin-3.5.7.4'-tetramethyläther bewiesen. Später gewann *Wagner*<sup>12)</sup> aus Roßkastanien ein Quercetin-monoglucosid, dessen Identität mit **7** wegen des höheren Schmelzpunktes (240–241°) erst später erkannt wurde<sup>6)</sup>. Weniger reines (Schmp. 228–230°), jedoch auch durch Acetylieren charakterisiertes Quercetin-3'-O-glucosid isolierten sowjetische Forscher aus den Blüten von *Gossypium hirsutum*<sup>13, 14)</sup> und *G. herbaceum*<sup>15)</sup>.

Bei der Synthese von **7** gingen wir von Quercetin-7.4'-dibenzyläther<sup>16)</sup> (**9**) aus. Da die Kupplung von **9** mit Acetohalogenzuckern zu 3-Glykosiden führt<sup>1)</sup>, ist es zu erwarten, daß eine vorsichtige Benzylierung desselben vorwiegend zu dem 3.7.4'-Tribenzyläther **10** führt. Tatsächlich erhielten wir in dieser Reaktion neben 25% unverändertem Dibenzyläther **9** und wenig Tetrabenzyläther **6** in 40% Ausbeute den erwünschten Quercetin-3.7.4'-tribenzyläther (**10**). Entsprechend der angenommenen Struktur beobachtet man im UV-Spektrum nach Zugabe von Aluminiumchlorid eine bathochrome Verschiebung von nur +46 nm; bei 3.5-Dihydroxy-flavonen ist der entsprechende Effekt über 56 nm<sup>17)</sup>. Methylierung des Tribenzyläthers zu **11** und nachfolgende Entbenzylierung ergab den noch nicht beschriebenen Quercetin-5.3'-dimethyläther (**12**) (Schmp. 314–317°, Acetat Schmp. 197–199°). **12** war von dem bereits bekannten 3.5-Dimethyläther (Schmp. 299–301°, Acetat Schmp. 149–150°)<sup>18)</sup> und 3.3'-Dimethyläther des Quercetins (Schmp. 254–256°, Acetat Schmp. 195°)<sup>19)</sup> eindeutig verschieden.



	R
<b>7</b>	H
<b>8</b>	CH <sub>2</sub> Ph



	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>9</b>	CH <sub>2</sub> Ph	H	H
<b>10</b>	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	H
<b>11</b>	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>3</sub>
<b>12</b>	H	H	CH <sub>3</sub>

- 12) *J. Wagner*, *Naturwissenschaften* **47**, 158 (1960).  
 13) *P. K. Denliev, Z. P. Pakudina und A. S. Sadykov*, *Dokl. Acad. Nauk Uzb. SSR* **20**, 19 (1963), *C. A.* **60**, 10775 (1964).  
 14) *Z. P. Pakudina, A. S. Sadykov und P. K. Denliev*, *Khim. Prir. Soedin. Acad. Nauk Uzb. SSR* **1**, 67 (1965), *C. A.* **60**, 2123 d (1965).  
 15) *Z. P. Pakudina, A. A. Rakhimov, F. G. Kamaev, V. B. Leont'ev und A. S. Sadykov*, *Khim. Prir. Soedin.* **2**, 142 (1971), *C. A.* **75**, 31270 (1971).  
 16) *L. Jurd*, *J. org. Chemistry* **27**, 1294 (1962).  
 17) *l. c.* <sup>9)</sup>, S. 56. Quercetin-3-methyläther-4'-glucosid-7-diglucosid zeigt eine Verschiebung von 50 nm (ebenda).  
 18) *T. Sasaki*, *Yakugaku Zasshi* **84**, 195 (1958), *C. A.* **61**, 3062 (1964).  
 19) *N. K. Anand, S. R. Gupta, A. C. Jain, S. K. Mathur, K. S. Pankajamani und T. R. Seshadri*, *J. Sci. Ind. Res. (India)* **21B**, 322 (1962), *C. A.* **57**, 13712 (1962).

Kupplung von **10** mit Acetobromglucose führte in guter Ausbeute zu Quercetin-3,7,4'-tribenzyläther-3'-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosid (**8**). Entbenzylierung ergab das freie Glucosid **7** vom Schmp. 244–246° (Acetat Schmp. 174–176°), das mit einer Probe des Naturproduktes identifiziert wurde<sup>20)</sup>.

Nach unserem Wissen wurde bisher die Synthese eines Flavonoid-3'-*O*-glucosids noch nicht beschrieben<sup>21)</sup>.

### Beschreibung der Versuche<sup>22)</sup>

3.5.3'.4'-Tetrahydroxy-7-benzyloxy-flavon-4'-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosid, 7-*O*-Benzyl-quercetin-4'-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosid (**2**): Eine Lösung von 1.8 g (3 mMol) 4'-Hydroxy-7-benzyloxy-3.5.3'-tribenzyloxy-flavon. (**3**) und 2.46 g (6 mMol) Acetobromglucose in 20 ccm absol. Pyridin wurde mit 0.9 g (3.2 mMol) Silbercarbonat 4 Std. in der Kälte gerührt. Das Reaktionsgemisch filtrierte man in 150 ccm 10proz. Essigsäure und trennte den braunen Niederschlag ab. Dieser wurde getrocknet, in 20 ccm Aceton suspendiert, mit 6proz. wäbr. Kalilauge alkalisiert und über Nacht stehengelassen. Eindampfen und Verreiben des Rückstandes mit 10proz. Essigsäure ergab das mit Aglykon gemischte Glucosid. Weitere Mengen des Gemisches gewann man durch Extrahieren der Mutterlauge mit Äthylacetat. Trennung erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel mit ÄtOAc/MeOH/Wasser (100:16.5:13.5) als Laufmittel. Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig), 0.22 g (14%), Schmp. 256–259°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-38.8^\circ$  ( $c = 0.348$ , Pyridin).

$C_{28}H_{26}O_{12}$  (554.5) Ber. C 60.65 H 4.73 Gef. C 61.07 H 4.93

3.5.7.3'.4'-Pentahydroxy-flavon-4'-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosid, Quercetin-4'-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosid, Spiraeosid (**1**): Hydrogenolytisches Entbenzylieren von **2** (0.15 g) in Äthanol mit Palladiumkohle ergab nach üblicher Aufarbeitung **1** (0.11 g) als gelbe Nadeln (aus 80proz. MeOH), Schmp. 218–221° (Lit.<sup>6)</sup>: 218–221°, Misch-Schmp. mit dem Naturstoff 218–220°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-32.6^\circ$  ( $c = 0.708$ , Pyridin).

UV: In ÄtOH  $\lambda_{\max}$  254, 366 nm (log  $\epsilon$  4.164, 4.161); Lit.<sup>6)</sup>:  $\lambda_{\max}$  253, 366 nm.

$C_{21}H_{20}O_{12}$  (464.4) Ber. C 54.32 H 4.34 Gef. C 54.31 H 4.84

4'-Hydroxy-3.5.7.3'-tetraacetoxy-flavon-4'-*O*- $[\beta$ -*D*-glucopyranosid-tetraacetat], Quercetin-4'-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosid-octaacetat, Spiraeosid-octaacetat: Acetylierung von 0.15 g **1** mit Acetanhydrid/Pyridin bei Raumtemp. für 48 Std. ergab nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Äthanol das Octaacetat als farblose Nadeln vom Schmp. 161–163°.

$C_{37}H_{36}O_{20}$  (800.7) Ber. C 55.50 H 4.53 Gef. C 55.99 H 4.69

5-Hydroxy-3.7.3'.4'-tetrabenzyloxy-flavon, Quercetin-3.7.3'.4'-tetrabenzyläther (**6**): 10.0 g Quercetin, 30 g Kaliumcarbonat und 18 ccm Benzylchlorid wurden in 200 ccm Dimethylformamid 14 Std. bei 90° gerührt. Das Reaktionsgemisch verdünnte man mit 1 l Wasser und säuerte mit Salzsäure an. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal aus Essigsäure umkristallisiert. Gelbe Nadeln, 11 g (50%), Schmp. 144 bis 145°. Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol grünlich-braun.

20) Für die Überlassung von Proben des Quercetin-4'- und -3'-glucosids danken wir herzlich Herrn Dr. J. Wagner, München.

21) Über die Synthese des Quercetin-3,3'-bis-glucosids berichten wir in einem anderen Zusammenhang.

22) Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden mit dem Unicam SP 700-Spektrophotometer, die NMR-Spektren mit einem Perkin-Elmer R12 Instrument mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

UV: In ÄtOH  $\lambda_{\max}$  209, 257, 271 (Schulter) und 536 nm ( $\log \epsilon = 4.92, 4.59, 4.40$  und  $4.36$ ). In ÄtOH nach Zugabe von  $\text{AlCl}_3$   $\lambda_{\max}$  209, 277, 298 (Schulter) und 355 nm ( $\log \epsilon = 4.85, 4.15, 4.16$  und  $4.27$ ).

UV-Spektrum von *3-Hydroxy-5-7.3'.4'-tetramethoxy-flavon*<sup>9)</sup>: In MeOH 252, 270 (Schulter), 304 (Schulter) und 362 nm. In MeOH nach Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  262, 269 (Schulter), 303 (Schulter), 343 (Schulter) und 421 nm.

NMR (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.02, 5.10, 5.15, 5.27 (s, 8H, 4  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6.50 (s, 2H, 6-H, 8-H), 6.90 bis 7.30 (m, 23H, Aromaten-Protonen), 12.70 (s, 1H, 5-OH).

$\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{O}_7$  (662.7) Ber. C 77.92 H 5.17 Gef. C 77.80 H 5.18

*5-Hydroxy-3.7.3'.4'-tetrabenzyloxy-flavon-5-O- $\beta$ -D-glucopyranosid* (**5**): Eine Lösung von 2.8 g **6** und 3.0 g Acetobromglucose in 25 ccm absol. Pyridin wurde mit 2.8 g Silbercarbonat gerührt. In Abständen von 2 Std. gab man zum Reaktionsgemisch weitere Portionen von Acetobromglucose (insgesamt 3.0 g). Nach 18 Std. wurde das Gemisch, wie bei **2** beschrieben, aufgearbeitet und das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Benzol/ÄtOAc (1:1); nach Elution von **6** (2.1 g) ÄtOAc). Umkristallisieren der Glucosidfraktion ergab farblose Nadeln, 0.29 g (8.3%), Schmp. 108–111°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-60.7^\circ$  ( $c = 0.535$ , Pyridin).

$\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$  (824.8) Ber. C 71.34 H 5.37 Gef. C 70.87 H 5.42

*3.5.7.3'.4'-Pentahydroxy-flavon-5-O- $\beta$ -D-glucopyranosid*, *Quercetin-5-O- $\beta$ -D-glucopyranosid* (**4**): Katalytisches Entbenzylieren von 0.70 g **5** in 500 ccm warmem Äthanol mit Palladiumkohle ergab nach Umkristallisieren aus Methanol **4** als gelbe viereckige Blättchen, 0.3 g, Schmp. 244–246° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-105^\circ$  ( $c = 0.575$ , Pyridin).

UV: In ÄtOH  $\lambda_{\max}$  254, 369 nm ( $\log \epsilon = 4.143, 4.193$ ). In ÄtOH nach Zugabe von NaOÄt  $\lambda_{\max}$  342, 436 nm. Lit.<sup>8)</sup>:  $\lambda_{\max}$  in ÄtOH 254, 368 nm; nach Zugabe von NaOÄt Verschiebung + 67 nm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$  (464.4) Ber. C 54.32 H 4.34 Gef. C 54.23 H 4.81

*5-Hydroxy-3.7.3'.4'-tetraacetoxy-flavon-5-O- $[\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetat]*, *Quercetin-5-O- $\beta$ -D-glucopyranosid-octaacetat*: Acetylierung von 0.15 g **4** mit Acetanhydrid/Pyridin bei Raumtemp. für 24 Std. ergab nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 218–221°.

$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{O}_{20}$  (800.7) Ber. C 55.50 H 4.53 Gef. C 55.22 H 4.92

*5.3'-Dihydroxy-3.7.4'-tribenzyloxy-flavon*, *Quercetin-3.7.4'-tribenzyläther* (**10**): Ein gerührtes Gemisch von 964 mg (2 mMol) 3.5.3'-Trihydroxy-7.4'-dibenzyloxy-flavon (**9**)<sup>16)</sup>, 0.25 ccm (2 mMol) Benzylchlorid und einer Spatelspitze Kaliumjodid wurde zum Sieden erhitzt und innerhalb 1 Stde. in vier Portionen mit 140 mg (1 mMol) geglühtem Kaliumcarbonat versetzt. Nach weiteren 5 Std. filtrierte man die Lösung. Der Rückstand ergab nach Ansäuern 250 mg unverändertes **9**. Aus dem Filtrat wurde nach Einengen und Verarbeiten mit Wasser rohes **10** gewonnen. Nach Umkristallisieren aus Äthanol gelbe Nadeln, 400 mg (41%), Schmp. 144–145°, Misch-Schmp. mit **6** 117–127°.

NMR (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.05 (s, 4H, 2  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 5.12 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6.40 (s, 2H, 6-H, 8-H), 6.80–7.80 (m, 18H, Aromaten-Protonen), 12.85 (s, 1H, 5-OH).

UV: In ÄtOH  $\lambda_{\max}$  257 und 354 nm ( $\log \epsilon = 4.36$  und  $4.20$ ); in 0.02 M NaOÄt  $\lambda_{\max}$  267, 354 und 400 nm ( $\log \epsilon = 4.47, 4.20$  und  $4.15$ ); in MeOH nach Zugabe von  $\text{AlCl}_3$   $\lambda_{\max}$  281, 365 und 395 nm ( $\log \epsilon = 4.54, 4.26$  und  $4.26$ ).

$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_7$  (572.6) Ber. C 75.51 H 4.93 Gef. C 75.21 H 4.90

*5.3'-Dimethoxy-3.7.4'-tribenzyloxy-flavon (11)*: Methylierung von 573 mg **10** ergab nach Umkristallisieren aus Methanol/Aceton und Methanol 380 mg **11** als farblose Nadeln, Schmp. 116–118°.

$C_{38}H_{32}O_7$  (600.6) Ber. C 75.98 H 5.37 Gef. C 75.71 H 5.78

*3.7.4'-Trihydroxy-5.3'-dimethoxy-flavon, Quercetin-5.3'-dimethyläther (12)*: 280 mg **11** ergaben nach katalytischer Entbenzylierung in Aceton mit Palladiumkohle und Umkristallisieren aus Äthanol 130 mg kleine gelbe Nadeln, Schmp. 314–317°.

$C_{17}H_{14}O_7$  (330.3) Ber. C 61.82 H 4.27 Gef. C 61.92 H 4.30

*5.3'-Dimethoxy-3.7.4'-triacetoxy-flavon*: Acetylierung von **12** mit Acetanhydrid/Natriumacetat ergab nach üblicher Aufarbeitung farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 197–199°.

$C_{23}H_{20}O_{10}$  (456.4) Ber. C 60.52 H 4.42 Gef. C 61.10 H 4.48

*5.3'-Dihydroxy-3.7.4'-tribenzyloxy-flavon-3'-O- $\beta$ -D-glucopyranosid (8)*: 1.45 g **10**, 820 mg Acetobromglucose und 1.45 g Silbercarbonat wurden in 20 ccm Pyridin bei Raumtemp. 2.5 Stdn. gerührt. Nach Zugabe von weiteren 820 mg Acetobromglucose wurde das Rühren noch 2.5 Stdn. fortgesetzt und dann das Reaktionsgemisch wie bei **2** beschrieben aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit Äthylacetat als Laufmittel ergab 0.6 g des Aglykons **10** und 0.53 g (30%) des Glucosids. Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Aceton (4 : 1) gelbe Blättchen, Schmp. 234–237°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-46.9^\circ$  ( $c = 0.624$ , Pyridin).

$C_{42}H_{38}O_{12}$  (734.7) Ber. C 68.52 H 5.21 Gef. C 68.23 H 4.84

*3'-Hydroxy-3.7.4'-tribenzyloxy-5-acetoxy-flavon-3'-O- $[\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetat]*: Acetylierung von **8** mit Acetanhydrid/Pyridin ergab nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Äthanol/Aceton (4 : 1) das Pentaacetat, Schmp. 172–175°.

$C_{52}H_{48}O_{17}$  (944.8) Ber. C 66.09 H 5.12 Gef. C 65.82 H 5.12

*3.5.7.3'.4'-Pentahydroxy-flavon-3'-O- $\beta$ -D-glucopyranosid, Quercetin-3'-O- $\beta$ -D-glucopyranosid (7)*: Hydrierung von 230 mg **8** mit Palladiumkohle in Aceton ergab 120 mg **7** als gelbe Nadeln (aus 60proz. wäBr. Aceton), Schmp. 244–246° (Lit.<sup>6)</sup>: 240–241°), Misch-Schmp. mit dem Naturstoff 239–246°.

UV: In Äthanol  $\lambda_{\max}$  252, 367 nm ( $\log \epsilon = 4.16$  und 4.17); in 0.002 *m* NaOÄt  $\lambda_{\max}$  277 und 331 nm ( $\log \epsilon = 4.11$  und 4.16); in ÄtOH nach Zugabe von  $AlCl_3$   $\lambda_{\max}$  264, 305 (Schulter), 354 und 429 nm ( $\log \epsilon = 4.28, 3.81, 3.90$  und 4.27). Lit.<sup>6)</sup>: In ÄtOH  $\lambda_{\max}$  251 und 369 nm; in NaOÄt  $\lambda_{\max}$  245 und 333 nm, in ÄtOH nach Zugabe von  $AlCl_3$   $\lambda_{\max}$  264, 305 (Schulter), 354 und 428 nm.  $[\alpha]_D^{24}$ :  $-34.5^\circ$  ( $c = 0.605$ , Pyridin).

$C_{21}H_{20}O_{12} \cdot 1.5 H_2O$  (491.4) Ber. C 51.32 H 4.51  $H_2O$  5.59  
Gef. C 51.62 H 4.87  $H_2O$  6.15

*3'-Hydroxy-3.5.7.4'-tetraacetoxy-flavon-3'-O- $[\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetat]*, *Quercetin-3'-O- $\beta$ -D-glucopyranosid-octaacetat*: Acetylierung von 100 mg **7** nach der üblichen Methode ergab nach Umkristallisieren aus Methanol das Octaacetat als farblose Nadeln (80 mg), Schmp. 174–176° (Lit.<sup>15)</sup>: 169–170°).

$C_{37}H_{36}O_{20}$  (800.7) Ber. C 55.50 H 4.53 Gef. C 55.22 H 4.27

[220/72]