

42. Isorhamnetin aus den Staubblättern von *Lilium candidum*

von G. Tappi und P. Karrer.

(21. XII. 48.)

In den Staubblättern von *Lilium candidum*, aus denen wir cis-Antheraxanthin isolierten¹⁾, finden sich ausserdem Flavonolglucoside. Die Glucoside selbst wurden bisher nicht rein dargestellt, dagegen gelang es, durch Hydrolyse ein Flavonolgemisch zu gewinnen, dessen Hauptbestandteil Isorhamnetin ist. Letzteres wurde rein dargestellt und als kristallisiertes Isorhamnetin-tetracetat identifiziert.

Neben Isorhamnetin findet sich in dem rohen Flavonolpräparat aus den Staubblättern von *Lilium candidum* in sehr geringer Menge ein Flavonol mit höherem Methoxygehalt. (Quercetin-dimethyläther?)

Ein Isorhamnetin-glucosid wurde früher in den Pollen von *Ambrosia artemisifolia*, neben einem Quercetinglucosid, von *F. W. Heyl*²⁾ gefunden; ferner ein Isorhamnetin-diglucosid in den Pollen von *Crocus* „Sir John Bright“ von *R. Kuhn* und *I. Löw*³⁾. Schliesslich isolierten die letztgenannten Forscher⁴⁾ Isorhamnetin aus den Gameten einer Mutante von *Chlamydomonas eugametos* und schreiben ihm die Funktion eines geschlechtsdeterminierenden Stoffes auf Zwitterzellen dieser Alge zu⁵⁾. Dazu kommt nun das Auftreten eines Isorhamnetinglucosids in den Staubblättern von *Lilium candidum*.

Die Konzentration dieses Flavonols auf pflanzliche Geschlechtsorgane wirft die Frage auf, ob es, wie für die Entwicklung einer *Chlamydomonas*-Mutante, auch für diejenige anderer Pflanzen Bedeutung haben könnte.

Experimenteller Teil.

Ca. 300 g trockene Staubblätter von *Lilium candidum* wurden nach der Behandlung mit Petroläther und Benzol¹⁾ mit Methanol im Soxhlet-Apparat erschöpfend extrahiert. Beim Einengen des Methanolauszuges im Vakuum schied sich eine kleine Menge eines in Äther leicht löslichen, in der Kälte erstarrenden Öles ab, das wir abtrennten. Der zähflüssige Rückstand aus dem Methanolauszug wurde mit Äther verrieben, wobei sich eine flockige, an der Luft zerfliessende Masse abschied, die man abnutschte und mit Äther gründlich auswusch. Sie war in Wasser leicht löslich und wurde von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen.

¹⁾ Vgl. unsere Abhandlung im gleichen Heft dieser Zeitschrift, S. 50.

²⁾ *F. W. Heyl*, Am. Soc. **41**, 1285 (1919).

³⁾ *R. Kuhn* und *I. Löw*, B. **77**, 196 (1944).

⁴⁾ *R. Kuhn* und *I. Löw*, Naturw. **34**, 374 (1947); B. **81**, 363 (1948). Vgl. auch *R. Kuhn*, *F. Moewus* und *I. Löw*, B. **77**, 219 (1944).

⁵⁾ In anderen pflanzlichen Organen (Blütenblätter, Blätter) wurde es in verschiedenen Pflanzen festgestellt.

Bei der Hydrolyse dieses Rohproduktes mit 5-proz. Schwefelsäure bei 100° schied sich schon nach 15 Minuten ein gelblicher, krystalliner Niederschlag aus, den man aus Alkohol umkrystallisierte. Ausbeute 0,3 g. Die Substanz schmolz jetzt unter Zersetzung bei 275°. Ihre Eigenschaften (Lösung in NaOH mit gelber Farbe, grünschwarze Eisenchloridreaktion, Reduktionsvermögen für *Fehling'sche* und *Tollens'sche* Lösung, Reduktion durch Magnesium in alkoholischer Salzsäure zu einem kirschroten Anthocyanidinfarbstoff usw.) zeigten, dass es sich um ein Flavonol bzw. Flavonolgemisch handelte. Die Analyse ergab, dass wahrscheinlich ein Gemisch eines Quercetin-monomethyläthers mit wenig Quercetin-dimethyläther vorlag.

$C_{16}H_{12}O_7$	Ber. C 60,74	H 3,83	OCH_3 9,81%
$C_{17}H_{14}O_7$	Ber. „ 61,79	„ 4,27	„ 18,71%
	Gef. „ 61,21	„ 4,50	„ 10,79%

Nach viermaligem Umkrystallisieren der Substanz aus Alkohol war ihr Schmelzpunkt auf 296° (unkorr., Kupferblock) gestiegen. Die in der Literatur für Isorhamnetin verzeichneten Schmelzpunkte variieren zwischen 295 und 314° (295°; 302°; 306°; 307°; 314°). — Wir haben die Verbindung hierauf durch zweistündiges Kochen mit 5 cm³ Essigsäureanhydrid und 5 Tropfen Pyridin acetyliert, die Lösung im Vakuum eingedampft und den Rückstand zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

Dieses Acetat schmolz bei 198–199°, gleich hoch wie synthetisches Isorhamnetinacetat¹⁾, und gab mit diesem keine Schmelzpunktsdepression. (Mischsmp. 198–199°). Damit ist das in den Staubblättern von *Lilium candidum* in grösster Menge vorkommende Flavonol als Isorhamnetin charakterisiert.

Ein Teil der sauren Hydrolysenflüssigkeit der Flavonolglucoside wurde auf Pentosen geprüft, mit negativem Erfolg. Aus einem anderen Teil versuchten wir (nach Neutralisation der Schwefelsäure) ein Osazon abzuscheiden. Hierbei wurde Phenylglucosazon erhalten. (Smp. 205°, Mischsmp. 205°.)

Zusammenfassung.

In den Staubblättern von *Lilium candidum* findet sich ein Isorhamnetinglucosid, neben geringen Mengen eines methoxylreicheren Flavonolglucosids.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

43. Zur Kenntnis der Triterpene.

138. Mitteilung²⁾.

Über die Wasserabspaltung und Verseifungsgeschwindigkeit bei den epimeren Lupanolen-(2)

von R. Nowak, O. Jeger und L. Ruzicka.

(22. XII. 48.)

Die Wasserabspaltung am Hydroxyl in der Stellung 2, insbesondere mit Phosphorpentachlorid, und die thermische Zersetzung der Ester stellen sehr wertvolle Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung

¹⁾ *Heap* und *R. Robinson*, Soc. 1926, 2336.

²⁾ 137. Mitt. Helv. 32, 46 (1949).