

SHORT COMMUNICATION

DIE LIPOPHILEN FLAVONOIDE DES KNOSPENÖLS VON *POPULUS NIGRA*

ECKHARD WOLLENWEBER und KURT EGGER

Botanisches Institut der Universität, 69 Heidelberg, Germany

(Received 31 March 1970)

Abstract—In addition to the flavonoids recently isolated from buds of *Populus nigra*, the following substances have been identified: apigenin, genkwanin, quercetin, rhamnetin, isorhamnetin, rhamnazin, kaempferol, rhamnocitrin and pinostrobin. Relations in substitution pattern are discussed.

IN ZWEI früheren Mitteilungen^{1,2} haben wir über unsere Analysen der lipophilen Flavonoide im Knospenöl von *Populus nigra* var. *italica* (Salicaceae) berichtet. Danach enthält dieses Öl die Verbindungen Chrysin, Tectochrysin, Galangin, Izalpinin, Galangin-3-methyläther, Kämpferol-3-methyläther und Pinocembrin. Wir haben nun noch vier Flavonoide isoliert und identifiziert und vier weitere durch chromatographischen Vergleich gesichert. Es handelt sich um Apigenin, Genkwanin, Quercetin und Rhamnetin (isoliert) sowie Kämpferol, Rhamnocitrin, Isorhamnetin und Rhamnazin (chromatographisch identifiziert). Ferner konnten wir die in unserer ersten Mitteilung geäußerte Vermutung bestätigen, daß das Sekret auch den 7-Methyläther des Pinocembrins enthält. Wir konnten ihn durch sein U.V.-Spektrum und Co-Chromatographie mit synthetischem Material sichern. Das Massenspektrum ergibt den Molpeak 270, entsprechend der Summenformel $C_{16}H_{14}O_4$. Die übrigen vier Verbindungen waren in mehreren chromatographischen Systemen nach R_f -Wert und Fluoreszenzverhalten nicht von authentischen Vergleichssubstanzen zu unterscheiden; z.T. konnten auch nach präparativer D.C. die U.V.-Spektren aufgenommen werden.

TABELLE 1. ABSORPTIONSMAXIMA UND FESTPUNKTE (VGL. 4)

Substanz	λ_{\max} (nm)		Fp	Fp Lit.
	Äthanol	+ $AlCl_3$		
Apigenin	335; 269	382	346–349°	348–350°
—acetat	—	—	184–186°	185–187°
Ap-7-methyläther	337; 268	386; 346; 301; 278	287–290°	285–287°
Kämpferol	368; 267	427	—	—
Quercetin	372; 257	437	—	—
—acetat	—	—	197–199°	200°
Qu-7-methyläther	372; 257	430	—	—
—acetat	—	—	190–192°	191–193°
Pinostrobin	288	303	—	—

¹ K. EGGER und M. TISSUT, *C.R. Acad. Sci. Paris* **267**, 1329 (1968).

² K. EGGER, M. TISSUT und E. WOLLENWEBER, *Phytochem.* **8**, 2425 (1969).

TABELLE 2. CHROMATOGRAPHISCHES VERHALTEN AUF POLYAMID-DÜNNSCHEIT

Substanz	hR_f	Fluoreszenz im U.V.-Licht	
		gesprüht mit $ZrOCl_2$	
Kämpferol	19(a)	orange	grüngelb
Isorhamnetin	30(a)	orange	grüngelb
Rhamnocitrin	83(a)24(b)	orange	grüngelb
Rhamnazin	36(b)	orange	grüngelb
Pinocembrin	95(b)	schwach absorbierend	grünlich

Laufmittel: (a) C_6H_6 -MeCOEt-MeOH (60:26:14).

(b) C_6H_6 -petrol (100-140°)-MeCOEt-MeOH (60:26:7:7).

Die eigentlich farbgebende Komponente des Knospensekrets von *Populus nigra* sind zwei Chalkone, und zwar nach den bisherigen Analysen sehr wahrscheinlich die dem Pinostrobin und Pinocembrin entsprechenden. Ferner enthält es ein Dihydrochalkon, das nicht mit dem von Goris und Canal³ aus *Populus balsamifera* isolierten identisch ist. Über die exakte Identifizierung dieser Substanzen werden wir getrennt berichten.

Die von uns ermittelten Flavonoide stehen untereinander in engem strukturellem Zusammenhang, was durch die folgende Übersicht veranschaulicht wird.

TABELLE 3. SUBSTITUTIONSMUSTER

Chalkone	Flavanone	Flavone	Flavonole	
(Chalkonochrysin)	Pinocembrin	Chrysin	Galangin	
(Chalkonotectochrysin)	Pinocembrin-7-methyläther	Chrysin-7-methyläther	Galangin-7-methyläther	Galangin-3-methyläther
—	—	Apigenin	Kämpferol	Kämpferol-
—	—	Apigenin-7-methyläther	Kämpferol-7-methyläther	3-methyläther
—	—	—	Quercetin	
—	—	—	Quercetin-7-methyläther	Quercetin-3'-methyläther Quercetin-7,3'-methyläther

Das Öl der Pappelknospen enthält offensichtlich noch Spuren weiterer Begleitsubstanzen flavonoider Art, aber mit den bis jetzt vorgelegten Analysen sind über 90% des Flavonoidgehaltes erfaßt.

³ A. GORIS und H. CANAL, *C.R. Acad. Sci. Paris* **201**, 1435 (1935).

⁴ J. GRIPENBERG, in *The Chemistry of Flavonoid Compounds* (Herausgegeben von T. A. GEISSMAN), Pergamon Press, Oxford (1962).