

PRUNIN-O-6''-GALLAT, AUS *ACACIA FARNESIANA*

H. I. EL SISSI, N. A. M. SALEH und S. I. EL NEGOMY

National Research Centre, El Dokki, Cairo, Agypten

und

HILDEBERT WAGNER, M. APRAMEYA IYENGAR und OTTO SELIGMANN

Institut für pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München

(Eingegangen 16 April 1974)

Key Word Index—*Acacia farnesiana*, Leguminosae, flavonoid, (–)Naringenin-7-O- β -D-[6''-O-galloyl]-glucopyranoside

Abstract—From the pods of *Acacia farnesiana* a new flavanone acylglucoside was isolated and identified as (–)5,7,4'-trihydroxy-flavanone (Naringenin)-7-O- β -D-[6''-O-galloyl]-glucopyranoside

AUS DEN Früchten von *Acacia farnesiana* (L.) Willd., einer im Orient heimischen *Acacia*-Art, wurde von El Sissi und Mitarb.¹ neben Phenolcarbonsäuren und anderen Flavonoiden ein neues Glykosid vom Schmp. = 203 – 206° isoliert, das bei der Hydrolyse Naringenin (5,7,4'-Trihydroxy-flavanon), Glucose und Gallussäure lieferte. Durch eingehende NMR- und Massenspektroskopische Untersuchungen haben wir die genaue Struktur geklärt. Das optisch aktive Glykosid ($[\alpha]_D^{25}$ – 97,2° i. Pyridin) liefert ein Octaacetat vom Schmp. = 135 – 136° und nach Na-Methylat-Verseifung das bekannte Naringenin-7-O- β -D-monoglucopyranosid *Prunin* vom Schmp. = 225°. Für das Vorliegen eines Acylglykosides spricht die Esterbande bei 1685 cm⁻¹ im IR-Spektrum. Nach dem NMR-Spektrum des freien und acetylierten Glykosides ist das Glykosid im Zuckeranteil und nicht im Aglykonteil acyliert. Dies ist in Übereinstimmung mit Befunden von Harborne² an anderen Flavon-acyl-glykosiden. Hierfür spricht auch die starke paramagnetische Verschiebung der C-6''-H₂ Protonen im freien und acetylierten Glykosid (δ = 4,50 ppm), die gleichzeitig eine Acylierung an der primären alkoholischen Gruppe anzeigt. Die Tieffeldverschiebung eines Multipletts von 2 Protonen um ca. 1,6 ppm gegenüber Prunin kommt durch Entschirmungseffekte des Galloylrestes zustande. Bei Veresterung der Gallussäure an den Glucosepositionen C₁ bis C₄ würde nur 1 Proton als Triplett (J 8 Hz) verschoben werden. Das Massenspektrum des vollmethylierten Glykosides (M^+ 712) mit den Schlusselfragmenten m/e 314 für A + H,³ m/e 195 für den Galloylrest und m/e 399 bzw. 398 für den partiell methylierten Zuckerrest lässt sich ohne Widerspruch einem Chalconacylglucosid-Nonamethylather nachstehender Struktur **2** zuordnen.

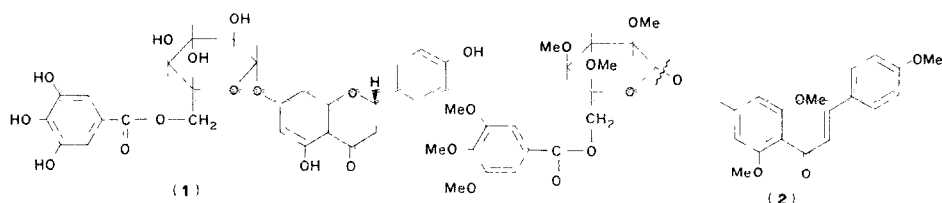
Da nach dem CD der Naringeninanteil des Glykosides vorwiegend oder ausschließlich die 2*S*-Konfiguration haben muß,⁴ kommt dem Glykosid die Struktur **1**, (–)5,7,4'-Trihydroxy-flavanon-7-O- β -D-[6''-O-galloyl]-glucopyranosid zu.

¹ EL SISSI, H. I., EL ANSARI, M. A. und EL NEGOMY, S. I. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2303

² HARBORNE, J. B. (1964) *Phytochemistry* **3**, 151

³ WAGNER, H. und SELIGMANN, O. (1973) *Tetrahedron* **29**, 3029

⁴ GAFFIELD, W. (1970) *Tetrahedron* **26**, 4093



Während die Gallussäure als Ester bildende Komponente in Flavanonacylglykosiden bisher nicht bekannt war, sind kürzlich zwei Quercetin-galactosyl-gallate aus Euphorbia-Arten isoliert worden.⁵ Ein inneres C₆-Acylglykosid (Poriolid bzw. Isoporiolid), abgeleitet vom 6-Methyl-5,7,4'-trihydroxy-flavanon mit einem disubstituierten Benzoylrest ist von Ogiso und Mitarb.⁶ beschrieben worden.

EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroskopentisch nach Kofler, die NMR-Spektren mit dem Varian A-60 A (60 MHz) und die Massen-Spektren mit dem MS 30 AEI bestimmt bzw. aufgenommen. Für die DC wurden Cellulosefolien bzw. Polyamidfolien mit 30%iger HAcOH (A) bzw. *n*-BuOH-AcOH-H₂O (4:1:5) (B) verwendet. Zur Säulenchromatographie diente Perlon Pulver der Korngröße 200 µm Sprühtreagentien Naturstoff-Reagenz (Glykoside und Hydrolyseprodukte), Fettsäure-Lösung (Gallussäure), Aromaphthalat-Lösung (Zucker).

Isolierung vom Acylglykosid: 200 g getrocknetes Fruchtmaterial wurde erschöpfend mit Ac₂O und anschließend mit AcOAc extrahiert. Der Ac₂O-extrakt (4,16%) diente der Isolierung anderer Flavone und Phenole. Der vom Lösungsmittel befreite AcOAc (28,31%) wurde auf einer Polyamid-Säule (φ 5,5 cm, Höhe 30 cm) mit MeOH als Lösungsmittel aufgetrennt. Die ersten vier Fraktionen a 100 ml enthielten andere Flavonglykoside. Die fünfte Fraktion lieferte nach Zellulosechromatographie mit 40%iger Methanol das Acylglykosid (Ausb. 80 mg).

Acylglykosid: Gelbliche Kristalle vom Schmp. = 203–206°. *R_f* 0,28 in A (Polyamid), 0,66 in B (Cellulose), 0,47 in B (Polyamid), 0,78 in B (Cellulose). C₂₃H₂₆O₁₂ · H₂O (604,5). Ber. C 55,62, H 4,66, Gef. C 55,20, H 4,68, $[\alpha]_D^{25} = -97,2$ (c 1, Pyridin), c = 1,065, l. v. MeOH p. a. 215 (lg ε = 4,72), 281 (lg ε = 4,43), lbf. 336 nm (lg ε = 3,57). NMR (CDCl₃, TMS int. tC-F₃C-O₂-Zusatz): Aglucon 2'-H δ = 7,35 ppm (d, J 9 Hz, 2 Pr.), 3'-H δ 6,87 (d, J 9, 2 Pr.), 6,8-H δ 6,23 (s, br, 2 Pr.), 2-H δ 5,51 (d, J 12, br, 1 Pr.), 3-CH₃ δ 3,00 (m, 2 Pr.), Acetylzucker 2'-H δ 7,06 (s, 2 Pr.), CH-1'' δ 5,18 (d, J 7, br, 1 Pr.), CH₂-6'' δ 4,50 (m, 2 Pr.), CH-2', 3'', 4'', 5'' δ 3,30, 4,10 (m, 4 Pr.). MS: *m/e* 41 (3%, rel. Int.), 45 (5), 71 (15), 75 (5), 89 (3), 101 (10), 111 (6), 121 (5), 127 (4), 141 (9), 155 (10), 161 (5), 181 (5), 187 (4), 195 (100), 196 (10), 209 (7), 212 (6), 218 (5), 226 (2), 282 (5), 286 (5), 299 (3), 314 (9), 315 (2), 367 (3), 398 (10), 399 (10), 564 (1), 712 (3). CD (in Athanol): 396 sh (+0,05), 362 (+0,12), 355 (+0,14), 335 (+0,28), 312 (+), 288 (+0,54), 254 (+0,65), 233 (–0,3).

Acylglykosid-Derivat: Die Acetylierung erfolgte mit Pyridin-Ac₂O bei Raumtemperatur über Nacht. Umkristallisation aus 95%igem EtOH: Schmp. = 135–136°. C₂₃H₂₆O₁₂ (922,8). Ber. C 57,27, H 4,58, Gef. C 56,90, H 4,57, $[\alpha]_D^{25} = -32,3$ (c 1, CHCl₃), c = 1,077, NMR (CDCl₃, TMS int.): Aglucon 2'-H δ = 7,45 ppm (d, J 8,5 Hz, 2 Pr.), 3'-H δ 7,15 (d, J 8,5, 2 Pr.), 8-H δ 6,54 (d, J 2, 1 Pr.), 6-H δ 6,38 (d, J 2, 1 Pr.), 2-H δ 5,46 (m, 1 Pr.), 3-CH₃ δ 2,95 (m, 2 Pr.), 5-OAc δ 2,34 (s, 3 Pr.), 4-OAc δ 2,30 (s, 3 Pr.). Acylzucker 2'-H δ 7,78 (s, 2 Pr.), CH-1'' δ 5,0, 5,6 (m, 4 Pr.), CH₂-6'' δ 4,50 (m, 2 Pr.), CH-5'' δ 4,10 (m, 1 Pr.), 3'', 4'', 5''-OAc δ 2,30 (s, 9 Pr.), 2'', 3'', 4''-OAc δ 2,05 (s, 9 Pr.).

Hydrolyse: Das Acylglykosid wurde mit 6 *n* HCl 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die nach dieser Zeit neutralisierte Lösung wurde chromatographisch auf die Hydrolyseprodukte untersucht. Naringenin (*R_f* = 0,17 in A und 0,52 in B, Polyamid, *R_f* = 0,69 in A und 0,72 in B auf Cellulose), Galbinsäure (*R_f* = 0,82 in A), Glucose (*R_f* = 0,45 in B).

Partielle Hydrolyse: 100 mg Acylglykosid wurden in 20 ml MeOH gelöst, tropfenweise 10 ml 2%iger NaOH zugegeben und das Ganze unter N₂ bei Raumtemperatur 4 Stdn. lang gerührt. Nach dieser Zeit wurde mit ca. 8 ml 2%iger HCl neutralisiert und die Lösung mit einem Et₂O-EtAc-(1:1)-Gemisch ausgeschüttelt. Chromatographisch nachweisbar war Prunin (Naringenin-7-glucosid) auf Cellulose, *R_f* = 0,23 in A und 0,56 in B, auf Polyamid, *R_f* = 0,72 in A und 0,84 in B auf Cellulose.

⁵ NAHRSTUJ, N., DE MELOW, K., JANUSZYN, B. and PORC, R. (1974) *Tetrahedron Letters*, 559.

⁶ OGISO, A., SAKO, A., SATO, S. and FURUKAWA, C. (1972) *Tetrahedron Letters*, 3071.