

EIN NEUES FLAVONOLACETYLGLUCOSID AUS *SALIX VIMINALIS*

CHRISTIAN KARL, PETER ALSTED PEDERSEN und CHRISTINE SCHWARZ
Weleda AG, D-707 Schwäbisch Gmünd, Deutschland

(Received 11 Januar 1977)

Key Word Index—*Salix viminalis*; Salicaceae; acylflavonoids; isorhamnetin; isorhamnetin 3-*O*-(6-*O*-acetyl- β -D-glucoside).

Abstract—Five flavonoids were isolated from the leaves of *Salix viminalis*. One, isorhamnetin 3-*O*-(6-acetylglucoside), is a new natural compound. Three of the others were isoquercitrin, apigenin 7-*O*-glucoside and isorhamnetin 3-*O*-glucoside.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen an *Salix alba* [1] möchten wir in der vorliegenden Arbeit über die Isolierung und Strukturaufklärung eines neuen Acylflavonoides aus den Blättern von *Salix viminalis* L. berichten.

Aus MeOH-Extrakten erhielten wir durch chromatographische Auftrennung die Flavonoide I–V und 7 fluoreszierende Verbindungen. Die Hauptsubstanz I bildete bei der sauren Hydrolyse Isorhamnetin und Glucose, konnte aber mit Glucosidasen nicht gespalten werden. Das IR-Spektrum wies auf einen Ester, das NMR-Spektrum auf eine Veresterung der Glucose in 6"-Stellung (vgl. lit. [1]) mit einer niedermolekularen Säure hin. Daraufhin konnte Substanz I im Alkalischen zu II abgebaut werden, das durch Cochromatographie als Isorhamnetin-3-*O*-glucosid [1] identifiziert werden konnte. Da es nicht gelang, eine Säure nachzuweisen, wurde durch die Methode der Field Desorption-MS [2] ein Molekulargewicht von 518–522 gefunden, das nur mit einer Veresterung durch Essigsäure erklärt werden kann. Dies wurde durch GC des Hydrolysates bestätigt. Folglich handelt es sich bei I um Isorhamnetin-3-*O*-(6-acetylglucosid). Diese Substanz ist unseres Wissens das erste Acylglykosid mit Isorhamnetin als Aglykon.

Die Substanzen III (2. Hauptsubstanz) und IV wurden mit Hilfe von Hydrolysen und Cochromatographie mit authentischen Substanzen als Isoquercitrin bzw. Apigenin-7-*O*-glucosid identifiziert. Substanz V konnte nur als aus Myricetin und Glucose bestehend charakterisiert werden (Cochrom.). Damit unterscheidet sich *Salix viminalis* von *S. alba* in der Flavonoidführung, vor allem durch den Mangel an Rhamnose als Zuckerteil, und durch die Art des Acylflavonoides (vgl. lit. [1]). Diese beiden Arten unterscheiden sich wiederum von *S. purpurea* dadurch, daß die Hauptaglyka der letzteren Flavanone sind [3, 4]. Durch Cochromatographie der isolierten blau fluoreszierenden Verbindungen mit authentischen Substanzen wurden Chlorogen-, Isochlorogen-, Ferula-, Gentisin-, Kaffee- und *p*- und *m*-Cumarsäure identifiziert.

EXPERIMENTELLES

Beschaffung des Pflanzenmaterials, DC und NMR-Spektroskopie sowie Hydrolysen wie früher beschrieben [1]. Die MS wurden durch die Methode der Field Desportion (FD-MS) [2] auf einem Varian Mat CH-5 Gerät bei einem Emitterstrom von 20–25 mA aufgenommen.

Isolierung der Flavonoide erfolgte aus den luftgetrockneten Blättern (13 kg), im Wesentlichen wie früher beschrieben [1]. Durch SC der 8 Zonen an Sephadex LH-20 (CHCl₃–MeOH 9:1) konnten ua I–V rein gewonnen werden.

Isorhamnetin-3-O-(6-O-acetylglucosid) (I). Schmp. 145° (MeOH). *R*_f 0,62. UV (MeOH), λ_{max} nm: 254, 356: (NaOMe): 271, 330, 414: (MeOH/AlCl₃): 268, 301, 367: (AlCl₃/HCl): 266, 301, 362: (NaOAc): 275, 320, 395: (NaOAc/H₃BO₃): 255, 360. IR (KBr), ν_{max} cm⁻¹ 1725 (O=C—(Me)—OR). NMR (90 MHz, δ): 7,67 (1H, d, J = 2 Hz), 7,23 (1H, dd, J = 2,9 Hz), 6,76 (1H, d, 8 Hz), 6,39 (1H, d, J = 2,5 Hz), 6,07 (1H, d, J = 2,5 Hz), 3,87 (3H, s) (Isorhamnetin); 5,71 (1H, d J = 7,5, C-1'), 4,6–3,9 (2H, m, C-6" lit. [5]), 3,40 (4H, m, C-2"-C-5"), 1,78 (3H, s, OAc). MS (rel. int.): 519–523 M⁺ + 1 (100), 316 (Aglykon: 10).

Isorhamnetin-3-O-glucosid (II). *R*_f 0,42. MS (rel. int.): 476–478 M⁺ + 1 (100), 316 (Aglykon: 60).

Anerkennungen—Unser Dank gilt dem Chemischen Laboratorium II der Universität Kopenhagen für die Aufnahme des NMR-Spektrums und Herrn Dipl.-Ing. Elfinn Larsen und Herrn Helge Egsgaard, AEK Risø, für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

1. Karl, C., Müller, G. and Pedersen, P. A. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1084.
2. Beckey, H. D. (1969) *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **2**, 500.
3. Jarrett, J. M. and Williams, A. M. (1967) *Phytochemistry* **6**, 1585.
4. Thieme, H. (1970) *Privatmitteilung*.
5. Birkofe, L., Kaiser, C., Hillges, B. and Becker, F. (1969) *Ann. Chem.* **725**, 196.