

DIE FLAVONOLGLYKOSIDE VON *EQUISETUM TELMATEJA*

HANS GEIGER*, ULRICH LANG†, EDITH BRITSCH†, TOM J. MABRY,‡, URSULA SUHR-SCHÜCKER,‡ GEORGE VANDER VELDE‡ und HUGH WALDRUM‡

Institut für Chemie der Universität Hohenheim (LH), D-7000-Stuttgart-70, Deutschland; ‡ Department of Botany, University of Texas at Austin, TX78712, U S A.

(Received 1 August 1977)

Key Word Index—*Equisetum telmateja*; *Equisetaceae*; kaempferol glycosides, acetylated kaempferol glycosides

Abstract—Nine kaempferol glycosides, including the hitherto unknown 3-β-D-(6-O-acetylglucoside)-7-β-D-glucoside and 3-β-D-(6-O-acetylglucoside)-7-α-L-rhamnoside, have been isolated from *Equisetum telmateja* of European origin.

Ein Familienmerkmal der Equisetaceen ist das Vorkommen von Flavonoldi-, tri-, tetra- ja sogar Pentaglykosiden [1–3]. In Fortführung früherer Untersuchungen über die Flavonoidausstattung verschiedener Equisetumarten soll hier über *Equisetum telmateja* berichtet werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; vergleicht man diese mit denjenigen einer gleichzeitig durchgeführten Untersuchung von *E. telmateja* nordamerikanischen Ursprungs [2], so fällt auf, daß das Flavonoidmuster des europäischen Materials wesentlich komplexer ist. Es enthält zusätzlich zu den auch im nordamerikanischen Material enthaltenen Glykosiden 2, 4, 5, 6 und 10 noch die 7-rhamnoside 3 und 8, sowie die Acetylderivate von 6 und 8, nämlich 7 und 9; d. h. unser Material besitzt zusätzlich die Fähigkeit, Kämpferol in 7-Stellung zu rhamnosidieren und die Glucose in 3-Stellung zu acetylieren. Dieser Befund ist besonders interessant im Hinblick auf die Tatsache, daß *E. telmateja* neuerdings auch aufgrund morpho-

logischer Unterschiede in zwei disjuncte geographische Unterarten—*Equisetum telmateja* (Eur.) und *E. telmateja* (Am.)—aufgetrennt worden ist [4]. Von den aus *E. telmateja* isolierten Glykosiden waren 2–6, 8 und 10 schon bekannt, sie wurden aufgrund ihrer Abbauprodukte, der unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen UV-Spektren [5], der R_f -Werte, Schmelzpunkte, Elementaranalysen und—außer 6—auch durch unmittelbaren Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Die Pyranosidform der Zucker, sowie deren Konfiguration am anomeren Kohlenstoffatom wurde für alle Glykoside durch ^{13}C MR bewiesen; darüber wird in anderem Zusammenhang berichtet [6]. Aus dem ^{13}C MR-Spektrum folgt außerdem auch, daß 9 am OH-6 der Glucose acetyliert ist. Zur Strukturermittlung von 7 mußten die PMR-Spektren der Pertrimethylsilyläther von 6 und 7 herangezogen werden (vgl. Tabelle 2).

Aus diesen Spektren folgt, daß auch 7 genau wie 9 am OH-6 der 3-Glucose acetyliert ist, denn nur das H-1 Signal der 3-Glucose, nicht aber dasjenige der 7-Glucose ist im Spektrum von 7 gegenüber 6 wesentlich verschoben (vgl. auch *loc. cit.* [5]).

*Aus den Staatsexamensarbeiten von cand. rer. nat. U. Lang und cand. rer. nat. E. Britsch, Hohenheim 1972 und 1974.

Tabelle 1. Ausbeuten, wesentliche Abbauprodukte und R_f -Werte der Flavonoide aus *Equisetum telmateja*

	Ausbeute (mg/kg)	Wesentliche Abbauprodukte H ⁺ OH ⁻ NH ₃	2° NaCl	$R_f \times 100$ wässrige Essigsäure					TBA	BEW
				5°	10°	15°	20°	25°		
Kaempferol	1	Spur	—	00	00	01	03	08	87	98
7-β-D-glucopyranosid	2	Spur	—	02	04	05	11	15	—	52
7-α-L-rhamnopyranosid	3	Spur	—	02	04	05	11	19	79	84
3-β-D-glucopyranosid	4	273	1	—	09	21	37	44	49	79
3-β-D-(6-O-α-L-rhamnopyranosid)glucopyranosid	5	331	1	—	21	37	47	58	64	72
3-β-D-glucopyranosid-7-β-D-glucopyranosid	6	912	2	4	—	31	48	58	66	70
3-β-D-(6-O-acetylglucopyranosid)-7-β-D-glucopyranosid	7	848	2	4	6	37	54	61	71	74
3-β-D-glucopyranosid-7-α-L-rhamnopyranosid	8	122	3	4	—	28	48	55	67	70
3-β-D-(6-O-acetylglucopyranosid)-7-α-L-rhamnopyranosid	9	267	3	4	8	28	48	57	69	75
3-β-D-(6-O-α-L-rhamnopyranosid)glucopyranosid-7-β-D-glucopyranosid	10	93	2	5	—	69	74	76	77	75

NaCl = wässrige NaCl-Lösung; TBA = *n*-BuOH–HOAc–H₂O (3:1:1); BEW = *n*-BuOH–HOAc–H₂O (4:1:5). Alle R_f -Werte beziehen sich auf Cellulose-DC. H⁺ = saure Partialhydrolyse (1proz. HCl, 120 min 70°); OH⁻ = alkalische Partialhydrolyse (4 proz. NaOH, 120 min 70°); NH₃ = Ammonolyse (konz. NH₃, 30 min 20°).

Tabelle 2. PMR-Daten der Glykoside 6 und 7

	Aromatische Protonen				Zuckerprotonen				
	2', 6'	3', 5'	6	8	HI (3-glc)	HI 3-(6-O-acetyl glc)	HI (7-glc)	H6 3-(6-O-acetyl glc)	Me (acetyl)
6	7,9	6,85	6,3	6,6	5,85	—	4,93	—	—
7	7,85	6,85	6,3	6,6	—	5,75	4,90	4,05	1,8

Angegeben sind jeweils die Schwerpunkte in ppm bezogen auf TMS als Standard.

EXPERIMENTELLES

Das Pflanzenmaterial, sterile Sprosse von *Equisetum telmateja* Ehrh. wurde im Juli 1972 bei Kirchentellinsfurt (Baden-Württemberg) gesammelt und von einem von uns (HG) identifiziert. Ein Belegexemplar befindet sich im Herbarium der Universität Hohenheim (LH) (Nr. H.G. 2). 1 kg des luftgetrockneten, gemahlten und mit CH_2Cl_2 vorextrahierten Pflanzenmaterials wurde mit 90proz. wässrigem MeOH erschöpfend perkoliert. Der Eindampfrückstand des Perkolats wurde, wie früher beschrieben [7], an einer Polyamidsäule mit Wasser, dem steigende Mengen Me_2CO zugefügt wurden, chromatographiert. Die Glykoside wurden mit starken Überschneidungen in der Reihenfolge 10, 7, 6, 8, 9, 5, 4, 3, 2 und 1 eluiert. Die weitere Auftrennung erfolgte durch Craig-Verteilung in dem System Äthylmethylketon- H_2O . In diesem System nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge $10 < 6 < 7 < 8 < 9 = 5 < 4 < 3 = 2 < 1$ zu. Die Trennung der dabei nur teilweise trennbaren Paare 10 und 6, 7 und 8 sowie 9 und 5 erfolgte an Sephadex LH20 mit Me_2CO -MeOH- H_2O (2:1:1), wobei jeweils der zuerst genannte Partner auch zuerst eluiert wurde. Durch geeignete Kombination der genannten Methoden wurden erhalten:

Kämpferol-3-β-D-glucopyranosid (4). Aus MeOH- H_2O (1:9) gelbe Nadelchen vom Schmp. 179–180°. Nach IR und DC identisch mit einem Präparat aus *Equisetum silvaticum* [3].

Kämpferol-3-β-D-(6-O-α-L-rhamnopyranosidogluco-pyranosid) (5). Aus MeOH- H_2O (1:1) gelbe Nadelchen vom Schmp. 185°. Nach IR und DC identisch mit einem Präparat aus *Ginkgo biloba* [8].

Kämpferol-3-β-D-glucopyranosid-7-β-D-glucopyranosid (6). Gelbe, kugelige Kristallaggregate aus MeOH- H_2O (1:1) Schmp. 231–232° (Lit. 233° [9]). $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (646,5) Ber.: C50,16; H5,31 Gef.: C49,99; H5,34.

Kämpferol-3-β-D-(6-O-acetylglucopyranosid)-7-β-D-glucopyranosid (7). Aus MeOH- H_2O (1:1) blaßgelbe, seidenglanzende Nadelchen vom Schmp. 243–244°. $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_{17} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(688,6) Ber.: C50,58; H5,27 Gef.: C50,45; H5,16.

Kämpferol-3-β-D-glucopyranosid-7-α-L-rhamnopyranosid (8). Feine, gelbe Nadelchen aus MeOH- H_2O (1:1). Schmp. 251–253°. Nach IR und DC identisch mit einem Präparat aus *Equisetum silvaticum*.

Kämpferol-3-β-D-(6-O-acetylglucopyranosid)-7-α-L-rhamnopyranosid (9). Aus MeOH- H_2O (1:1) gelbe Nadelchen vom Schmp. 239–240°. $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (654,6) Ber.: C53,21; H5,18 Gef.: C53,21; H5,23.

Kämpferol-3-β-D-(6-O-α-L-rhamnopyranosidogluco-pyranosid)-7-β-D-glucopyranosid (10). Aus MeOH- H_2O (19:1) Drusen von gelben Nadeln. Schmp. 193–196°. Nach DC und IR identisch mit einem Präparat aus *Equisetum palustre*.

Anmerkung—Dem Fonds der Chemischen Industrie dankt HG für die Gewährung von Sachmitteln. TJM dankt Robert A. Welch Foundation (Grant F-130) und der National Science Foundation (Grant DEB 76-09320) für die Unterstützung der Arbeit.

LITERATUR

1. Beckmann, S. und Geiger, H. (1963) *Phytochemistry* 2, 281.
2. Saleh, N. A. M., Majak, W. und Towers, G. H. N. (1972) *Phytochemistry* 11, 1095.
3. Aly, H.-F., Geiger, H., Schücker, U., Waldrum, H., Vander Velde, G. und Mabry, T. J. (1975) *Phytochemistry* 14, 1613.
4. Page, C. N. (1972) *New Phytologist* 71, 355.
5. Mabry, T. J., Markham, K. R. und Thomas, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer-Verlag, Berlin.
6. Markham, K. R. Privatmitteilung.
7. Beckmann, S. und Geiger, H. (1968) *Phytochemistry* 7, 1667.
8. Geiger, H. und Beckmann, S. (1965) *Z. Naturforsch.* 20b, 1139.
9. Egger, K. (1961) *Z. Naturforsch.* 16b, 430.