

DIE FLAVON- UND FLAVONOLGLYKOSIDE VON *TAXODIUM DISTICHUM*

HANS GEIGER und WALTER DE GROOT-PFLEIDERER*

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, D-7000-Stuttgart 70, W. Germany

(Eingegangen am 28 Februar 1979)

Key Word Index—*Taxodium distichum*; Taxodiaceae; flavonoids; arabofuranosides; arabopyranosides; tricetin 3'-methyl ether.

Abstract—Ten flavone and flavonol glycosides, including the hitherto unknown isorhamnetin 3- α -L-arabofuranoside and tricetin 3'-methyl ether 7-glucoside, have been isolated from *Taxodium distichum*. Distichin is shown to be the isorhamnetin 3- α -L-arabopyranoside.

Im Verlauf unserer Untersuchung über die Biflavone von *Taxodium distichum* Rich. [1] war uns aufgefallen, daß auch die Glykosidausstattung dieser Pflanze wesentlich komplexer ist, als ursprünglich angenommen wurde [2]. Deshalb haben wir die Flavon- und Flavonolglykosidmuster dieser Pflanze näher untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Glykoside 2, 4, 10, 11, 12 und 16 wurden durch unmittelbaren Vergleich mit authentischem Material identifiziert, dessen genaue Struktur zumeist durch ^{13}C NMR abgesichert ist [3].

Bei 14 und 15 handelt es sich, nach den Produkten der sauren Hydrolyse, den Massenspektren und den unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen UV-Spektren [4] zu schliessen, um zwei isomere Isorhamnetin-3-arabinoside. Leider konnten aus Materialmangel die

^{13}C NMR-Spektren dieser Arabinoside nicht aufgenommen werden. Der Vergleich des chromatographischen Verhaltens der Isorhamnetinglykoside 14, 15 und 16 mit demjenigen der Quercetinglykoside 10, 11 und 12 läßt jedoch vermuten, daß es sich bei 14 um das Isorhamnetin-3- α -L-arabofuranosid und bei 15 um das Isorhamnetin-3- α -L-arabopyranosid handelt. Das Distichin genannte Isorhamnetin-3-arabinosid, das früher zusammen mit 10 aus *Taxodium distichum* isoliert worden ist [2], dürfte, nach dem Schmelzpunkt zu schliessen, das Pyranosid 15 sein.

8 ist nach seinen Spaltprodukten, UV- und MS-Spektren zu schliessen ein Kämpferol-3-arabinosid. Wegen der geringen Menge und dem Fehlen eines weiteren Isomeren gibt es keine Anhaltspunkte dafür, ob es ein Furanosid oder ein Pyranosid ist.

Der Tricetin-3'-methylether (5) und sein 7-Glucosid 6 sind bislang in der Natur noch nicht aufgefunden worden. 5 läßt sich zu Tricetin entmethylieren; sein EI-MS-

* Neue Anschrift: Casilla Nr. 3091, Cochabamba, Bolivia.

Tabelle 1. Ausbeuten, Abbauprodukte und R_f -Werte der Flavonoide aus *Taxodium distichum*

	Ausbeute (mg/kg)	Produkte der sauren Hydrolyse	R_f ·100					NM	CEW
			0 %	5 %	EW 10 %	20 %	40 %		
Apigenin	1	—	—	—	—	—	52	53	46
Apigenin-7-glucosid	2	60	1, Glc	02	06	17	33	72	89
Luteolin	3	—	—	—	—	—	38	35	27
Luteolin-7-glucosid	4	10	3, Glc	01	03	08	20	52	79
Tricetin-3'-methyläther	5	—	—	—	—	—	33	45	34
Tricetin-3'-methyläther-7-glucosid	6	50	5, Glc	01	02	05	13	45	90
Kämpferol	7	—	—	—	—	—	40	33	30
Kämpferol-3-arabinosid	8	95	7, Ara	07	14	32	52	81	56
Quercetin	9	—	—	—	—	—	31	22	14
Quercetin-3- α -L-arabofuranosid	10	1200	9, Ara	07	12	28	47	74	31
Quercetin-3- α -L-arabopyranosid	11	250	9, Ara	04	07	20	40	70	55
Quercetin-3- β -D-galactopyranosid	12	290	9, Gal	08	16	32	53	79	61
Isorhamnetin	13	—	—	—	—	—	36	44	49
Isorhamnetin-3- α -L-arabofuranosid	14	105	13, Ara	07	14	34	55	83	74
Isorhamnetin-3- α -L-arabopyranosid	15	35	13, Ara	04	11	22	43	78	83
Isorhamnetin-3- β -D-galactopyranosid	16	140	13, Gal	08	17	36	57	86	81

EW = wässrige Essigsäure der angegebenen Konzentration, auf Celluloseschichten. NM = Nitromethan-MeOH (3:4), auf Mikropolyamidfolien (Schleicher und Schüll). CEW = CHCl_3 -HOAc (3:2), wassergesättigt, auf Mikropolyamidfolien (Schleicher und Schüll).

Spektrum zeigt die für eine Methylierung am Ring B zu erwartenden Schlüsselfragmente ($A_1 + H$)⁺ ($m/e = 153$) und B_1^{++} ($m/e = 164$) [5]; und die UV-Spektren weisen auf eine freie *o*-Dihydroxygruppierung hin [4]. Nachdem damit die Struktur von **5** zweifelsfrei bewiesen war, ließ sich die Struktur von **6** zwanglos aus den UV-Spektren und dem Fluoreszenzverhalten ableiten (freie *o*-Dihydroxygruppierung und freie OH-Gruppe in 5-Stellung) [4].

Besonders bemerkenswert an dem Flavonoidmuster von *Taxodium distichum* ist das gemeinsame Vorkommen von Arabinofuranosiden und -Pyranosiden. Ein solches gemeinsames Vorkommen wurde erstmalig in *Psidium guajava* L. (Myrtaceae) beobachtet [6]. Wir haben kürzlich dieselbe Kombination in *Arctostaphylos uva-ursi* (L.) Spreng. (Ericaceae) aufgefunden [7]; in dieser Pflanze werden die beiden Arabinoside übrigens genau wie in *Taxodium* von dem entsprechenden Galactopyranosid begleitet, was nicht weiter verwunderlich ist, da die Biosynthese der Arabinose ja bekanntlich über die Galactose verläuft. In wieviel in den vielen Fällen, in denen in einer Pflanze nur ein Arabinosid aufgefunden wurde, auch das andere in geringer Menge vorhanden ist, wird noch nachzuprüfen sein.

EXPERIMENTELLES

Das Pflanzenmaterial, Kurztriebe von *Taxodium distichum*, wurde im Herbst 1969 unmittelbar nach dem Laubfall im Exotischen Garten in Stuttgart-Hohenheim gesammelt und von Herrn Prof. Dr. G. Buchloh, Hohenheim, identifiziert. Die Hydrolyse der Glykoside wurde mit Trifluoressigsäure durchgeführt [8]. Die Identifizierung der Zucker erfolgte durch DC (Cellulose; EtOAc-Py-H₂O (2:1:2); Anilinhydrogenphthalat). Die Massenspektren der Glykoside wurden nach der Feld-desorptions-Technik (FD-MS) aufgenommen; diejenigen der Aglyka nach der Elektronenstoß-Technik (EI-MS).

Zur Isolierung der Glykoside wurde 1 kg lufttrockenes, feingemahlenes Pflanzenmaterial zunächst mit CH₂Cl₂ vorextrahiert und dann bei Raumtemperatur mit H₂O-gesättigtem EtCOMe erschöpfend perkoliert. Der Eindampfrückstand des Perkolats wurde zunächst wie früher beschrieben [10] an einer Polyamid-Säule mit H₂O, dem steigende Mengen Me₂CO zugefügt wurden, grob aufgetrennt; dabei war die Reihenfolge der Elution mit großen Überschneidungen **2** > **4** = **16** > **15** > **12** = **8** > **11** > **10**. Vor der Feintrennung wurden zunächst alle Fraktionen durch Chromatographie an Sephadex LH 20 mit Me₂CO-MeOH-H₂O (2:1:1) als Eluens von, im Vorlauf erscheinenden, hochpolymeren Verunreinigungen befreit. Die weitere Auftrennung erfolgte an Säulen von Sephadex LH 20 bzw. PVP (Polyclar AT) und in beiden Fällen MeOH-H₂O (3:1) als Eluens. In der Reihenfolge der Elution unterscheidet sich das PVP nicht wesentlich vom Polyamid, doch ist die Trennwirkung dieses Adsorbens wegen seiner höheren Kapazität besser (Zur Rohtrennung ist dieses Medium dennoch ungeeignet, weil der Durchfluß mit den höherviskosen Rohextrakten unerträglich langsam ist). Sephadex LH 20 unterscheidet sich von den beiden vorgenannten Adsorbentien vor allem dadurch, daß daraus die beiden isomeren Arabinoside jeweils in umgekehrter Reihenfolge nach den entsprechenden Galactosiden eluiert werden, also **16** > **14** > **15** bzw. **12** > **10** > **11**.

Schwer trennbare Gemische von Flavon- und Flavonolglykosiden wurden an Cellulose-Säulen mit Me₂CO-H₂O-HOAc (4:16:1) als Eluens aufgetrennt; hierbei werden immer Flavonol-3-glykoside sehr viel schneller als Flavon- (oder Flavonol-)-7-glykoside eluiert. Durch geeignete Kombination

der oben genannten Methoden wurden erhalten: *Apigenin-7-glucosid* (**2**). Aus MeOH-H₂O kleine, blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 227–230°. Nach DC und IR identisch mit einem Präparat aus *Metasequoia glyptostroboides* [9].

Luteolin-7-β-D-glucopyranosid (**4**). Feine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 248–249° aus MeOH-H₂O. Nach DC und IR identisch mit einem Präparat aus *Metasequoia glyptostroboides* [3, 9].

Tricetin-3'-methylether-7-glucosid (**6**). Aus MeOH-H₂O mikroskopisch kleine Nadelchen vom Schmp. 265–270°. C₂₂H₂₂O₁₂ (478.4) gef.: M_r 478 (FD-MS).

Tricetin-3'-methylether (**5**). Aus **6** durch saure Hydrolyse. Aus MeOH dünne Nadelchen, die bei 270° sintern und sich ab 290° langsam zersetzen. Bei der Entmethylierung mit Py-HCl liefert **5** Tricetin, das mit authentischem Material identifiziert wurde [9]. C₁₆H₁₂O₇ (316.2) gef.: M_r 316 (EI-MS).

Kämpferol-3-arabinosid (**8**). Aus MeOH-H₂O zu Rosetten verwachsene, gelbe Blättchen vom Schmp. 215–220° (zers.). C₂₀H₁₈O₁₀ (418.3) gef.: M_r 418 (FD-MS).

Quercetin-3-α-L-arabofuranosid (**10**). Aus MeOH-H₂O Büschel von gelben Nadeln. Schmp. 209° (zers.). Nach DC und IR identisch mit einem Präparat aus *Arctostaphylos uva-ursi* [3, 7].

Quercetin-3-α-L-arabopyranosid (**11**). Aus MeOH-H₂O kleine gelbe Prismen vom Schmp. 270–275° (zers.). Nach DC und IR identisch mit einem Präparat aus *Arctostaphylos uva-ursi* [3, 7].

Quercetin-3-β-D-galactopyranosid (**12**). Dünne, gelbe Nadeln aus MeOH-H₂O. Schmp. 240–241° (zers.). Nach DC und IR identisch mit einem Präparat aus *Arctostaphylos uva-ursi* [3, 7].

Isorhamnetin-3-α-L-arabofuranosid (**14**). Aus MeOH-H₂O verfilzte, gelbe Nadelchen vom Schmp. 220–224° (zers.). C₂₁H₂₀O₁₁ (448.4) gef.: M_r 448 (FD-MS).

Isorhamnetin-3-α-L-arabopyranosid (**15**). Kurze, gelbe Nadelchen aus MeOH-H₂O. Schmp. 264–267° (zers.). ('Distichin' Schmp. 261–263° [2]). C₂₁H₂₀O₁₁ (448.4) gef.: M_r 448 (FD-MS).

Isorhamnetin-3-β-D-galactopyranosid (**16**). Aus MeOH-H₂O lange, seidenglänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 219–221° (zers.). Nach DC und IR identisch mit einem Präparat aus *Cereus grandiflorus* [3].

Anmerkungen –Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Gewährung von Sachmitteln, Herrn G. Schwinger für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

- Geiger, H. und de Groot-Pfleiderer, W. (1973) *Phytochemistry* **12**, 465.
- Kariyone, T., Takahashi, M., Ito, T. und Masutani, K. (1960) *J. Pharm. Soc. Jpn* **80**, 102.
- Markham, K. R., Ternai, B., Stanley, R., Geiger, H. und Mabry, T. J. (1978) *Tetrahedron* **34**, 1389.
- Mabry, T. J., Markham, K. R. und Thomas, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer, Berlin.
- Mabry, T. J. und Markham, K. R. (1975) in *The Flavonoids* (Harborne, J. B., Mabry, T. J. und Mabry, H., Hrsg.) S. 78. Chapman & Hall, London.
- El Khadam, H. und Mohammed, Y. S. (1958) *J. Chem. Soc.* 3320.
- Geiger, H., Schücker, U., Waldrum, H., Vander Velde, G. und Mabry, T. J. (1975) *Z. Naturforsch. Teil C* **30**, 296.
- Kreuzaler, F. und Hahlbrock, K. (1973) *Phytochemistry* **12**, 1149.
- Beckmann, S. und Geiger, H. (1968) *Phytochemistry* **7**, 1667.