

SHORT COMMUNICATION

3-O-METHYLÄTHER DES KAEMPFEROLS UND DES GALANGINS IM KNOSPENÖL VON *POPULUS NIGRA*

KURT EGGER, MICHEL TISSUT und ECKHARD WOLLENWEBER

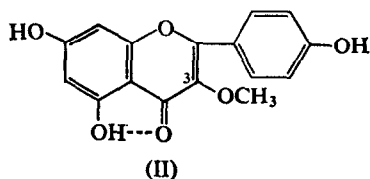
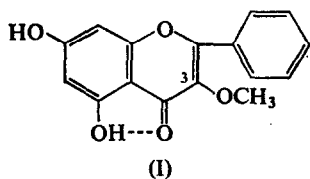
Laboratoire de Physiologie Végétale, Université de Grenoble, und Botanisches Institut der Universität Heidelberg, Germany

(Received 3 June 1969)

Abstract—3-O-Methylkaempferol and 3-O-methylgalangin have been isolated from buds of *Populus nigra* in addition to chrysin, galangin, pinocembrin, izalpinin and pinostrobin, which we identified recently.¹

Résumé—Les éthers méthyliques en 3 du kaempferol et de la galangine ont été isolés de l'huile excrétée par les bourgeons de *Populus nigra*, dans laquelle nous avions précédemment identifié la galangine, la chryseine, la pinocembrine, l'izalpinine et la pinostrobine.¹

IN EINER vorangegangenen Mitteilung¹ haben wir darüber berichtet, daß die seit langer Zeit aus Knospen von *Populus balsamifera* bekannten Flavone Chrysin und Tectochrysin² in *Populus nigra* von zahlreichen anderen Flavonoiden begleitet werden. Wir konnten bis jetzt Galangin, Pinocembrin, Izalpinin und Pinostrobin nachweisen. Nun ist es uns gelungen, zwei weitere Substanzen zu isolieren und zu identifizieren: die 3-O-Methyläther des Galangins und Kaempferols (I, II).



Flavonol-3-O-methyläther sind in der Natur bisher nur recht selten aufgefunden worden. Testoni³ beschrieb 3-O-Methylgalangin, isoliert aus der Galangawurzel (*Alpinia officinarum*), das dort Galangin begleitet. Quercetin-3-O-methyläther wurde aus *Nicotiana tabacum* isoliert⁴ und Kaempferol-3-O-methyläther darin vermutet.⁵ Harborne und Hall fanden diese beiden Äther in Blättern von *Begonia*-Arten als 7-Diglucoside.⁶

Wird der Acetonauszug aus frischen, noch ruhenden Pappelknospen konzentriert, mit 95-prozentigem Methanol aufgenommen und mit Petroläther gewaschen, so bildet sich beim

¹ K. EGGER und M. TISSUT, *Compt. Rend.* **267**, 1329 (1968).

² J. PICCARD, *Berichte* **6**, 884, 890, 1160 (1873).

³ A. TESTONI, *Gazz. Chim. Ital.* **30** II, 327 (1900).

⁴ CH. H. YANG, H. D. BRAYMER, E. L. MURPHY, W. CHORNEY, N. J. SCULLY and S. H. WENDER, *J. Org. Chem.* **25**, 2063 (1960).

⁵ E. L. MURPHY, Ph.D. Dissertation, University of Oklahoma (1957).

⁶ J. B. HARBORNE and E. HALL, *Phytochem.* **3**, 453 (1964).

Stehen in der Kälte ein Kristallinat in der Hypophase, das die Hauptmenge des Chrysin enthält. Dieses wird begleitet von drei weiteren Substanzen, von denen nunmehr zwei geklärt werden konnten (I, II). Unsere Vermutung, daß es sich um 3-*O*-Methyläther von Flavonolen handele, ließ sich durch folgende Befunde bestätigen:

1. Im DC erscheinen beide im u.v.-Licht als dunkel absorbierende Flecken, die mit ZrOCl_2 gelb fluorescieren.
2. Beim Schmelzen mit Anilinhydrochlorid^{7,8} während einer Stunde bei 190° entsteht aus I, Galangin und aus II, Kaempferol.
3. Die u.v.-Spektren der Azetate von I und II konvergieren gut gegen das Spektrum des 3-*O*-Methylflavones.
4. Das Spektrum von II deckt sich gut mit den für Kaempferol-3-*O*-methyläther in der Literatur angegebenen Werten.
5. Der Festpunkt von I und der seines Azetates stimmen mit den Literaturwerten überein.
6. Das beim partiellen Methylieren mit Diazomethan entstehende Reaktionsgemisch enthält beim Einsatz von Galangin I, von Kaempferol II.

Die genauen Daten sind zum bequemen Vergleich in Tabelle 1 zusammengefaßt; sie

TABELLE 1. ABSORPTIONSMAXIMA UND FESTPUNKTE DES SUBSTANZ

Substanz	λ_{max} (nm)		F_p (deg)	F_p Lit (deg)
	Äthanol	+ AlCl_3		
3- <i>O</i> -Me-Galangin (I)	362 268	397 332 279 252	295–297	299
3- <i>O</i> -Me-Kaempferol (II)	350 268	400 349 305 277	294–299	272–276
Kaempferol-3-glucosid	353 267	400 350 305 276
I-Azetat	(317) 296 252	—	174–176	175–176
II-Azetat	(312) 297 253	—	165–167	—
3- <i>O</i> -Me-Flavon	(320) 299 246	—

belegen die Identität von I und II mit 3-*O*-Methylgalangin und 3-*O*-Methylkaempferol hinreichend. Der Festpunkt von II liegt merklich höher als der einzige bisher im Schrifttum⁶ angegebene; da die übrigen Daten aber die Identität hinreichend beweisen, dürfte dieser Literaturwert zu korrigieren sein.—Die Analyse der Bestandteile des Öls von *P. nigra* wird fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

⁷ A. KLEMENC, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **49**, 1371 (1916).

⁸ J. M. GUIDER, T. H. SIMPSON and D. B. THOMAS, *J. Chem. Soc.* 170 (1955).