

PRO-ANTHOCYANIDINE AUS DEN FRÜCHTEN DES WEISDORNS

(CRATAEGUS OXYACANTHA)

Karl Freudenberg und Klaus Weinges

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

(Received 10 April 1961)

DER alkoholische Extrakt frischer Früchte von Crataegus oxyacantha enthält neben dem schon früher darin gefundenen Quercetin-3-galactosid<sup>1</sup> und dem (-)-Epicatechin<sup>2</sup> 2 weitere Substanzen aus der mannigfaltigen und umfangreichen Gruppe der Pro-anthocyanidine,<sup>3</sup> die alle Stoffe umfaßt, die bei der Einwirkung von Mineralsäure Anthocyanidine ergeben. Der eine dieser Stoffe liefert bei der vorsichtigen Hydrolyse mit Säure (-)-Epicatechin und Cyanidin. Über ihn wird hier berichtet. Der andere ist in geringerer Menge vertreten und bildet Cyanidin und ein anderes Anthocyanidin.

Das Pro-cyanidin hat die Zusammensetzung  $C_{30}H_{26}O_{13}$  [ $C_{30}H_{26}O_{13} \cdot 1H_2O$  (612) Ber. C 58.82, H 4.57,  $H_2O$  2.9; Gef. 59.28, H 4.75,  $H_2O$  3.1,  $[\alpha]_{578}^{25} = +23^\circ$  (c=2, Aceton/Wasser 1:1)]. Es enthält 8 phenolische und 2 aliphatische Hydroxyle sowie 3 Äthersauerstoffatome. Mit Wasserstoff-ion bildet es Epicatechin und Cyanidin-ion. Mit Diazomethan entsteht der Octamethyläther ( $C_{38}H_{42}O_{13} \cdot 1H_2O$  Ber. C 62.98, H 6.07,  $OCH_3$  34.19, Molgew. 724; Gef. C 62.70, H 6.12,  $OCH_3$  34.24, Molgew. 677; Diacetyloctamethyläther  $C_{42}H_{46}O_{15}$  (790) Ber.  $OCH_3$  31.43,  $COCH_3$  10.8; Gef.  $OCH_3$  31.55,  $COCH_3$  10.5; Dekacetat  $C_{50}H_{46}O_{23}$  (1014) Ber. C 59.14, H 4.59,  $COCH_3$  42.4; Gef. C 59.44, H 5.03,  $COCH_3$  42.7).

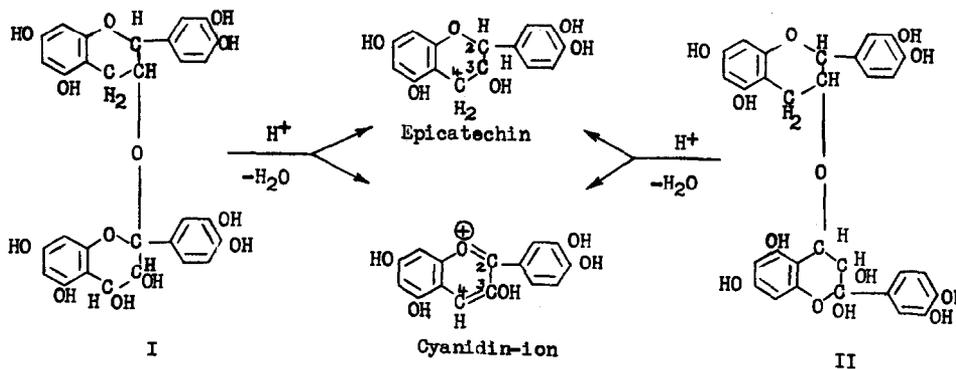
<sup>1</sup> U. Fiedler, Naturwiss. **40**, 226 (1953).

<sup>2</sup> K. Weinges, unveröffentlicht; K. Freudenberg, Experientia **16**, 101, Anm.1 (1960).

<sup>3</sup> K. Freudenberg und K. Weinges, Tetrahedron **8**, 336 (1960).

Der Octamethyläther liefert bei der Hydrolyse Tetramethyl-epicatechin und Tetramethyl-cyanidin. Das Kohlenstoffatom 3 des Epicatechins ist also an der Ätherbindung zwischen den beiden Molekülhälften beteiligt. Für die Bindung der anderen Molekülhälfte kommen die Kohlenstoffatome 2 oder 4 in Betracht. Im ersten Falle ergibt sich die Formel I, im zweiten Falle II. Wir geben der Formel I den Vorzug, ohne die Formel II endgültig ausschließen zu können.

Obwohl das Pro-cyanidin und seine Derivate amorph sind, liefern Molekulargewichtsbestimmung und Analysen brauchbare Werte, die zu den Formeln I und II führen. Eine Substanz der Formel II sollte mit einiger Wahrscheinlichkeit Ketonreaktionen zeigen, was nicht der Fall ist. I ist ein Ketal, das die Stabilität der Verbindung gegenüber Alkali verstehen läßt,



während II ein Halbketal ist, das ähnlich wie Glucose durch Alkali zur Mutarotation angeregt werden sollte. Hierfür liegen keine Anzeichen vor. Nach beiden Formeln ist die Substanz ein Äther zwischen Epicatechin und einem Flavan-triol-2.3.4, das als hydratisiertes Pseudocyanidin anzusehen ist. Ein solches Triol ist ohne Zweifel sehr instabil und dürfte durch die Ätherbindung nach I gerade an seiner empfindlichen Stelle stabilisiert sein.

Im Gegensatz zu Th.Bersin<sup>4</sup> haben wir im Crataegus kein Glycosid eines Pro-cyanidins gefunden. Forsyth und Roberts<sup>5</sup> haben aus Kakaobohnen ein Pro-cyanidin isoliert, das gleichfalls mit H-Ion in (-)-Epicatechin und Cyanidin zerfällt. Ob es mit unserem Pro-cyanidin übereinstimmt, können wir nicht entscheiden. Aus dem chemischen Verhalten schließen die britischen Autoren auf ein offenes Halbketal zwischen dem 3-Hydroxyl des Epicatechins und einem Flavanol-2-on-3. Gegen ihre Auffassung kann eingewandt werden<sup>6</sup>, daß offene, d.h. nicht zum Ring geschlossene Halbacetale bisher in der Natur nicht angetroffen worden sind.

<sup>4</sup> Schweizerische Apothekerzeitung 95, 403 (1957).

<sup>5</sup> W.G.C. Forsyth und J.B. Roberts, Chem. & Ind. 755 (1958).

<sup>6</sup> K. Freudenberg, Diskussionsbemerkung auf dem Treffen von Plant Phenolic Group, London 6. Jan. 1959; K. Freudenberg und K. Weinges in T.A. Geissman, Chemistry of Flavonoids Kap.7. Pergamon Press, London (1961).