

ÜBER DIE STRUKTUR SYNTHETISCHER UND NATÜRLICHER
=====

ERIODICTYOL-GLYKOSIDE
=====

L.HÖRHAMMER, H.WAGNER und H.KRÄMER

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der
Universität München

L.FARKAS

Forschungsgruppe für Alkaloid-Chemie der Ungarischen
Akademie der Wissenschaften

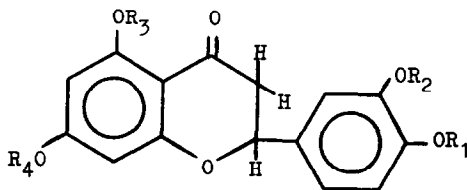
(Received 30 July 1966)

Vor einigen Jahren berichteten N.B.TARUSOVA, A.N.VETROV
und N.A.FREOBRAZHENSKII ¹⁾ über die Synthese von Eriodictyol-7-glucosid (I) (Schmp. = 196-197°) und Hesperetin-7-glucosid (II) (Schmp. = 249-250°) ausgehend von Phloracetophenon- bzw. Chalcon-Glykosiden, die bereits früher von G.ZEMPLEN und Mitarb. ²⁾ hergestellt worden waren. In der Zwischenzeit konnten A.H.WILLIAMS ³⁾ aus der Rinde von Malus communis und R.R.PARIS und S.ETCHEPARE ⁴⁾ aus Crataegus pyracantha je ein 5,7,3',4'-Tetrahydroxy-flavanonglykosid isolieren, das sie als Eriodictyol-7-glucosid identifizierten. Da der Schmelzpunkt und die UV-spektrophotometrischen Daten des von A.H.WILLIAMS ³⁾ isolierten Glucosids nicht mit dem synthetischen übereinstimmten, synthetisierten wir das Glucosid abweichend von der Methode von N.A.

PREOBRAZHENSKII ¹⁾ durch Direktkupplung von Eriodictyol mit α -Acetobromglucose in Chinolin und mit Silberoxid als Katalysator. Das auf diese Weise erhaltene Glucosid schmolz bei 168-170^o und erwies sich im Mischschmelzpunkt und in allen anderen Kriterien mit dem natürlichen identisch.

Da kürzlich H.PACHECO und A.GROUILLER ⁵⁾ bei der Synthese von Hesperetin-, Naringenin- und Isosakuranetin- β -D-glucosiden gezeigt haben, daß bei der Darstellung der Phloracetophenon-glykoside die 2,4-Di- β -D-glucoside, nach Kondensation mit den entsprechenden aromatischen Aldehyden die Chalcon-4',6'-di- β -D-glucoside und beim basischen Ringschluß primär die Flavanon-5,7-di- β -D-glucoside entstehen, lag es nahe für die Eriodictyol-glucosid-Synthese die gleiche Reaktionsfolge anzunehmen. Wir synthetisierten das Eriodictyol-7-glucosid (I) ausgehend vom Phloracetophenon-2,4-octaacetyl-di- β -D-glucosid (Schmp. = 215-216^o) und erhielten durch Kondensation mit Protocatechualdehyd das 3,4,2',4',6'-Pentahydroxy-chalcon-4',6'-di- β -D-glucosid vom Schmp. = 195-196^o. (Opt.Drehung $[\alpha]_D^{20} = -27,4$ in Pyridin). Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin erhält man 4',6'-Dihydroxy-3,4,2'-triacetoxy-chalcon-4',6'-di(tetraacetylglucosid) [Mol. Gew. gef. = 1078 (osmometr.) ber. 1074.9]. Zyklisierung in Citratphosphatpufferlösung liefert ohne Abspaltung eines Zuckers direkt das Eriodictyol-5,7-diglucosid

(III) vom Schmp. = 194-196° (Rf-Wert = 0.22 in BEW
4:1:5-auf Papier)



- I) $R_1R_2R_3 = H$; $R_4 = \text{glucosyl}$
 II) $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2, R_3 = H$; $R_4 = \text{glucosyl}$
 III) $R_1, R_2 = H$; $R_3, R_4 = \text{glucosyl}$
 IV) $R_1R_3 = H$; $R_2 = \text{CH}_3$; $R_4 = \text{glucosyl}$

Führt man den Ringschluß mit 0,15%iger Salzsäure durch,
so erhält man direkt das Eriodictyol-7-glucosid vom
Schmp. = 175-177°, das mit dem durch Direktkuppelung
erhaltenen Glucosid in jeder Hinsicht übereinstimmt.
(Rf = 0.51 in BEW 4:1:5 auf Papier). Das Heptaacetat
des Eriodictyol-7-glucosids hat einen Schmelzpunkt von
165-166°. Damit ist bewiesen, daß es sich bei den von
N.A.PREOBRAZHENSKII synthetisierten Flavanon-glykosiden
jeweils um die 5,7-Diglykoside und nicht um die ange-
nommenen 7-Mono-glykoside gehandelt hat.

Das bisher in der Natur noch nicht aufgefundene Homo-
eriodictyol-7-β-D-glucosid(IV) wurde von uns ebenfalls
durch Direktkuppelung von Homoeriodictyol mit α-Aceto-

bromglucose dargestellt. (Schmp. = 175-176°, Opt.
Drehung $\left[\alpha \right]_D^{20} = -32,9$). Das Hexaacetat weist einen
Schmelzpunkt von 145-146° auf.

Eine ausführliche Mitteilung erfolgt in den Chemischen
Berichten.

- 1) N.T.TARUSOVA, A.N.VETROV und N.A.PREOBRAZHENSKII,
J.allg.Chem. 34, 3300 (1964)
==
- 2) G.ZEMPLEN, R.BOGNAR und L.SZEGÖ, Chem.Ber. 76, 1112(1943)
- 3) A.H.WILLIAMS, Ann.Rep.Long Ashton Res.Sta. p. 31
- 4) R.R.PARIS et S.ETCHEPARE, Ann.pharm.franc. 23, 627 (1965)
==