

STRUKTURAUFKLÄRUNG VON DIDYMIN, EINEM ISOSAKURANETIN-
RUTINOSID AUS MONARDA DIDYMA L.

H. Wagner, L. Hörhammer und G. Aurnhammer

Institut für pharmazeutische Arzneimittellehre der
Universität München

L. Farkas

Forschungsgruppe für Alkaloid-Chemie der Ungarischen
Akademie der Wissenschaften, Budapest

(Received 11 February 1967)

Kürzlich berichteten C.H. Brieskorn und G. Meister (1) über ein neues Flavanon-glykosid aus den Blättern von *Monarda didyma* L.. Die Autoren charakterisierten das Aglykon als ein 5,7-Dihydroxy-4'-methoxy-flavanon (Isosakuranetin) und den Zuckeranteil als ein aus Rhamnose und Glucose bestehendes Disaccharid (Rhamnosido-glucosid), wobei die Rhamnose direkt an das Aglykon gebunden sein sollte. Für die Zuckerhaftstelle kam nach der UV-Natriumacetat-Verschiebung die C₇-Stelle in Frage.

Zur Strukturaufklärung wurde von uns das Glykosid in 0,03%iger Ausbeute nachisoliert. Das Glykosid schmilzt, wie von den Erstbearbeitern (1) angegeben, zwischen 210-212°. Abweichend von den Angaben der Autoren ($[\alpha]_D^{20} = 0$) zeigt das Glykosid eine starke Linksdrehung ($[\alpha]_D^{26} = -105,3^\circ$, $c = 1,44$ in Methanol) und liefert ein Heptacetat vom Schmp. 116-119° ($[\alpha]_D^{26} = -38,0$, $c = 1,3$ in CHCl₃). 2stündige Hydrolyse mit 5%iger Salzsäure ergibt Isosakuranetin vom Schmp. = 192-194° (Lit. Schmp. = 193-195°) und die

beiden Zucker G l u c o s e und R h a m n o s e.

Durch partielle Hydrolyse mit 98%iger Ameisensäure in Cyclohexanol (9 Stdn.) erhält man I s o s a k u r a n e t i n - 7 - m o n o - β D - g l u c o s i d vom Schmp. = 184-187° (Lit. (3) Schmp. = 184-186°), während die Hydrolyse mit 10%iger Essigsäure (14 Stdn.) ein Disaccharid liefert, das papier- und dünn-schichtchromatographisch (PChr. R_f = 0,18 in Benzol-Butanol-Pyridin-Wasser (1:5:3:3), DChr. auf Kieselgel R_f = 0,17 in Methyläthylketon-Aethylacetat-Ameisensäure-Wasser 3:5:1:1) mit authentischer R u t i n o s e übereinstimmt. Daß dem Disaccharid tatsächlich Rutinose-Struktur zukommt, wurde auf folgende Weise bewiesen:

Permethylierung des Glykosids (4) und nachfolgende Methanolyse (5) liefert die beiden Methylzucker 2,3,4-Tri-O-methyl-D-glucose und 2,3,4-Tri-O-methyl-L-rhamnose, identifiziert durch gaschromatographischen Vergleich mit Test-Methylzuckern auf 10% Polyphenyläther (2 m, 170°). Das NMR-Spektrum des acetylierten Glykosids in DCl_3 (int.TMS) ist mit dem von Rösler und Mitarb. (6) für Rutinoside typischen Zuckerprotonenverhältnis von 8:4 für die Bereiche δ = 4,5-5,5 und δ = 3,4-4,4 in Übereinstimmung (Neoesperidoside 7:5). Ein scharfes Signal bei δ = 4,72 entspricht dem C_1 -Proton der Rhamnose in acetylierten Rutinosiden. Das im NMR-Spektrum des Heptatrimethylsilyläthers bei δ = 0,8-1,0 erscheinende breite Signal ist für die Methylgruppe in Rutinosiden, ein 2. breites Signal bei δ = 4,9 für ein axial-axial gekoppeltes Proton am C_1 der Glucose und damit für eine β -Verknüpfung der Rutinose am C_7 -Hydroxyl charakteristisch (7). Damit kommt dem neuen Isosakuranetin-7-rhamnoglucosid, das wir Didymin nennen wollen, die Struktur eines 5, 7 - D i h y d r o x y - 4' - m e t h o x y - f l a v a n o n - 7 - β - 6 - O - α - L - r h a m n o - p y r a n o s y l - D - g l u c o p y r a n o s i d s zu.

Das Didymin ist isomer mit dem von R.M.Horowitz und B.Gentili (8) in seiner Struktur aufgeklärten Isosakuranetin-7- β -neoesperidosid (Poncirin, $[\alpha]_D^{14} = -81,7^\circ$), das schon früher aus *Poncirus trifoliata* (9) und *Citrus tachibana* (10) isoliert worden war. Für ein zweites Isosakuranetin-7-rhamnoglucosid aus *Citrus sinensis* (11) ist die Identität mit einem der beiden Isomerglykoside ungeklärt.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Horowitz und Gentili (8) an anderen Rutinosiden und Neohesperidosiden ist das Didymin im Gegensatz zum bitteren Poncirin geschmacklos.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

LITERATUR

- (1) C.H.Brieskorn und G.Meister, Arch.Pharmaz. 298, 435 (1965).
- (2) J.Shinoda und S.Sato, J.pharm.Soc.Japan 48, 109 (1928).
- (3) H.Pacheco und A.Grouiller, Bull.Soc.Chim.France 2937 (1965).
- (4) K.Wallenfels, G.Bechtler, R.Kuhn, H.Trischmann und H.Egge, Angew.Chem. 2, 515 (1963).
- (5) R.Tschesche und G.Balle, Tetrahedron 19, 2323 (1963).
- (6) H.Rösler, T.J.Mabry, M.F.Cranmer und J.Kagan, J.Org.Chem. 30, 4346 (1965).
- (7) H.Rösler, T.J.Mabry und J.Kagan, Chem.Ber. 98, 2193 (1965).
- (8) R.M.Horowitz und B.Gentili, Tetrahedron 19, 773 (1963).
- (9) S.Hattori, M.Hasegawa und M.Shimokoriyama, Acta Phytochim.(Japan) 14, 1 (1944).
- (10) T.Kariyone und T.Matsuno, J.pharmac.Soc. Japan 74, 363 (1954).
ref. C.A. 48,9020 (1954).
- (11) W.J.Dunlap und S.H.Wender, Arch.Biochem.Biophys. 87, 228 (1960).