

ISOLIERUNG UND KONSTITUTIONSAUFKLÄRUNG EINES NEUEN FLAVONOL-
GLUCOSIDS AUS DEN BLÄTTERN VON SALIX ALBA L.

H. THIEME

Pharmazeutisches Institut der Universität Leipzig

(Received in Germany 8 January 1968; accepted for publication 8 February 1968)

Im Rahmen weiterer phytochemischer Arbeiten über die Inhaltsstoffe der Salicaceen haben wir uns mit den bisher kaum untersuchten Flavonoiden der Blätter einheimischer Salix-Arten beschäftigt. In der vorliegenden Mitteilung soll über ein bisher nicht beschriebenes Flavonolglucosid berichtet werden, das aus den Blättern der Silber-Weide (*Salix alba* L.) durch Polyamidchromatographie abgetrennt werden konnte. Für das neue Glykosid, das neben mindestens drei weiteren Glykosiden in den Blättern enthalten ist, wird der Name **A l b o s i d** vorgeschlagen.

Die Verbindung kristallisiert aus 70proz. Äthanol in gelben Nadeln vom Schmp. 178-180°C. Gef.: C 56,0% H 4,71%. Ber. für $C_{23}H_{24}O_{12}$ (Mol.-Gew. 492,4): C 56,1% H 4,91%. UV (abs.Äthanol): $\lambda_{max.}$ 256, 356 nm ($\log \epsilon$ 4,32, 3,30); $\lambda_{max.}$ ($AlCl_3$) 270, 366 nm; $\lambda_{max.}$ (Natriumacetat) 258, 358 nm; $\lambda_{max.}$ (Natriummethylat) 264, 356 nm. Zirkon-Citronensäuretest ¹⁾ negativ, Reaktion mit Eisen(III)-chlorid positiv (graugrün).

R_F : 0,83 (n-Butanol/Essigsäure/Wasser 5:1:4; Schleicher u. Schüll 2043 a, aufsteigend), 0,49 (30proz. Essigsäure).

Albosid wird von Emulsin langsam, von 3proz. Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbad rasch gespalten. Als Zuckerkomponente konnte nur Glucose papierchromatographisch (wassergesätt. Phenol) und als Osazon (Schmp. 206-208°C; Lit. ²⁾ 209-211°C) nachgewiesen werden. Gravimetrische Bestimmung des Aglykonanteils ergab das Vorliegen eines Monoglucosids (gef. 66,5%, ber. 67,0%).

Das Aglykon kristallisiert aus 90proz. Äthanol in gelben Nadeln vom Schmp. 220-222°C. Gef.: C 62,0% H 4,15%. Ber. für $C_{17}H_{14}O_7$ (Mol.-Gew. 330,3):

C 61,8% H 4,27%. UV (abs.Äthanol): λ_{\max} . 255, 375 nm ($\log \epsilon$ 4,36, 3,27); λ_{\max} . (AlCl₃) 266, 430 nm; λ_{\max} . (Natriumacetat) 254, 372 nm; λ_{\max} . (Natriummethylat) 292, 366 nm. Zirkon-Citronensäuretest und Reaktion mit Eisen(III)-chlorid positiv. R_f : 0,90 bzw. 0,08.

Nach alkalischem Abbau ³⁾ konnte papierchromatographisch Vanillinsäure nachgewiesen werden (n-Butanol/Xylol/Essigsäure/Wasser 2:8:2:8), was auf eine Substitution des Ringes B in 3'-Stellung durch eine CH₃O- und in 4'-Stellung durch eine OH-Gruppe hinwies. Die positive Reaktion mit Zirkoniumoxidchlorid und Citronensäure, ebenso die bathochrome Verschiebung des langwelligen Maximums um 55 nm nach Zusatz von Aluminium(III)-chlorid ergaben das Vorliegen einer OH-Gruppe in 3-Stellung. Die Anwesenheit von OH-Gruppen in 3- und 4'-Stellung wurde auch durch die hypsochrome Verschiebung des langwelligen Maximums bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme auf Zusatz von Natriummethylatlösung bestätigt. Da durch Zusatz von Natriumacetat keine Verschiebung des kurzwelligen Maximums eintrat, konnte in 7-Stellung keine freie OH-Gruppe vorhanden sein. Das Vorliegen einer OH-Gruppe in 5-Stellung wurde durch die positive Reaktion mit Eisen(III)-chlorid wahrscheinlich gemacht.

Methylierung des Aglykons mit Dimethylsulfat ⁴⁾ führte zu einer Verbindung vom Schmp. 148-150°C, die mit dem aus Quercetin dargestellten 3,5,7,3',4'-Pentamethylquercetin (Schmp. Lit.⁵⁾ 149-151°C) identisch war.

Acetylierung des Aglykons mit Essigsäureanhydrid-Pyridin führte zu einer Verbindung vom Schmp. 153°C (Lit.angabe für 3,5,4'-Triacetyl-7,3'-dimethylquercetin ⁶⁾ 154-155°C).

Auf Grund der vorliegenden chemischen und spektralphotometrischen Untersuchungen konnte das erhaltene Aglykon als R h a m n a z i n (3,5,4'-Trihydroxy-7,3'-dimethoxyflavon) charakterisiert werden.

Die Bindung des Glucosylrestes über die OH-Gruppe in 3-Stellung des Aglykons ergibt sich 1. aus dem negativen Ausfall des Zirkon-Citronensäuretests des Glucosids, 2. aus der im Vergleich zum Aglykon nur geringfügigen Verschiebung des Maximums des Glucosids auf Zusatz von Aluminium(III)-chlorid

und 3. durch die Isolierung von 5,7,3',4'-Tetramethylquercetin (Schmp.195-196°C; Lit. ⁵⁾ 195-197°C) nach Methylierung und Spaltung des Glucosids.

Somit muß dem aus den Blättern von *Salix alba* L. isolierten Flavonolglucosid die Struktur eines Rhamnazin-3-β-D-glucosids zukommen. Während Rhamnazin und Rhamnazin-3-Kaliumhydrogensulfatester wiederholt in der Natur gefunden werden konnten, stellt Albosid unseres Wissens das erste kristallin isolierte Glykosid dieses Aglykons dar.

-
- 1) L.Hörhammer und K.H.Müller, Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges. 287, 310 (1954)
 - 2) L.Hörhammer, H.J.Gehrmann und L.Endres, Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges. 292, 113 (1959)
 - 3) H.Friedrich, Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges. 295, 59 (1962)
 - 4) G.Zemplén, R.Bognar und L.Farkas, Ber.dtsch.chem.Ges. 76, 267 (1943)
 - 5) K.Hermann, Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges. 291, 238 (1958)
 - 6) T.A.Geissman, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1962