

ÜBER DIE FLAVONGLYKOSIDE DER BLÄTTER VON SALIX REPENS L.
ISOLIERUNG UND KONSTITUTIONSAUFKLÄRUNG DES CARBOSIDS

H. THIEME

Pharmazeutisches Institut der Universität Leipzig

(Received in Germany 6 February 1968; accepted for publication 11 March 1968)

In Blattauszügen der Kriech-Weide (*Salix repens* L.) läßt sich papierchromatographisch (n-Butanol/Essigsäure/Wasser 5:1:4) das Vorkommen von mindestens 4 Flavonglykosiden nachweisen, von denen bisher 2 durch Polyamid- und anschließende Cellulosechromatographie (wassergesätt.n-Butanol) abgetrennt und kristallin erhalten werden konnten.

Glykosid 1: Schmp. 256-258°C (gelbe Nadeln aus 30proz.Aceton, die beim Trocknen in der Pistole (112°C) 2 Mol. Wasser abgeben). Gef.: C 56,1% H 4,26%. Ber.für $C_{21}H_{20}O_{11}$ (Mol.-Gew. 448,2): C 56,2% H 4,49%.

$\lambda_{max.}$ (abs.Äthanol): 256, 350 nm ($\log \epsilon$ 4,30, 4,35). R_F : 0,51 (PG, Schleicher u. Schüll 2043 a, BEW, aufsteigend); 0,21 (DC, Polyamid mit 20% Cellulose, Wasser/Äthanol/Methyläthylketon/Acetylaceton 13:3:3:1).

Als Spaltprodukte der Hydrolyse mit 10proz. Schwefelsäure wurden Luteolin (Schmp. 326-330°C; Lit. ¹⁾ 330°C) und Glucose (Schmp. des Osazons 207°C; Lit. ²⁾ 209-211°C) in Verhältnis 1:1 erhalten. Durch Vergleich der UV-Spektren, Cochromatographie und Bestimmung des Mischschmelzpunkts konnte Glykosid 1 als Luteolin-7- β -D-glucosid ³⁾ charakterisiert werden.

Glykosid 2: Schmp. 225-227°C (hellgelbe Nadeln aus 90proz. Äthanol, die beim Trocknen in der Pistole (112°C) 2 Mol. Wasser abgeben). Gef.: C 53,8% H 5,01%. Ber. für $C_{25}H_{28}O_{15}$ (Mol.-Gew. 580,5): C 53,8% H 4,86%.

$\lambda_{max.}$ (abs.Äthanol): 258, 352 nm ($\log \epsilon$ 4,30, 4,33); $\lambda_{max.}$ (AlCl₃): 264, 390 nm; $\lambda_{max.}$ (Natriumacetat): 258, 367 nm; $\lambda_{max.}$ (Natriumacetat-Borsäure): 262, 310 nm. Zirkon-Citronensäuretest ⁴⁾ negativ, Reaktion mit Eisen(III)-chlorid positiv (grün). R_F : 0,36 (PG); 0,35 (DC).

Nach 2-stündiger Hydrolyse mit 10proz. Schwefelsäure wurden als Aglykon Luteolin (Schmp. 325-327°C) und als Zuckerkomponenten Glucose und Xylose (PC, wassergesätt. Phenol) erhalten. Aglykonanteil: gef. 50%, ber. für Xylosidoglucosid 49,3%. Partielle Hydrolyse mit 0,1proz. Salzsäure auf dem Wasserbad führte neben Luteolin zur Bildung von Luteolin-7-glucosid (Schmp. 256-258°C). Nach 1-stündigem Kochen mit 10proz. Essigsäure konnte im Spaltansatz Primverose (6-(3-D-Xylosido)-D-glucose) nachgewiesen werden (DC, Kieselgel G Merck, Propanol/Essigsäureäthylester/Wasser 7:2:1; Sprühreagens: Anisaldehyd-Schwefelsäure).

Methylierung des Glykosids nach Kuhn, Trischmann und Löw ⁵⁾ mit Methyljodid und Silberoxid in Dimethylformamid als Lösungsmittel und anschließende Spaltung mit 10proz. Schwefelsäure führte zu einer Verbindung vom Schmp. 282-284°C (Lit.angabe für 7-Hydroxy-5,3',4'-trimethoxyflavon ⁶⁾ : 284-286°C).

Aus den angeführten spektralphotometrischen und chemischen Untersuchungen ergibt sich für Glykosid 2 die Struktur eines Luteolin-7-β-D-(6-β-D-xylosido)-glucosids.

Das Glykosid dürfte mit dem von Rabaté ⁷⁾ aus den Blättern von *Salix caesia* Will. isolierten Caesiosid (Schmp. 225-230°C) identisch sein. Der Autor erhielt bei der Spaltung mit einem aus Gaultheriablätttern dargestellten Fermentpräparat Luteolin und Primverose; die Stellung des Biosidrestes an Aglykon blieb ungeklärt.

1) G.R.Clonco und W.G.J.Felton, J.chem.Soc.(London) 1535 (1949)

2) E.Nöcker, K.J.Gehrmann und L.Endrec, Arch.Pharmaz.Ber.ätsch.pharmaz.Soc. 222, 113 (1959)

3) H.Hokamura, T.Chita und G.Mukuti, J.pharmac.Soc.Japan 56, 107 (1936); ref. Chem.Zbl. 1936, II, 3801

- 4) L.Hörhammer und K.H.Müller, Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges. 287, 310 (1954)
- 5) R.Kuhn, H.Trischmann und I.Löw, Angew.Chem. 67, 32 (1955)
- 6) J.Shinoda, S.Sato, J.pharmac.Soc.Japan 48, 33 (1927); ref. Chem. Zbl. 1928, II, 49
- 7) J.Rabaté, J.Pharmac.Chim. 28, 478 (1938); ref. Chem.Zbl. 1939, I, 2204; J.Pharmac.Chim. 29, 584 (1939); ref. Chem.Zbl. 1939, II, 3831