

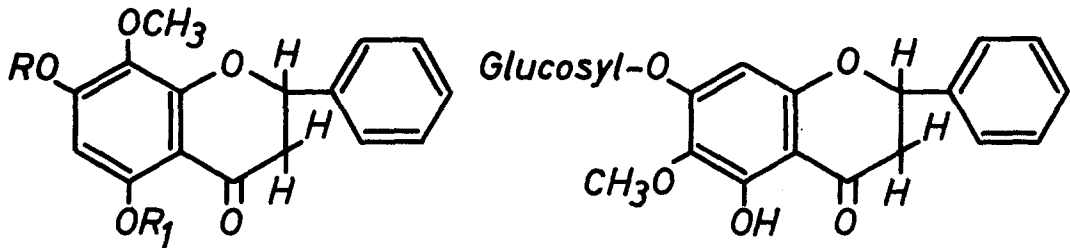
SYNTHESE VON 2,3-DIHYDRO-WOGONIN-7-MONO- β -D-GLUCOSID, EINEM NEUEN GLYKOSID AUS
PRUNUS CERASUS L.

H. Wagner, L. Hörhammer, R. Rüger, E. Khalil und L. Farkas

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München
und Alkaloid-Forschungsgruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften
Budapest

(Received in Germany 28 February 1969; received in UK for publication 17 March 1969)

Aus den Fruchtstielen von *Prunus cerasus* L. wurde in 0.072%iger Ausbeute ein Flavanoglykosid (1d) isoliert, das folgende Eigenschaften aufweist: Schmp. = 214 - 216° (aus Methanol und Aceton), $[\alpha]_D^{29} = -56.72^\circ$ (c = 1.15 i.DMSO) und $[\alpha]_D^{24} = -67.8^\circ$ (c = 1.03 i.Pyridin). UV-Spektrum: 287 m μ (log ϵ = 4.188), Infl. 340 m μ (log ϵ = 3.61). Das Glykosid liefert kristallines Pentaacetat (1c) vom Schmp. = 117 - 119°C und der optischen Drehung $[\alpha]_D^{22} = -16.44^\circ$ (c = 1.22 i.CHCl₃). Durch saure Hydrolyse erhält man Glucose und ein Dihydroxy-monomethoxy-flavanon vom Schmp. = 151°. Nach dem NMR-Spektrum des Glykosids in DMSO (TMS intern.Stand. ppm) — δ = 7.42 m (5 Seitenphenyl-Protonen), δ = 6.19 s (H-6), δ = 5.55 und 5.38 q (H-2), δ = 5.31 d (H-1 Glucose), δ = 5.20 - 4.40 m (Glucose CH-2,3,4), δ = 3.90 - 3.50 m (Glucose CH-5,6,6), δ = 3.85 s (OCH₃), δ = 3.05 und 2.88 2q (2 H-3), δ = +11.8 s (C-5-OH) — kommt dem Aglukon die Struktur 5,7-Dihydroxy-8-methoxy-flavanon (2,3-Dihydro-wogonin = 1a) zu. Dieses Flavanon ist schon früher von Chopin und Mitarb.¹⁾ aus dem Kernholz von *Prunus avium* L. isoliert worden. Da das NMR-Spektrum des neuen Glucosids eine freie C₅-Hydroxyl-Gruppe anzeigt, ist die Struktur 5,7-Dihydroxy-8-methoxy-flavanon-7-mono- β -D-glucosid (1d). Nach der CD-Kurve, positiver Cotton-Effekt für n \rightarrow \tilde{h}^* und negativer Cotton-Effekt für $\tilde{h} \rightarrow \tilde{h}^*$, hat der Flavanonanteil des Glucosids trans 2(S)-Konfiguration²⁾.



	R	R ₁
1a	H	H
b	Tetraacetyl- glucopyranosyl	H
c	Tetraacetyl- glucopyranosyl	CH ₃ CO
d	glucopyranosyl	H

2

Zum Strukturbeweis kuppelten wir das nach der Methode von Molho und Mitarb.³⁾ synthetisierte 5,7-Dihydroxy-8-methoxy-flavanon (1a) mit α -Acetobromglucose in Chinolin und in Gegenwart von Silbercarbonat. Acetylierung des gebildeten 5,7-Dihydroxy-8-methoxy-flavanon-7-glucopyranosid-tetraacetates (1b) zur 5-O-Acetyl-Verbindung 1c (Schmp. = 116 - 117°, $[\alpha]_D^{22} = -25.2$, $c = 1.55$ i. CHCl₃) und nachfolgende Verseifung mit 1%iger methanol. Salzsäure lieferte Dihydrowogonin-7-glucosid (1d) vom Schmp. 216 - 218° (aus Methanol/Wasser), Schmp. 240 - 243° (aus Methanol) und $[\alpha]_D^{22} = -49.9°$ ($c = 0.943$ i. DMSO). UV-, IR- und NMR-Spektren zeigten mit dem natürlichen Glucosid bzw. dessen Acetat volle Übereinstimmung. Da das synthetische Glucosid mit dem natürlichen eine Schmelzpunktsdepression von 20° ergibt und auch die optischen Drehwerte bzw. CD-Daten voneinander abweichen, muß das Aglukon des natürlichen Glucosids im Gegensatz zur **razemischen** synthetischen Verbindung in der optisch aktiven-Form vorliegen.

Wird das Kupplungsprodukt 1b aus 1a und α -Acetobromglucose nicht mit Salzsäure, sondern mit Natriummethylatlösung verseift, so erhält man unter Ringöffnung das mit 1d isomere bisher in Pflanzen noch nicht aufgefundene 5,7-Dihydroxy-6-methoxy-flavanon-mono- β -D-glucosid (2) (Dihydro-oroxylin-7-glucosid) vom Schmp. = 220° und $[\alpha]_D^{26} = -68.8^{\circ}$ (c = 0.85 i. CHCl₃).

Diese Isomerisierung gelingt auch, wenn das natürliche Dihydro-wogonin-7- β -D-glucosid (1d) bei Raumtemperatur mit verdünnter Natriummethylatlösung und Silbercarbonat behandelt wird. Wir erhielten ohne besondere Reinigung und in guten Ausbeuten ein Glucosid, das in jeder Hinsicht mit dem aus 1b gewonnenen Dihydro-oroxylin-7- β -D-glucosid identisch war.

Die Einzelheiten dieser Arbeiten werden demnächst in den Chem.Berichten veröffentlicht.

Literatur

- 1) J.Chopin, D.Molho, H.Pacheco, Ch.Mentzer und G.Grenier, Bull.Soc.chim. France (1957), 192.
- 2) W.Gaffield und A.C.Waiss, Chem.Commun. (1968), 29.
- 3) D.Molho, M.C.Gerphagnon, J.Chopin und C.Mentzer, Compt.rend. 244, 470(1957)