

ERMANIN, EIN NEUER NATÜRLICHER KÄMPFEROL-METHYLÄTHER AUS DEM
KNOSPENEXKRET VON BETULA ERMANI

Eckhard Wollenweber

Botanisches Institut der Technischen Hochschule, D 61 Darmstadt
Deutschland

(Received in Germany 25 March 1971; received in UK for publication 13 April 1971)

Die Knospen vieler Betulaceen excernieren Terpene und ätherische Öle, die relativ reich sind an lipophilen Flavonoid-Aglykonen. Das Exkret von *Betula ermani* zeigt im zweidimensionalen Dünnschichtchromatogramm mehr als 20 distincte Flecken, denen Flavonoide zugrunde liegen. Hier von wurden bisher 14 isoliert und identifiziert⁽¹⁾. Über die Strukturklärung eines neuen Kämpferoldimethyläthers wird hier berichtet.

Die Substanz kristallisiert aus Eisessig in großen, leicht gelben Kristallnadeln vom Festpunkt 230 - 232°, ihr Acetat schmilzt bei 162 - 164°. Im Chromatogramm ist sie als UV-absorbierender Fleck zu erkennen, der nach Sprühen mit Zirkonoxychlorid gelb fluoresziert. Dies deutet ebenso wie das UV-Spektrum darauf hin, daß es sich um ein Flavon oder aber um ein Flavonol mit Methoxylgruppe in 3-Stellung handelt. Das Molekulargewicht läßt mit M^+ 314 nur eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_6$ mit 2 freien Hydroxylgruppen und 2 Methoxylgruppen zu. Schmelze mit Anilinhydrochlorid⁽²⁾ bestätigt die Existenz einer Methoxylgruppe an C-3; als Reaktionsprodukt entsteht Kämpferid (Co-Chromatographie mit authentischer Substanz). Chromatographischer Vergleich mit einer Kämpferol-Partialmethylierung⁽³⁾ (Dimethylsulfat) deutet auf Kämpferol-3,4'-dimethyläther, nicht den

bereits bekannten 3,7-Dimethyläther Kumatakenin⁽⁴⁾. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich auf Polyamid-Dünnschicht deutlich im R_f -Wert und in der Absorption. So wie bei dem Paar Kämpferid - Rhamnocitrin läuft auch hier die Verbindung mit 7-Methylierung höher und ist heller im Farbton (im UV) als diejenige mit 4'-Methylierung. Zur endgültigen Absicherung werden die entsprechenden Banden der Kämpferol-Partialmethylierung extrahiert und die UV-Spektren aufgenommen.

Kä-3,7 -me: 350, 272 (EtOH); 393, 347 (AlCl₃); 387 (NaOEt); 268 (NaOAc).

Kä-3,4'-me: 350, 268 ; 395, 347 ; 375 ; 270

Das letztere ist identisch mit dem der Betula-Substanz.

LEBRETON⁽⁵⁾ gab in seiner Dissertation für den synthetischen 3,4'-Dimethyläther an: Fp 235°, Fp Ac 164°. UV- Maxima bei 349, 268 (EtOH); 397, 342 (AlCl₃); 274 (NaOAc).

Mit den vorliegenden Daten ist bewiesen, daß es sich bei der aus Knospensexkret von Betula ermani isolierten Substanz um Kämpferol-3,4'-dimethyläther handelt. Diese Verbindung wurde in der Natur bisher nicht gefunden. Als Trivialname wird "Ermanin" vorgeschlagen.

Literatur:

- (1) E.Wollenweber, K.Egger, in Vorbereitung
- (2) J.M.Guidier, T.H.Simpson, D.B.Thomas, J.Chem.Soc. 1955, 170
- (3) T.H.Simpson, J.L.Beton, J.Chem.Soc. 1954, 4065
- (4) K.Y.Sim, Phytochem. 8, 1597 (1969)
- (5) P.Lebreton, Thèse, Lyon 1960