

## STRUKTUR UND SYNTHESE VON FLAVONOL-TRIOSIDEN AUS RHAMNUS-ARTEN

INGRID RIESS-MAURER und HILDEBERT WAGNER

Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität München, D-8000 München 2, Karlstr. 29, West Germany

(Received in Germany 1 April 1981)

**Zusammenfassung**—Durch die Synthese und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Rhamnocitrin-, Rhamnazin- und Rhamnetin-3-O-[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-galaktoside und des Rhamnocitrin-3-O-[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-galaktopyranosides ( $\neq$ Rhamnocitrin-3-O- $\beta$ -rhamminosid) wurde bewiesen, dass alle bisher aus verschiedenen *Rhamnus*-Arten isolierten Flavonol-trioside als Zuckerkomponente Rhamninose enthalten. So ist Catharticin (Rhamnocitrin-3-O- $\beta$ -rhamminosid) mit Alaternin und Xanthorhamnin A (Rhamnetin-3-O- $\beta$ -rhamminosid) mit Xanthorhamnin B identisch. Xanthorhamnin C erwies sich als das Rhamnazin-3-O- $\beta$ -rhamminosid. Aus *Rhamnus saxatilis* JACQ., ssp. *saxat.* wurde ein Flavonol-acetyl-triosid isoliert und mit Hilfe von MS und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie als das Rhamnetin-3-O-[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-(4-O-acetyl)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-galaktopyranosid aufgeklärt.

**Abstract**—By synthesis and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopic investigations of rhamnocitrin-, rhamnazin- and rhamnetin-3-O-[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-galactopyranosides and of rhamnocitrin-3-O-[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-galactopyranoside (rhamnocitrin-3-O- $\beta$ -rhamminoside) it was proved that all naturally occurring flavonol-triosides, so far isolated from different *Rhamnus* species, contain the sugar-moiety rhamninose. Thus it was shown that catharticin (rhamnocitrin-3-O- $\beta$ -rhamminoside) is identical with alaternin and xanthorhamnin A (rhamnetin-3-O- $\beta$ -rhamminoside) with xanthorhamnin B, whereas xanthorhamnin C is rhamnazin-3-O- $\beta$ -rhamminoside. From *Rhamnus saxatilis* JACQ., ssp. *saxat.* a new flavonol-acetyl-trioside was isolated and the structure by MS and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopic means elucidated to be the rhamnetin-3-O-[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-(4-O-acetyl)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-galactopyranoside.

Die in *Rhamnus saxatilis*, ssp. *tinctorius* (Waldst et Kit.) Neyman (*Rhamnus tinctorius* L.) und in *Rhamnus cathartica* L. vorkommenden Flavonolglykoside waren wegen ihrer stark färbenden Eigenschaften schon sehr früh Gegenstand intensiver chemischer Untersuchungen. Die erste Isolierung eines dieser Glykoside, des "Xanthorhamnins" aus *Rhamnus tinctorius* L. wurde von Kane im Jahre 1843<sup>1</sup> durchgeführt. In der Folgezeit beschäftigten sich zahlreiche andere Autoren<sup>2-15</sup> mit der Isolierung und Strukturaufklärung dieser Glykoside. Sie leiten sich von den Flavonolen Rhamnocitrin, Rhamnazin, Rhamnetin, Kämpferol und Quercetin ab und enthalten alle als charakteristischen Glykosidanteil ein aus 2 Mol Rhamnose und 1 Mol Galaktose zusammengesetztes Trisaccharid, das in allen Glykosiden an die C-3-OH Gruppe des Flavonols gebunden ist.

Da die meisten dieser Glykoside in den Drogen als komplexe Gemische vorliegen und daher nur schwer rein isolierbar sind, findet man z.T. in der Literatur sehr widersprüchliche Angaben über die Struktur dieser Verbindungen. Wie aus einer Untersuchung von Schmid und Mitarb.<sup>14</sup> aus dem Jahre 1972 hervorgeht, konnte auch mit Hilfe der Massenspektroskopie in mehreren Fällen die genaue Verknüpfungsweise der Zucker nicht geklärt werden. Wir haben daher den Versuch unternommen, die Strukturen der einzelnen Glykoside auf synthetischem Wege endgültig aufzuklären. Dies war möglich, nachdem kürzlich von Lipták<sup>16-18</sup> Methoden entwickelt wurden, um Trisaccharide vom Typ der Isorhamninose<sup>19</sup> (O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-galaktopyranose) und der Rhamninose<sup>22,26</sup> (O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-galaktopyranose) zu synthetisieren.

In einigen Fällen war die Nachisolierung von Glykosiden aus verschiedenen *Rhamnus*-Arten erforderlich. Die Vergleiche von synthetischen und isolierten Glykosiden erfolgten mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, wobei sich vor allem letztere als ein unentbehrliches Hilfsmittel bei der endgültigen Beweisführung der Struktur der natürlichen Glykoside erwies.

Nachstehend sind in Tabelle 1 die im Rahmen dieser Untersuchungsreihe isolierten und durch Synthese und/oder Spektroskopie in ihrer endgültigen Struktur aufgeklärten Glykoside aufgeführt. Diesen sind die früher vorgeschlagenen Strukturen gegenübergestellt.

### Synthese der Isorhamninose von Rhamnocitrin, Rhamnazin und Rhamnetin

Nachdem die früheren MS Untersuchungen von Catharticin<sup>14</sup> und Xanthorhamnin A<sup>14</sup> und B<sup>15</sup> die Struktur einer Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-galaktopyranose als Zuckerkomponente wahrscheinlich gemacht hatten, wurden folgende Isorhamninose synthetisiert: Rhamnocitrin-3-O-[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-galaktopyranosid (= Rhamnocitrin-3-O- $\beta$ -isorhamninose) (5), Rhamnazin-3-O- $\beta$ -isorhamninose (13), und Rhamnetin-3-O- $\beta$ -isorhamninose (19).

Eine der Ausgangsverbindungen für die Darstellung der drei Glykoside war die O-(2,3,4-Tri-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(2,3-di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)-1,2,3,4-tetra-

Tabelle 1. Natürlich vorkommende Flavonolglykoside in Rhamnus-Asten

Trivialnamen	alte Strukturvorschläge	Durch Synthese und/oder Spektroskopie bewiesene Strukturen
Catharticosid	Rhamnocitrin-3-O-dirhamnosyl-galaktosid <sup>11)12)</sup>	Rhamnocitrin-3-O-[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-galaktopyranosid
Catharticin	Rhamnocitrin-4'-O-(rhamnosyl-1 $\rightarrow$ 4 oder 1 $\rightarrow$ 5-rhamnosyl)-1 $\rightarrow$ 6-galaktosid <sup>14)</sup>	Rhamnocitrin-3-O- $\beta$ -rhamninosid
Alaternin	Rhamnocitrin-3-O-(rhamnosyl-1 $\rightarrow$ 3-rhamnosyl)-1 $\rightarrow$ 6-galaktosid <sup>14)</sup>	Rhamnocitrin-3-O- $\beta$ -rhamninosid
Xanthorhamnin A	Rhamnetin-3-O-(rhamnosyl-1 $\rightarrow$ 4 oder 1 $\rightarrow$ 5-rhamnosyl)-1 $\rightarrow$ 6-galaktosid <sup>14)</sup>	Rhamnetin-3-O- $\beta$ -rhamninosid
Xanthorhamnin B (F <sub>2</sub> )	Rhamnetin-3-O-(rhamnosyl-1 $\rightarrow$ 2-rhamnosyl)-1 $\rightarrow$ 6-galaktosid <sup>15)</sup>	
Xanthorhamnin C (F <sub>1</sub> )	Rhamnazin-3-O-(rhamnosyl-1 $\rightarrow$ 4-rhamnosyl)-1 $\rightarrow$ 6-galaktosid <sup>15)</sup>	Rhamnazin-3-O- $\beta$ -rhamninosid

O - acetyl - D - galaktopyranose (= Isorhamnose - nona - O - acetat), die von Lipták und Mitarb<sup>16,17</sup> durch Kupplung einer selektiv geschützten Robinobiose mit  $\alpha$ -Acetobrom - L - rhamnose hergestellt worden war. Sie wurde mit HBr/Eisessig in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0° und einer Reaktionszeit von 90 min. in das 1 - Desoxy - 1 - brom - Derivat 1 überführt.

Die Darstellung des für die Kupplung erforderlichen 4' - O - Benzyl - rhamnocitrins (2) und 4' - O - Benzyl - rhamnazins (10) erfolgte durch Kondensation von  $\omega$  - Benzoyloxy - phloracetophenon<sup>20</sup> mit 4 - O - Benzyl - benzoessäureanhydride, bzw. 4 - O - Benzyl - vanillin-säureanhydrid nach einer modifizierten Allan-Robinson-Methode zum Kämpferol - 4' - benzylether<sup>28</sup> und zum neuen Isorhamnetin - 4' - benzylether (7). Die entsprechenden Acetate konnten anschließend selektiv zum Di - O - acetyl - rhamnocitrin, bzw. Di - O - acetyl - rhamnazin - 4' - benzyl - ether (9) methyliert werden.

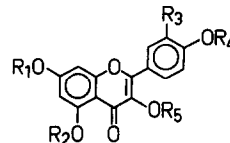
Das 4' - O - Benzyl - rhamnetin - tri - O - acetat (15) wurde durch selektive Benzylierung von Rhamnetin - tetra - O - acetat<sup>21</sup> erhalten. Kämpferol - Derivate hingegen waren auf diese Weise nicht darstellbar. Nach Entacetylierung wurden die Flavonol - O - benzyl - Derivate in einer modifizierten Königs-Knorr-Reaktion mit dem  $\alpha$  - Acetobrom - Zucker 1 in Chinolin mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Katalysator und Sikkon über Nacht bei Zimmertemperatur umgesetzt. Die Reaktionsprodukte konnten durch Chromatographie an Kieselgel von nicht umgesetztem Aglykon abgetrennt werden. Anschließend katalytische Hydrierung (H<sub>2</sub>, Pd/C in Ethylacetat oder Dioxan/H<sub>2</sub>O) und Verseifung mit NaOCH<sub>3</sub>/MeOH lieferte Rhamnocitrin- (5), Rhamnazin-(13) und Rhamnetin - 3 - O - isorhamninosid (19).

#### Endgültige Struktur der natürlichen Glykoside Catharticin (= Alaternin), Xanthorhamnin A/B und C

Für einen Vergleich der synthetisierten Isorhamninoside mit den natürlichen Glykosiden war eine Nachisolierung von Xanthorhamnin A, B und C, von Catharticin und Alaternin erforderlich. Die physikalischen Daten ließen jedoch Unterschiede erkennen, was insbesondere bei der Untersuchung der <sup>13</sup>C-NMR Spektren deutlich wurde (s. Tabelle 2).

(1) Catharticin aus *Rh.catharticus* L. = Alaternin aus *Rh.alaternus* L.. Das Deca-O-acetat des synthetischen Rhamnocitrin - 3 - O -  $\beta$  - isorhamninosides (6) zeigte im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gegenüber dem des Vollacetates des natürlichen Catharticins (24) deutliche Unterschiede im Signalbereich der mittelständigen Rhamnose. Für das C-4'' an der glykosidierten OH-Gruppe konnte im Spektrum der synthetischen Verbindung 6 ein Signal bei  $\delta$  = 78.9 ppm, im synthetischen  $\beta$  - Isorhamnose -

nona - O - acetat<sup>17</sup> bei  $\delta$  = 79.1 ppm und im synthetischen Methyl - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - penta - O - acetat<sup>23</sup> bei  $\delta$  = 79.3 ppm gefunden werden. Ein Signal bei ca. 79 ppm fehlte jedoch im Spektrum des natürlichen Catharticin - deca - O - acetates (24). Stattdessen war hier ein Signal bei  $\delta$  = 74.8 ppm zu finden, das für eine O-Glykosidierung am C-3'' der mittelständigen Rhamnose spricht. Das hierfür charakteristische Signal trat beim synthetischen  $\beta$  - Rhamnose - nona - O - acetat bei  $\delta$  = 74.6 ppm,<sup>22</sup> beim Methyl - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 3) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - penta - O - acetat bei  $\delta$  = 75.1 ppm<sup>23,24</sup> in Erscheinung. Eine 1 $\rightarrow$ 2 Verknüpfung zwischen den beiden Rhamnose-Einheiten ist durch das Fehlen eines Signales bei  $\delta$  ~ 77 ppm auszuschließen, nachdem das synth Methyl - O -



- 2: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H; R<sub>4</sub> = Bn; R<sub>5</sub> = H  
 7: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = OCH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> = Bn; R<sub>5</sub> = H  
 8: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Ac; R<sub>3</sub> = OCH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> = Bn; R<sub>5</sub> = Ac  
 9: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = Ac; R<sub>3</sub> = OCH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> = Bn; R<sub>5</sub> = Ac  
 10: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = OCH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> = Bn; R<sub>5</sub> = H  
 15: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = Ac; R<sub>3</sub> = OAc; R<sub>4</sub> = Bn; R<sub>5</sub> = Ac  
 16: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = OH; R<sub>4</sub> = Bn; R<sub>5</sub> = H

Bn = Benzyl-

Ac = Acetyl-

Abb. 1.

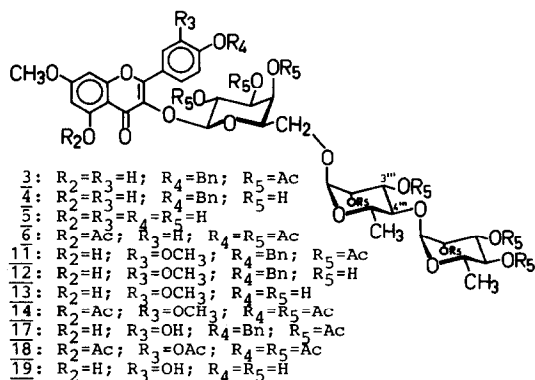
Abb. 2. Flavonol-3-O- $\beta$ -isorhamninoside.

Tabelle 2. <sup>13</sup>C-NMR-Daten von synthetisierten und isolierten Flavonol-triosid-peracetat\*

	Galaktopyranose (Galp)						Rhamnopyranose (Rhp)						Rhamnopyranose (Rhp)																							
	1"	2"	3"	4"	5"	6"	1"	2"	3"	4"	5"	6"	1"	2"	3"	4"	5"	6"																		
<u>Iso-</u> <u>rhamno-</u> <u>sid-</u> <u>per-</u> <u>acetat</u>	synth. Rhamnocitrin-3-O-8-iso- rhamnosid-deca-O-acetat (6)																		100.7	69.5	70.9	67.4	72.0	68.1	97.9	69.9	71.5	78.9	67.4	18.0	99.4	70.4	68.8	71.5	66.5	17.3
	synth. Rhamnazin-3-O-8-iso- rhamnosid-deca-O-acetat (14)																		100.8	69.4	70.7	67.4	72.1	68.0	97.8	70.4	71.5	79.1	67.2	18.0	99.1	70.4	68.9	71.3	66.2	17.3
<u>Rham-</u> <u>nino-</u> <u>sid-</u> <u>per-</u> <u>acetate</u>	synth. Rhamnocitrin-3-O-8- rhamnosid-deca-O-acetat (24)																		100.1	69.3	70.8	67.3	71.5	65.4	97.7	71.0	74.7	72.2	67.3	17.3	98.8	70.2	68.7	71.0	67.0	17.3
	Catharticin-deca-O-acetat isol. aus Rh. catharticus L.																		100.2	69.5	71.0	67.4	71.8	65.7	98.0	71.2	74.9	72.4	67.6	17.3	99.0	70.4	68.9	71.2	67.1	17.3
	Alaternin-deca-O-acetat isol. aus Rh. alaternus L.																		100.0	69.4	70.8	67.2	71.6	65.5	97.8	71.1	74.6	72.3	67.2	17.2	98.8	70.2	68.7	71.1	67.0	17.2
	Rhamnazin-3-O-8- rhamnosid-deca-O-acetat (26)																		100.3	69.4	70.7	67.3	71.7	65.6	97.8	71.1	74.6	72.2	67.6	17.3	98.9	70.3	68.8	71.1	67.0	17.3
	isol. aus Rh. petiolaris (BOIS)																																			
	Rhamnetin-3-O-8- rhamnosid-undeca-O-acetat (28)																		100.1	69.4	70.9	67.3	71.7	65.5	97.8	71.2	74.7	72.4	67.3	17.3	98.9	70.3	68.8	71.2	67.0	17.3
	isol. aus Rh. petiolaris (BOIS)																																			
	-aus Rh. catharticus L.																		100.2	69.5	71.0	67.4	71.8	65.6	97.9	71.2	74.8	72.5	67.4	17.4	98.9	70.4	68.9	71.2	67.1	17.4
	-aus Rh. saxatilis JACQ.,ssp. sak.																		100.1	69.3	70.8	67.2	71.6	65.3	97.7	71.0	74.6	72.3	67.2	17.3	98.8	70.2	68.7	71.0	66.9	17.3
	Rämpferol-3-O-8-rhamnosid- undeca-O-acetat (30)																		100.0	69.3	70.8	67.3	71.5	65.3	97.7	71.0	74.7	72.2	67.3	17.3	98.8	70.2	68.7	71.0	67.0	17.5
	isol. aus Rh. catharticus L.																																			

\*gemessen in CDCl<sub>3</sub> \*\*) Die Zuordnung erfolgte durch off res. \*) können jeweils ausgetauscht werden

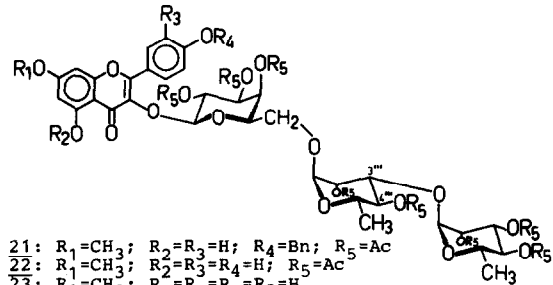
$\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 2) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - penta - O - acetat<sup>23,24</sup> ein für ein O-glykosidiertes C-2 charakteristisches Signal bei  $\delta = 76.9$  ppm zeigte. Die übrigen <sup>13</sup>C-Signale von isoliertem Catharticin - deca - O - acetat sind in guter Übereinstimmung mit der Struktur eines Rhamnocitrin - 3 - O - [2,3,4 - tri - O - acetyl -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 3) - 2,4 - di - O - acetyl -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] - 2,3,4 - tri - O - acetyl -  $\beta$  - D - galaktopyranosides (23). Der Zuckeranteil hat damit die gleiche Verknüpfung wie die in *Rhamnus catharticus* L. auch in freier Form vorkommende Rhamninose.<sup>25,26</sup> MS-Untersuchungen des hergestellten Isopropyliden-permethylethers von natürlichem Catharticin bestätigten diese Ergebnisse: aus natürlichem Catharticin wurde eine Di - IP - PM - Verbindung, aus synthetischem Rhamnocitrin - 3 - O -  $\beta$  - isorhamminosid (5) ein Tri - IP - PM - Derivat erhalten, wie die M<sup>+</sup> - Werte von 918 bzw. 930 eindeutig zeigten. Diesen Ergebnissen zufolge sollte das natürliche Catharticin die gleiche Struktur wie das aus *Rhamnus alaternus* L. isolierte<sup>13</sup> und von Schmid u. Mitarb.<sup>14</sup> massenspektroskopisch aufgeklärte Alaternin haben.

**Synthese von Catharticin (= Alaternin).** Zum endgültigen Strukturbeweis synthetisierten wir daher auch das Rhamninoides des Rhamnocitrins. Die von Lipták<sup>22</sup> dargestellte O - (2,3,4 - Tri - O - acetyl -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl) - (1 $\rightarrow$ 3) - O - (2,4 - di - O - acetyl -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl) - (1 $\rightarrow$ 6) - 1,2,3,4 - tetra - O - acetyl - galaktopyranose (= Rhamninose - nona - O - acetat) wurde wie oben beschrieben, in die  $\alpha$ -Acetobromrhamninose (20) überführt und dann mit Rhamnocitrin - 4' - benzylether (2) zum 4' - O - Benzyl - rhamnocitrin - 3 - O -  $\beta$  - rhamminosid - octa - O - acetat (21) gekuppelt. Nach Entfernung der Schutzgruppen erhielten wir das Rhamnocitrin - 3 - O - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 3) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (23) vom Schmp. 197-199°. Dieses stimmt, ebenso wie das Deca - O - acetat, im <sup>13</sup>C-NMR und MS mit natürlichem Catharticin und Alaternin überein (s. Tabelle 2).

Offenbar hatten Faugas und Mitarb.<sup>13</sup>, die früher keine Identität von Catharticin (= Catharticosid) mit Alaternin feststellen konnten, kein reines Catharticin in Händen. Bei einer Wiederholung des von ihnen damals durchgeführten Versuches mit der Polyacrylamid - Disk - Elektrophorese konnten wir jedoch keinerlei Unterschiede feststellen: Catharticin, Alaternin und synthetisches 23 zeigten die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit.

Während Schmid und Mitarb.<sup>14</sup> nach MS-Untersuchung von perdeuteromethyliertem Catharticin für dieses die Struktur eines Rhamnocitrin - 4' - O - isorhamminosides vorgeschlagen hatten, zeigten unsere Untersuchungen, dass die MS von nachgereinigtem Catharticin-PDM und Alaternin-PDM übereinstimmen. Gleiches gilt für die MS der entsprechenden Permethylether.

(2) *Xanthorhamnin C* aus *Rhamnus petiolaris* (BOIS.). Ein ähnliches <sup>13</sup>C - NMR - spektroskopisches Verhalten im Zuckerbereich wie Catharticin (= Alaternin) zeigte auch das aus *Rhamnus petiolaris* (BOIS.) isolierte Rhamnazin - 3 - O - (di - O - rhamnosyl) - galaktosid, für das auf Grund von GC - MS - Untersuchungen die Struktur eines Rhamnazin - 3 - O - [O -  $\alpha$  - L - rham-



21:	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> ;	R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = H;	R <sub>4</sub> = Bn;	R <sub>5</sub> = Ac
22:	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> ;	R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = R <sub>4</sub> = H;	R <sub>5</sub> = Ac	
23:	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> ;	R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = H		
24:	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> ;	R <sub>2</sub> = Ac;	R <sub>3</sub> = H;	R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = Ac
25:	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> ;	R <sub>2</sub> = H;	R <sub>3</sub> = OCH <sub>3</sub> ;	R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = H
26:	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> ;	R <sub>2</sub> = Ac;	R <sub>3</sub> = OCH <sub>3</sub> ;	R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = Ac
27:	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> ;	R <sub>2</sub> = H;	R <sub>3</sub> = OH;	R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = H
28:	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> ;	R <sub>2</sub> = Ac;	R <sub>3</sub> = OAc;	R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = Ac
29:	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = H			
30:	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = Ac;	R <sub>3</sub> = H;	R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = Ac	
31:	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = H;	R <sub>3</sub> = OH;	R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = H	

Abb. 3. Flavonol-3-O- $\beta$ -rhamnoside.

nopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosides angegeben worden war.<sup>15</sup> Das Deca - O - acetat 26 lässt jedoch im <sup>13</sup>C - NMR - Spektrum ein Signal bei  $\delta = 74.6$  ppm, aber keines bei ca. 79 ppm† erkennen, so dass wieder eine Glykosidierung an der C'' - OH - Gruppe der mittelständigen Rhamnose vorliegen muss.

Auch neuere MS-Untersuchungen an einem IP-PM-Derivat, hergestellt aus dem nachisolierten, gereinigten Glykosid, zeigten, dass dem als Xanthorhamnin C bezeichneten Glykosid, entgegen unserer früheren Annahme,<sup>18</sup> die Struktur eines Rhamnazin - 3 - O [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 3) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosides (25) = Rhamnazin - 3 - O -  $\beta$  - rhamminosid zuzuschreiben ist. Dass ein Di-IP-PM und kein Tri - IP - PM - Derivat aus dem Glykosid gebildet wurde, war aus dem Bruchstück für T + S *m/e* 374, entsprechend einer Mono - IP - PM - dirhamnosyl - Einheit und dem Fragment *m/e* 590, charakteristisch für eine Di - IP - PM - dirhamnosyl - galaktosyl - Einheit, ersichtlich. Vermutlich hatte die mangelnde Reinheit der früher isolierten Verbindung zu der Fehlinterpretation geführt.

(3) *Xanthorhamnin A* aus *Rh. saxatilis* JACQ., ssp. *saxatilis* (inkl. *Rh. infectorius* L.) = *Xanthorhamnin B* aus *Rh. petiolaris* (BOIS.). Das Peracetat von Xanthorhamnin A (28) zeigte im Zuckerbereich des <sup>13</sup>C - NMR - Spektrums ähnliche Signale wie die oben genannten natürlich vorkommenden Glykoside (s. Tabelle 2).

Xanthorhamnin A, das in hoher Konzentration in *Rh. saxatilis* JACQ. ssp. *saxatilis* (früher als *Rh. infectorius* L. bezeichnet) enthalten ist, und aus dieser Droge durch wiederholtes Umkristallisieren aus MeOH rein gewonnen werden kann, stellt demnach nicht das Rhamnetin - 3 - O -  $\beta$  - isorhamminosid (19) dar, wie dies durch die GC - MS - Untersuchung der Alditolacetate zunächst angenommen worden war,<sup>14</sup> sondern ist mit Xanthorhamnin B, dem zweiten aus *Rh. petiolaris* (BOIS.) isolierten Flavonoltriosid identisch. Für dieses Glykosid konnten wir ebenfalls mit Hilfe des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums des Vollacetates die Struktur eines Rhamnetin - 3 - O -  $\beta$  - rhamminosides (27) feststellen. Damit war die frühere Annahme einer Rhamno = pyranosyl - (1 $\rightarrow$ 2) - rhamnopyranosyl - Verknüpfung, abgeleitet aus den Retentionszeiten und MS-Fragmenten der Alditolacetate widerlegt.<sup>15,18</sup> Die Bildung eines Di - IP - PM - Derivates steht auch mit einem 1 $\rightarrow$ 3-verknüpften Dirhamnose-Anteil in Einklang.

In jedem Fall hatte die <sup>13</sup>C - NMR - Untersuchung der

†Die Isorhamminoside 6 und 14 (s. Tabelle 2) zeigen Signale bei  $\delta = 78.9$  bzw. 79.1 ppm.

Glykosid-Vollacetate gegenüber der der freien Glykoside den Vorteil, dass die chemischen Verschiebungen der Zuckerverknüpfungsstellen bei den Acetaten grösser und damit sicherer zu interpretieren waren, als bei den freien Glykosiden. Wir konnten damit die von Lipták and Mitarb.<sup>23</sup> bei Dirhamnosiden gemachte Erfahrung auch für unsere Flavonol-trioside bestätigen. So findet man in den peracetylierten Dirhamnopyranosyl - Einheiten für das Kohlenstoffatom an der glykosidierten OH-Gruppe folgende Werte (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ):

Bei einer 1→2 Verknüpfung: = ca. 77 ppm<sup>23</sup>  
 1→3 Verknüpfung: = ca. 75 ppm  
 1→4 Verknüpfung: = ca. 79 ppm

#### Isolierungen weiterer Flavonol-trioside aus Rhamnus-Arten

Das Vorkommen der wichtigsten Flavonol-trioside in den untersuchten Rhamnus-Arten ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

(1) *Rhamnus catharticus* L. Bei der chromatographischen Auftrennung der Glykoside erhielten wir, neben dem Catharticin, ein bereits von Perkin und Mitarb.<sup>10</sup> beschriebenes Kämpferol-glykosid. Als Undeca - O - acetat **30** zeigte es im <sup>13</sup>C-Spektrum wieder alle für Rhamnoside charakteristischen Signale (s. Tabelle 2). Neben diesem als Kämpferol - 3 - O - β - rhamnosid (**29**) identifizierten Hauptinhaltsstoff fanden wir in geringen Mengen auch das Rhamnetin- und Quercetin-Derivat.

(2) *Rhamnus saxatilis* JACQ., ssp. *saxatilis*. Aus dieser Droge konnten wir durch Chromatographie an Kieselgel neben den beschriebenen Rhamnetin-, Rhamnazin- und Quercetin - 3 - O - β - rhamnosiden Glykoside mit höheren Rf-Werten abtrennen, die bei der Hydrolyse als Aglyka Rhamnocitrin, Rhamnazin, Rhamnetin und Kämpferol lieferten. Das IR-Spektrum einer dieser Verbindungen, ein Rhamnetin-Glykosid, zeigte, dass es sich hierbei um ein Acyl-Glykosid handeln müsste ( $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  1700  $\text{cm}^{-1}$ ). Aus dem MS des entsprechenden Permethylethers ging hervor, dass eine Acetylgruppe an einer mittelständigen Rhamnose in Stellung 2 oder 4 gebunden war ( $T = m/e$  189,  $T + S = m/e$  391), sofern wieder eine 1→3 Verknüpfung der beiden endständigen Rhamnosen vorlag. Der Vergleich der in Pyridin-d<sub>5</sub> gemessenen <sup>13</sup>C - NMR - Spektren von Xanthorhamnin A (**27**) aus dieser

Droge und dem Acetyl-Glykosid (**32**) bestätigte diese Annahme: man findet zusätzliche Signale bei  $\delta = 20.7$  und 169.9 ppm (für Acetoxy-). Da das gut zu lokalisierende Signal bei  $\delta = 101.8$  ppm für C-1'' (in Xanthorhamnin liegt dieses Signal bei  $\delta = 101.7$  ppm) keine Verschiebung nach höherem Feld zeigte, wie dies bei einer Acetylierung am C-2''-OH zu erwarten gewesen wäre, sollte hier das C-4''-OH acetyliert sein. Dies wurde bestätigt durch die Verschiebung der Signale von C-3'' und C-5'' um ca. 2 ppm. Ausserdem konnten weder Signale bei ca. 100 ppm, charakteristisch für das C-1'' bei einer 2'' - OH - Glykosidierung,<sup>23</sup> gefunden werden, noch Signale, wie sie bei einer am C-4'' - O - glykosidierten und C - 3'' - O - acetylierten Verbindung zu erwarten gewesen wären. (s. Tabelle 4). Demnach sollte dieses neue Glykosid die Struktur eines Rhamnetin - 3 - O - [O - α - L - rhamnopyranosyl - (1→3) - O - (4 - O - acetyl) - α - L - rhamnopyranosyl - (1→6)] - β - D - galactopyranosides (**32**) haben.

(3) *Rhamnus alaternus* L. Neben dem Hauptinhaltsstoff Alaternin, konnten wir ebenso wie Faugeras und Paris<sup>13</sup> ein Kämpferol - 3 - O - triosid isolieren, das sich chromatographisch mit dem aus *Rhamnus catharticus* L. isolierten Kämpferol - 3 - O - β - rhamnosid identisch verhielt. Schliesslich enthält diese Droge auch das leicht kristallisierbare Xanthorhamnin A und in geringer Menge das Rhamnazin - 3 - O - β - rhamnosid. Dieses Glykosid war chromatographisch nur sehr schwer von Alaternin abzutrennen. Auch bei der hptlc zeigten beide Glykoside nur geringe Rf-Unterschiede. Die Verureinigung von Alaternin mit Rhamnazin - 3 - O - β - rhamnosid war vermutlich der Grund für die anfänglichen Unterschiede in den physikalischen Daten von

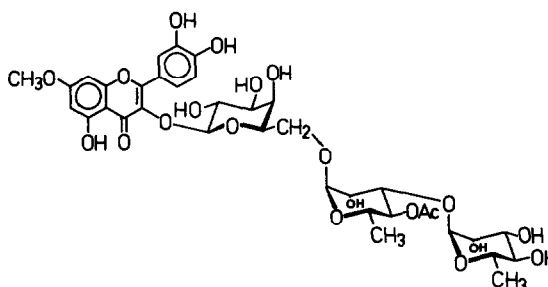


Abb. 4. Acetyl-Xanthorhamnin A (**32**).

Tabelle 3. Natürlich vorkommende Flavonol-trioside in Rhamnus-Arten

Flavonol-trioside	Vorkommen	Smp. (0°C)	UV (MeOH) λ max
Rhamnocitrin-3-O-β-rhamnosid ( <b>23</b> ) = Catharticin = Alaternin	Rh. catharticus L. Rh. alaternus L.	185-189°	267, 295 sh, 350
Kämpferol-3-O-β-rhamnosid ( <b>29</b> )	Rh. catharticus L. Rh. alaternus L.	205-210°	266, 300 sh, 352
Rhamnetin-3-O-β-rhamnosid ( <b>27</b> ) = Xanthorhamnin A = Xanthorhamnin B	Rh. catharticus L. Rh. alaternus L. Rh. saxat. JACQ., ssp. sax. Rh. petiolaris BOIS.	195°	257, 270 sh, 295 sh, 360
Rhamnazin-3-O-β-rhamnosid ( <b>25</b> ) = Xanthorhamnin C	Rh. petiolaris BOIS. Rh. saxat. JACQ., ssp. sax. Rh. alaternus L.	187°	255, 268 sh, 355
Quercetin-3-O-β-rhamnosid ( <b>31</b> )	Rh. catharticus L. Rh. saxat. JACQ., ssp. sax.	—	—
Rhamnetin-3-O-(mono-O-acetyl)- β-rhamnosid ( <b>32</b> )	Rh. saxat. JACQ., ssp. sax.	185-188°	257, 270 sh, 295 sh, 360

Tabelle 4. <sup>13</sup>C-NMR-Daten von isolierten Flavonol-triosiden\*

	Galaktopyranose (Galp)						Rhamnopyranose (Rhp)						Rhamnopyranose (Rhp')					
	1"	2"	3"	4"	5"	6"	1"	2"	3"	4"	5"	6"	1"	2"	3"	4"	5"	6"
Rhamnetin-3-O-β-rhamnosid = Xanthorhamnin A (27) isol. aus <i>Rh. saxatilis</i> JACQ., ssp. <i>saxat.</i>	105.3	72.6	75.1	69.8	75.3	67.1	101.7	71.7	79.7	73.0	69.6	18.3	103.4	72.6	72.1	74.1	69.8	18.2
Rhamnetin-3-O-[O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→3)]-4-O-acetyl-O-β-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-galaktopyranosid (32) isol. aus <i>Rh. saxatilis</i> JACQ., ssp. <i>saxat.</i>	105.3	72.4	75.2	69.8	75.2	67.5	101.8	71.6	77.8	73.9	67.8	17.8	103.5	72.4	71.6	73.9	70.1	18.2

\* gemessen in Pyridin-d<sub>5</sub> (80°C) <sup>a)</sup> und <sup>aa)</sup> können jeweils ausgetauscht werden

Catharticin und Alaternin, so dass deren Identität zunächst nicht erkannt worden war.

Ob dem kürzlich von Tripathi and Mitarb.<sup>27</sup> aus *Rhamnus nipalensis* isolierten, und mit Substanz K bezeichneten, Flavonol-triosid ebenfalls die Struktur des Xanthorhamnin A zukommt, ist nicht gesichert. Gleiches gilt für das aus *Rhamnus utilis* DECNE<sup>12</sup> isolierte Catharticosid, das wahrscheinlich mit Catharticin identisch ist.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mikroskopheiztisch nach Kofler; Optische Drehungen: Polarimeter LEP A2 (Zeiss); UV: Beckman DK-2A, IR: Beckman IR-8 (KBr); <sup>1</sup>H-NMR: Varian A-60A; <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WP 200 und WP 80 und Varian XL100 FT-15 jeweils TMS als int. Standard; MS: AEI MS 30, Direktinlas; SC und präp. DC: Kieselgel HF<sub>254</sub> (Merck), Ultramid B3 (BASF); DC: Kieselgel-Fertigplatten F<sub>254</sub> (Merck), Polyamid-Fertigplatten G 1500 (Schleicher and Schüll), Hptlc-Fertigplatten, Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck)  
Fließmittelsystem I: CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O 64:36:8  
Fließmittelsystem II: MeOH/EtOAc 80:20  
Fließmittelsystem III: Toluol/EtOAc 1:1

## Synthese von Flavonol-3-O-β-isorhamminosiden

1-α-Bromo-1-desoxy-6-O-[2,3-di-O-acetyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-α-L-rhamnopyranosyl)-α-L-rhamnopyranosyl]-D-galaktopyranose = α-Acetobrom-isorhamninose (1). 0.5 g O-(2,3,4-Tri-O-acetyl-α-L-rhamnopyranosyl)-(1→4)-O-(2,3-di-O-acetyl-α-L-rhamnopyranosyl)-(1→6)-1,2,3,4-tetra-O-acetyl-D-galaktopyranose<sup>16,17</sup> wurden in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p.a. gelöst, auf 0° abgekühlt und langsam mit 1.25 ml einer 40% HBr/Eisessig-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 90 min bei 0° gehalten, mit kaltem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt und in einem eiskalten Scheidetrichter mit einer gesättigten, kalten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und zweimal mit Eiswasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sicc. wurde i.vak. eingeeignet und aus Ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Eisschrank kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 193-195° Ausb. 0.43 g (84%). DC: Kieselgel, Toluol/EtOAc 3:7 Rf. 0.75; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 57.96° (c = 0.55 in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.23 und 1.38 2d (Rhp- und Rhp'-6' J = 6 Hz, 6Pr.); 1.92-2.27 m (8 OAc); 3.3-4.2 m (Galp-5,6,6, Rhp-4,5 und Rhp'-5, 6Pr.); 4.2-5.45 m (Galp-2,3,4, Rhp-2,3, Rhp'-1,2,3,4; 9Pr.); 5.55 (Rhp'-1); 6.72 d (Galp-1, J = 4 Hz). C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>O<sub>21</sub>Br (871.68) Ber. C, 46, 85; H, 5.43; Gef. C, 46.47; H, 5.49%.

(a) Synthese von Rhamnocitrin-3-O-[O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→4)-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-galaktopyranosid = Rhamnocitrin-3-O-β-isorhamninoid (5)

4'-Benzyloxy-3,5-dihydroxy-7-methoxy-flavon = Rhamnocitrin-4'-benzylether (2). 0.8 g 3,5,7-Triacetoxy-4'-benzyloxy-flavon<sup>28</sup> wurden in 160 ml trockenem Aceton gelöst, mit 0.8 g Dimethylsulfat und 16 g frisch geglühtem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt und 30 h unter Rückfluss und Feuchtigkeitsschluss gekocht. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Wasser zugegeben und weitere 15 min gekocht, wodurch das entstandene 3,5-Diacetoxy-4'-benzyloxy-7-methoxy-flavon sofort hydrolysiert wurde. Nach vorsichtigem Ansäuern mit verd. HCl konnte das Flavon mit EtOAc ausgeschüttelt werden. Die Kristallisation aus CHCl<sub>3</sub> ergab gelbe Kristalle vom Schmp. 187-188° Ausb. 0.4 g (64%). DC: Kieselgel, Toluol/EtOAc 5:4 Rf 0.95; UV (MeOH): λ<sub>max</sub> (1 g ε) 252 nm (sh), 267 (4.25), 325 (4.07), 364 (4.29); IR (KBr): ν̄ (cm<sup>-1</sup>) 3230, 1650, 1580, 1485; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> + DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 3.87 s (OCH<sub>3</sub>), 5.15 s (OCH<sub>2</sub>-6.30 d (H-6, J = 2 Hz), 6.50 d (H-8, J = 2 Hz), 7.08 d (H-3', 5', J = 9 Hz), 7.41 s (Phenyl-), 8.19 d (H-2', 6', J = 9 Hz), 8.75 br. (OH-3), 12.25 br. (OH-5). C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (390.39) Ber. C, 70.76; H, 4.65; Gef. C, 71.28; H, 4.63%.

4'-Benzyloxy-5-hydroxy-7-methoxy-flavon-3-O-octa-O-acetyl-[O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→4)-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)]-β-D-galaktopyranosid (3). 0.15 g 2 wurden in 4 ml frisch dest. Chinolin gelöst, mit 0.3 g

†Rhp = mittelständige Rhamnopyranose Rhp' = endständige Rhamnopyranose.

Sikkon und 0,14 g  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  versetzt und die Suspension auf  $0^\circ$  abgekühlt. Unter Rühren wurden nun 0,23 g von fein zerriebenem 1 in kleinen Portionen zugegeben. Bei Zimmertemp. und unter Lichtausschluss wurde das Reaktionsgemisch weitere 12 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt und unter Rühren in eine kalte, gesättigte, wässrige KCl- und  $\text{KHSO}_4$ -Lösung getropft. Von den Silbersalzen wurde weitgehend abfiltriert und das Filtrat mit einer kalten  $\text{KHSO}_4$ -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde neutral gewaschen, getrocknet und *in vacuo* eingedunstet. Der feste Rückstand wurde an einer "Kieselgel zur DC"-Säule mit Toluol/EtOH 8:2 gereinigt. Die Kristallisation des Glykosides erfolgte zunächst aus Isopropanol und schließlich aus MeOH. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 169–171°. Ausb. 0,15 g (46%). DC: Kieselgel, Toluol/EtOH 8:2 Rf 0,71;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1,15–1,35 (Rhp- und Rhp'-6), 1,90–2,20 (8 OAc), 3,0–4,0 m Galp - 5,6,6, Rhp - 4,5, Rhp' - 5;6 Pr.), 3,85 ( $\text{OCH}_3$ ), 4,40 (Rhp-1), 4,8–5,6 m (Galp - 1,2,3,4, Rhp - 2,3, Rhp' - 1,2,3,4), 5,15 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6,30 d (H-6, J = 2 Hz), 6,45 d (H-8, J = 2 Hz), 7,04 d (H-3', 5', J = 9 Hz), 7,39 s (Phenyl-), 8,10 d (H-2', 6', J = 9 Hz), 12,45 s (OH-5).  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_{27}$  (1181,14) Ber. C, 57,96; H, 5,46; Gef. C, 57,85; H, 5,23%.

4' - Benzoyloxy - 5 - hydroxy - 7 - methoxy - flavon - 3 - O - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (4). Glykosid 3 wurde in MeOH p.a. gelöst und mit 2 Tropfen 2N  $\text{NaOCH}_3$  - Lösung während 24 h bei Zimmertemp. entacetyliert. Die Neutralisation erfolgte mit Amberlit, die Kristallisation aus EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ . Gelblich-weiße Nadelchen vom Schmp. 240–243° DC: Kieselgel, EtOAc/MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  100:18:12 Rf 0,52;  $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{O}_{19}$  (844,83) Ber. C, 58,29; H, 5,72; Gef. C, 58,17; H, 5,53%.

4,5' - Dihydroxy - 7 - methoxy - 3 - O - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid = Rhamnocitrin - 3 - O -  $\beta$  - isorhamminosid (5). Zur Entbenzylierung wurde Glykosid 4 (0,05 g) in 5 ml Dioxan und 4 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit einer Spatelspitze Pd/C während 3 h unter Druck hydriert. Dann wurde vom Katalysator abfiltriert, *in vacuo* eingedunstet und aus Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  ausgefällt. Amorphes Produkt, Schmp. 189–192°. DC: Kieselgel, EtOAc/MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  100:18:12 Rf 0,38;  $[\alpha]_D^{25} = -56,3^\circ$  (c = 0,552 in MeOH); UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (1 g  $\epsilon$ ) 266 nm (4,29), 348 (4,20); IR (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3400, 2900, 1650, 1575, 1475;  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{19}$  (754,71) Ber. C, 51,15; H, 5,51;  $\text{H}_2\text{O}$ , 5,68; Gef. C, 51,73; H, 5,59;  $\text{H}_2\text{O}$ , 5,68%.

4,5' - Diacetoxy - 7 - methoxy - 3 - O - octa - O - acetyl - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (6). Glykosid 5 wurde in üblicher Weise mit  $\text{Ac}_2\text{O}$ /Pyridin beim Zimmertemp. acetyliert. Weisses Pulver vom Schmp. 134–137° aus  $\text{H}_2\text{O}$ /EtOH. DC: Kieselgel, Toluol/EtOH 8:2 Rf 0,42;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1,18–1,28 (Rhp- und Rhp'-6; 6 Pr.), 1,98–2,25 (8 OAc), 2,23 (OAc-4'), 2,47 (OAc-5), 3,0–3,85 m (6Pr.), 3,93 s ( $\text{OCH}_3$ ), 4,42 (Rhp-1), 4,85–5,5 m (10 Pr.), 6,55 d (H-6, J = 2 Hz), 6,93 d (H-8, J = 2 Hz), 7,23 d (H-3', 5', J = 9 Hz), 8,17 d (H-2', 6', J = 9 Hz). MS (St 220°, PT 150°, 70 eV, R 1000/4KV): *m/e* (rel. Int.): 613 (<1), 571 (<1), 503 (5), 443 (10), 342 (6), 300 A + H (83), 284 (15), 273 (100), 259 (20), 257 (18), 231 (15), 229 (13), 213 (25), 171 (45), 153 (100), 111 (85), 83 (30), 43 (100).  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{29}$  (1175,09) Ber. C, 55,19; H, 5,32; Gef. C, 55,06; H, 5,38%.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int. 50, 28 MHz)  $\delta$  (ppm) = Rhamnocitrin: 158,3, 136, 170,0, 151, 108,4, 163,7, 99,2, 155,5, 111 (C 2–10); 128,7, 130,7, 121,3, 152,5, 121,3, 130,7 (C1'–6');  $\text{CH}_3\text{O}$ : 56,0;  $\text{CH}_3\text{COO}$ : 20,6–21,0 und 168–169,9. MS von IP - PM - Rhamnocitrin - 3 - O -  $\beta$  - isorhamminosid: Darstellung nach<sup>18</sup> *m/e* (rel. Int.) 930 M<sup>+</sup> (<1), 915 (<1), 602 (<1), 573 (<1), 545 (<1), 529 (<1), 386 (20), 328 A + H (100), 314 (100), 299 (15), 285 (12), 282 (20), 201 (85), 143 (30), 129 (28), 111 (20), 100 (50), 85 (40), 73 (15), 71 (17), 69 (16), 59 (35), 55 (22), 43 (50).

(b) Synthese von Rhamnazin - 3 - O - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid = Rhamnazin - 3 - O -  $\beta$  - isorhamminosid (13)

4' - Benzoyloxy - 3,5,7 - trihydroxy - 3' - methoxy - flavon = Isoramnetin - 4' - benzylether (7). 0,8 g  $\omega$  - Benzoyloxy - phloracetophenon<sup>20</sup> und 5,0 g 4 - Benzoyloxy - 3 - methoxy - benzoesäureanhydrid wurden gut miteinander verrieben und mit

5 ml frisch dest. Triethylamin 2 h unter Rückfluss im Ölbad bei  $160^\circ$  gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze mit 80 ml MeOH und 5 ml 60%KOH 40 min. unter Rückfluss auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und aus EtOAc kristallisiert. Die Hauptmenge des Vanillinsäurebenzylethers konnte hierdurch abgetrennt werden. Die Mutterlauge, die das Flavon enthält, wurde acetyliert und an einer Trockensäule (Kieselgel 60, Merck) im System Toluol/EtOAc 8:2 aufgetrennt. Die im UV-254 stark hellblau fluoreszierende Zone des Flavonacetates konnte ausgeschnitten und mit Aceton eluiert werden. Nach der Hydrolyse mit  $\text{NaOCH}_3$ /MeOH kristallisierten aus EtOH gelbe Nadeln vom Schmp. 244–275°, Ausb. 0,25 g (22%). DC: Kieselgel, Toluol/MeOH/AcOH 8:2:0:1 Rf 0,60; Toluol/EtOAc 5:4 Rf 0,50. UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (1 g  $\epsilon$ ) 254 nm (4,32), 270 sh, 330 sh, 369 (4,32).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  (ppm): 3,90 s ( $\text{OCH}_3$ ), 5,23 s ( $\text{OCH}_2$ ), 6,27 d (H-6, J = 2 Hz), 6,56 d (H-8, J = 2 Hz), 7,25 (H-5'), 7,48 s (Phenyl-), 7,83 (H-2', 6'), 12,46 br. (OH-5).  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_7$  (406,39) Ber. C, 67,97; H, 4,46; Gef. C, 67,82; H, 4,51%.

3,5,7 - Triacetoxy - 4' - benzoyloxy - 3' - methoxy - flavon (8). Das aus Flavon 7 durch übliche Acetylierung mit  $\text{Ac}_2\text{O}$ /Pyridin erhaltene Acetat kristallisierte aus EtOH/ $\text{CHCl}_3$  in farblosen Nadeln. Schmp. 192–193°. DC: Kieselgel, Toluol/EtOAc 5:4 Rf 0,55.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2,35 s (OAc-3,7), 2,45 s (OAc-5), 3,97 s ( $\text{OCH}_3$ ), 5,29s ( $\text{OCH}_2$ ), 6,92 d (H-6, J = 2 Hz), 7,03 (H-5'), 7,35 d (H-8, J = 2 Hz), 7,35–7,55 m (Phenyl- und H-2',6')  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$  (532,51) Ber. C, 65,42; H, 4,54; Gef. C, 65,24; H, 4,52%.

3,5 - Diacetoxy - 4' - benzoyloxy - 3',7 - dimethoxy - flavon (9). 0,25 g 8 wurden in 12 ml trockenem Aceton gelöst, mit 0,65 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 0,5 ml Dimethylsulfat versetzt und 12 h unter Feuchtigkeitsschluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisierten aus Aceton feine Nadeln vom Schmp. 183–185°. Ausb. 0,19 g (80%). DC: Kieselgel, Toluol/EtOAc 5:4 Rf 0,51;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2,32 und 2,43 (OAc-3,5), 3,92 und 3,96 ( $\text{OCH}_2$ -3',7), 5,26 s ( $\text{OCH}_2$ ), 6,67 d (H-6, J = 2 Hz), 6,88 d (H-8, J = 2 Hz), 7,02 (H-5'), 7,25–7,55 m (Phenyl- und H-2',6').

4' - Benzoyloxy - 3,5 - dihydroxy - 3',7 - dimethoxy - flavon = Rhamnazin - 4' - benzylether (10). Die Hydrolyse von 9 erfolgte wie üblich mit  $\text{NaOCH}_3$ /MeOH. Aus  $\text{CHCl}_3$  gelbe Nadeln vom Schmp. 208–210°. DC: Kieselgel, Toluol/EtOAc 5:4 Rf 0,77; Toluol/MeOH/AcOH 8:2:0:1 Rf 0,85. UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (1 g  $\epsilon$ ) 255 nm (3,98), 270 sh, 271 (3,84).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  (ppm): 3,90 s ( $\text{OCH}_2$ -3',7), 5,23 s ( $\text{OCH}_2$ ), 6,38 d (H-6, J = 2 Hz), 6,74 d (H-8, J = 2 Hz), 7,28 d (H-5'), 7,45 (Phenyl-), 7,75–7,95 (H-2',6'), 9,15 br. (OH-3), 12,5 br. (OH-5).  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_7$  (420,42) Ber. C, 68,56; H, 4,79; Gef. C, 68,50; H, 4,77%.

4' - Benzoyloxy - 5 - hydroxy - 3',7 - dimethoxy - 3 - O - octa - O - acetyl - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (11). 0,078 g 10 wurden in 2 ml Chinolin gelöst, auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 0,15 g Sikkon, 0,08 g  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und 0,115 g 1 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über Nacht bei Zimmertemp. gerührt und wie bei der Synthese von Glykosid 3 aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel in Toluol/EtOH 9:1 und Kristallisation aus EtOH/ $\text{CHCl}_3$ , hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 137–139°. Ausb. 0,11 g (48%). DC: Kieselgel, Toluol/EtOH 9:1 Rf 0,51; Toluol/EtOAc 5:6 Rf 0,57. UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (1 g  $\epsilon$ ) 252 nm (4,38), 267 sh, 350 (4,31).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1,21 2 d (Rhp- und Rhp'-6), 1,19–2,30 m (8 OAc), 3,35–4,18 m (Galp-5,6,6, Rhp-4,5, Rhp'-5; 6 Pr.), 3,87 und 4,10 s ( $\text{OCH}_2$ -3',7), 4,44 (Rhp-1), 4,85–5,7 m (Galp - 1,2,3,4, Rhp-2,3, Rhp'-1,2,3,4) 5,28 s ( $\text{OCH}_2$ ), 6,35 d (H-6, J = 2 Hz), 6,36 d (H-8, J = 2 Hz), 7,0 d (H-5', J = 9 Hz), 7,45 (Phenyl-) 7,63 dd (H-6', J = 2 und 9 Hz), 8,02 d (H-2', J = 2 Hz), 12,6 br. (OH-5).  $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{O}_{28}$  (1211,17) Ber. C, 57,53; H, 5,49; Gef. C, 57,59; H, 5,29%.

4' - Benzoyloxy - 5 - hydroxy - 3',7 - dimethoxy - 3 - O - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (12). Die Entacetylierung von 11 erfolgte mit  $\text{NaOCH}_3$ /MeOH über Nacht. Aus Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  amorphes Pulver vom Schmp. 233–237°. DC: Kieselgel, EtOAc/MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  100:18:12 Rf 0,52. UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (1 g  $\epsilon$ ) 254 nm (4,70), 267 sh, 300 sh, 355 (4,61).  $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{O}_{20}$  (874,86) Ber. C, 57,66; H, 5,76; Gef. C, 57,84; H, 5,90%.

**Rhamnazin** - 3 - O - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (13). Glykosid 12 wurde durch katalytische Hydrierung entbenzyliert (s. Darstellung von 5). Aus MeOH hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 170–173°. DC: Kieselgel, EtOAc/MeOH/H<sub>2</sub>O 100:18:12 Rf 0.36.  $[\alpha]_D^{25} = -49.34^\circ$  (c = 0.335 in MeOH). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g  $\epsilon$ ) 255 nm (4.38), 270 sh, 300 sh, 358 (4.31). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 3400, 2900, 1650, 1580, 1475, 1445, 1340, 1280, 1150, 1115. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> + CF<sub>3</sub>COOD)  $\delta$  (ppm): 1.03–1.34 (Rhp- und Rhp'-6; 6 Pr.), 3.1–4.0 (14 Zucker-Pr.), 3.92 s (2 OCH<sub>3</sub>) 4.3–5.7 (Rhp-1, Rhp'-1, Galp-1), 6.42 d (H-6, J = 2Hz), 6.75 d (H-8, J = 2Hz), 7.0 d (H-5', J = 9Hz), 7.67 d (H-6', J = 2 und 9 Hz), 8.1 d (H-2', J = 2Hz). C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>O<sub>20</sub> (784.73) Ber. C, 50.12; H, 5.99; 3 H<sub>2</sub>O; Gef. C, 49.82; H, 5.84; H<sub>2</sub>O, 6.45%.

**4',5 - Diacetoxy - 3',7 - dimethoxy - 3 - O - octa - O - acetyl - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (14).** Glykosid 13 wurde in üblicher Weise mit Ac<sub>2</sub>O/Pyridin bei Zimmertemp. 2 d lang acetyliert. Aus EtOH farblose Nadeln vom Schmp. 150–152°. DC: Kieselgel, Toluol/EtOAc 5:6 Rf 0.44. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.12–1.35 (Rhp- und Rhp'-6), 1.95–2.27 (8 OAc), 2.35 (OAc-4') 2.45 (OAc-5) 3.0–3.85 m (6 Pr.), 3.95 und 4.02 s (OCH<sub>3</sub>-3' und 7), 4.45 (Rhp-1), 4.75–5.5 m (10 Pr.), 6.65 d (H-6), 6.90 d (H-8), 7.14 dd (H-5'), 7.65 dd (H-6'), 7.95 d (H-2'). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25.2 MHz, 50°)  $\delta$  (ppm): Rhamnazin: 158.1 136, 172.0, 150.6, 108.4, 163.6, 99.0, 155, 112 (C 2-10); 129.6, 115.0, 150.8, 141.8, 121.0, 122.5 (C 1'-6'); OCH<sub>3</sub>: 56.0 und 56.2; CH<sub>3</sub>COO: 20.4–21.1 und 168.3–170.3.

**MS von IP - PM - Rhamnazin - 3 - O -  $\beta$  - isorhamninosid.** Darstellung nach<sup>18</sup> (St 220°, PT 210°, 70 eV, R 1000/2KV) m/e (rel. Int.) M<sup>+</sup> 948 (<1), 933 (<1), 603 (<1), 590 (<1), 559 (<1), 545 (<1), 386 (2), 374 (4), 359 (50), 358 A + H (100), 312 (15), 201 (35), 143 (20), 129 (15), 111 (15), 101 (20), 100 (36), 99 (15), 88 (17), 85 (35), 83 (22), 71 (19), 69 (12), 59 (15), 57 (16), 55 (18), 44 (23), 42 (14), 28 (19), 18 (12).

(c) **Synthese von Rhamnatin - 3 - O - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid = Rhamnatin - 3 - O -  $\beta$  - isorhamninosid (19)**

**3',5 - Triacetoxy - 4' - benzyloxy - 7 - methoxy - flavon (15).** 2 g Rhamnatin - tetra - O - acetat<sup>21</sup> wurden in 75 ml getrocknetem Ethylmethylketon gelöst, mit 5 g frisch geglühtem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.5 g KI und 2 g Benzylchlorid versetzt und 10 h unter Feuchtheitsausschluss gekocht. Nach dem Abfiltrieren der anorganischen Salze wurde das Lösungsmittel *i. vak.* abdestilliert und der Rückstand so lange mit Hexan digeriert, bis er fest wurde. Das Reaktionsgemisch konnte an einer Säule (Kieselgel zur DC) im System Toluol/EtOAc 5:4 getrennt werden. Aus CHCl<sub>3</sub> farblose Prismen vom Schmp. 195–196°. Ausb. 0.95 g (43%). DC: Kieselgel Toluol EtOAc 5:4 Rf 0.55. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 2.30 s (OAc-3'), 2.44 s (OAc-5), 3.90 s (OCH<sub>3</sub>), 5.16 (CH<sub>2</sub>O-), 6.62 d (H-6), 6.84 d (H-8), 7.06 d (H-5'), 7.38 (Phenyl-), 7.7 (H-2',6') C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> (532.51) Ber. C, 65.41; H, 4.54; Gef. C, 65.27; H, 4.67.

**4' - Benzyloxy - 3',5 - trihydroxy - 7 - methoxy - flavon = Rhamnatin - 4' - benzyloxy (16).** Die Entacetylierung von 15 erfolgte wie üblich in MeOH mit NaOCH<sub>3</sub> in der Siedehitze. Aus EtOH/Aceton Nadelchen vom Schmp. 207–209°. DC: Kieselgel, Toluol/MeOH/AcOH 9:1:0.1 Rf 0.7. UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 255 (4.37), 270 sh, 370 (4.35). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3480, 3300, 1650, 1600, 1590, 1490, 1450, 1380, 1320, 1240. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm): 3.88 s (OCH<sub>3</sub>), 5.25 s (OCH<sub>2</sub>-), 6.36 d (H-6), 6.68 d (H-8), 7.20 d (H-5'), 7.33–7.7 m (Phenyl-), 7.7–7.9 (H-2',6'), 9.3 br. (OH-3,3'), 12.6 (OH-5). C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (406.39) Ber. C, 67.97; H, 4.46; Gef. C, 67, 66; H, 4.78%.

**4' - Benzyloxy - 3',5 - dihydroxy - 7 - methoxy - flavon - 3 - O - octa - O - acetyl - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (17).** 0.15 g Flavon 16 wurden mit  $\alpha$  - Acetobrom - isorhamninosid (1) unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von 3 gekuppelt und anschließend aufgearbeitet. Nach der Chromatographie an Kieselgel mit Toluol/EtOAc 8:2 wurde aus Isopropanol kristallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 165–168°. Ausb. 0.12 g (37%). DC: Kieselgel, Toluol/EtOAc 8:2 Rf 0.68. UV (Et<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\max}$  (1 g  $\epsilon$ ) 252 nm (4.41), 265 sh, 350 (4.28). <sup>1</sup>H-NMR

(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.22, 2 d (Rhp- und Rhp'-6), 1.9–2.35 (8 OAc), 3.3–4.1 (Galp-5,6,6, Rhp-4,5, Rhp'-5; 6 Pr.), 3.88 s (OCH<sub>3</sub>), 4.45 (Rhp-1), 4.9–5.8 (Galp-1,2,3,4, Rhp-2,3, Rhp'-1,2,3,4), 5.23 (OCH<sub>2</sub>-), 6.38 d (H-6), 6.55 d (H-8), 7.05 d (H-5'), 7.45 (Phenyl-), 7.65–7.85 (H-2',6'), 12.5 (OH-5). C<sub>57</sub>H<sub>64</sub>O<sub>28</sub> (1197.12) Ber. C, 57, 19; C, 5.39; Gef. C, 57.52; C, 5.28%.

**3',4',5 - Triacetoxy - 7 - methoxy - 3 - O - octa - O - acetyl - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (18).** Glykosid 17 wurde in EtOAc gelöst und mit Pd/C katalytisch hydriert. Da sich das entbenzylierte Produkt als sehr instabil erwies, wurde dieses sofort mit Ac<sub>2</sub>O/Pyridin acetyliert. Aus Isopropanol farblose Nadelchen vom Schmp. 213–216°. DC: Kieselgel, Toluol/EtOAc 5:6 Rf 0.26. UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g  $\epsilon$ ) 255 nm (4.31), 317 (4.31). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.20 (Rhp- und Rhp'-6), 1.9–2.5 (11 OAc), 3.2–4.0 (Galp-5,6,6, Rhp-4,5, Rhp'-5), 3.90 s (OCH<sub>3</sub>), 4.45 (Rhp-1), 4.85–5.4 (Galp-1,2,3,4, Rhp-2,3, Rhp'-1,2,3,4), 6.62 d (H-6), 6.88 d (H-8), 7.31 d (H-5'), 7.88–8.05 (H-2',6'). MS (St 220°, PT 210°, 70 eV, R 1000/2 KV) m/e (rel. Int.) 503 (65), 443 (20), 442 A + H (100), 400 (44), 359 (35), 358 (130), 342 (45), 317 (147), 316 (700), 300 (35), 287 (58), 273 (900), 259 (140), 231 (82), 213 (117), 185 (44), 184 (42), 171 (300), 169 (64), 167 (55), 157 (120), 153 (600), 129 (100), 111 (800), 83 (300), 60 (200), 43 (800). C<sub>56</sub>H<sub>63</sub>O<sub>31</sub> (1232.11) Ber. C, 54.54; H, 5.23; Gef. C, 54.50; H, 5.44%.

**Rhamnatin - 3 - O - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 4) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (19).** Die Entacetylierung von 18 erfolgte wieder mit NaOCH<sub>3</sub>/MeOH bei Zimmertemp. Amorphes, gelbliches Pulver, das bei 180° sintert. DC: Kieselgel, EtOAc/MeOH/H<sub>2</sub>O 100:18:12 Rf 0.26.  $[\alpha]_D^{25} = -51.0^\circ$  (c = 0.425 in MeOH). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g  $\epsilon$ ) 257 nm (4.32), 270 sh, 300 sh, 360 (4.21). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 3400, 2900, 1640, 1575, 1450, 1425, 1320, 1200, 1150.

**Synthese von Rhamnocitrin - 3 - O - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 3) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid = Rhamnocitrin - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid (23)**

**1 -  $\alpha$  - Bromo - 1 - desoxy - 6 - O - [2,4 - di - O - acetyl - 3 - O - (2,3,4 - tri - O - acetyl -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl) -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl] - D - galaktopyranose =  $\alpha$  - Acetobrom - rhamninosid (20).** 0.23 g O - (2,3,4 - Tri - O - acetyl -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl) - (1 $\rightarrow$ 3) - O - (2,4 - di - O - acetyl -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl) - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (19) wurden in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, auf 0° abgekühlt, mit 0.6 ml einer 40% HBr/Eisessigsäurelösung versetzt und 90 min. bei 0° gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde, wie bei der Synthese von 1 angegeben, aufgearbeitet. Aus Ether/Hexan amorphes, farbloses Pulver vom Schmp. 79–82°. Ausb. 0.19 g (81%). DC: Kieselgel, Toluol/EtOH 9:1 Rf 0.50  $[\alpha]_D^{25} = +42.2^\circ$  (c = 0.572 in CHCl<sub>3</sub>).

**4' - Benzyloxy - 5 - hydroxy - 7 - methoxy - flavon - 3 - O - octa - O - acetyl - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 3) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (21).** 0.125 g 2 wurden in 5 ml frisch dest. Chinolin gelöst, mit 0.3 g Sikkon und 0.3 g Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt, auf 0° abgekühlt und portionsweise 0.25 g 20 zugegeben. Nach 6stdg. Rühren bei Zimmertemp. konnte chromatographisch das Ende der Reaktion festgestellt werden. Das Reaktionsprodukt wurde wie bei der Synthese von 3 aufgearbeitet. Aus EtOH/CHCl<sub>3</sub> Kristalle vom Schmp. 132–135°. Ausb. 0.11 g (29%). DC: Kieselgel, Toluol/MeOH 8:2 Rf 0.66.  $[\alpha]_D^{25} = -62.9^\circ$  (c 0.209 in CHCl<sub>3</sub>). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g  $\epsilon$ ) 267 nm (4.34), 340 (4.26); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.10 und 1.13 2d (Rhp- und Rhp'-6), 1.9–2.28 (8 OAc), 3.3–4.1 (Galp-5,6,6, Rhp-3,5, Rhp'-5), 3.85 s (OCH<sub>3</sub>), 4.54 (Rhp-1), 4.7–5.65 (Galp-1,2,3,4, OCH<sub>2</sub>-), Rhp-2,4, Rhp'1,2,3,4), 6.32 d (H-6), 6.40 d (H-8), 7.06 d (H-3', 5'), 7.40 (Phenyl-), 8.09 d (H-2',6'), 12.45 (OH-5).

**4',5 - Dihydroxy - 7 - methoxy - 3 - O - octa - O - acetyl - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 3) - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 6)] -  $\beta$  - D - galaktopyranosid (22).** Glykosid 21 wurde in EtOAc gelöst und mit Pd/C während 3 h hydriert. Plättchenartige Kristalle vom Schmp. 141–145°. DC: Kieselgel, Toluol/MeOH 8:2 Rf 0.47.  $[\alpha]_D^{25} = -53.3^\circ$  (c = 0.532 in CHCl<sub>3</sub>). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g  $\epsilon$ ) 267 nm (4.29), 345 (4.22). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm):



1.07 und 1.15 2d (Rhp- und Rhp'-6), 1.09–2.4 (8 OAc), 3.3–4.1 (Galp-5,6,6, Rhp-3,5, Rhp'-5) 3.87 s (OCH<sub>3</sub>), 4.4–5.6 (Galp-1,2,3,4, Rhp-1,2,4, Rhp'-2,3,4, OCH<sub>3</sub>), 6.33 d (H-6), 6.41 d (H-8), 6.92 dd (H-3',5'), 8.02 dd (H-2', 6'), 12.48 (OH-5).

**Rhamnocitrin - 3 - O - [O - α - L - rhamnopyranosyl - (1→3) - O - α - L - rhamnopyranosyl - (1→6)] - β - D - galaktopyranosid (23).** Die Entacetylierung von 22 wurde wie üblich nach der Zemplen-Methode mit MeOH/NaOCH<sub>3</sub> durchgeführt. Amorphes, gelbes Pulver aus EtOH vom Schmp. 185–189° [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -44.4° (c = 0.28 in MeOH). Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.66; DC: Polyamid, System II, Rf 0.80; UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g ε) 267 nm (4.17), 295 sh, 350 (4.12); IR (KBr):  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 3400, 3000, 2950, 1650, 1590, 1490, 1440, 1340, 1200, 1160, 1125, 1050, 980, 835, 720; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> + CF<sub>3</sub>COOD)  $\delta$  (ppm): 0.95–1.2 (Rhp- und Rhp'-6), 3.0–4.0 m (Galp-2,3,4,5,6,6, Rhp- und Rhp'-2,3,4,5; 14 Pr.), 3.90 (OCH<sub>3</sub>), 4.48 d (Rhp-1, J = 1Hz), 4.85 d (Rhp'-1, J = 1Hz), 5.35 d (Galp-1, J = 6Hz), 6.40 d (H-6), 6.70 d (H-8), 6.95 d (H-3', 5'), 8.15 d (H-2',6').

**4',5 - Diacetoxy - 7 - methoxy - 3 - O - octa - O - acetyl - [O - α - L - rhamnopyranosyl - (1→3) - O - α - L - rhamnopyranosyl - (1→6)] - β - D - galaktopyranosid (24).** Glykosid 22 wurde wie üblich mit Acetanhydrid/Pyridin durch Erwärmen auf 40–50° voll acetyliert. Amorphes Pulver vom Schmp. 130–132° aus EtOAc/Cyclohexan. DC: Kieselgel, Toluol/MeOH 8:2 Rf 0.45; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> = -25.4° (c = 0.85 in CHCl<sub>3</sub>); UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g ε) 250 nm (4.32), 305 (4.27). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.08 und 1.15 (Rhp- und Rhp'-6), 1.9–2.2 (8 OAc-), 2.32 (OAc-4'), 2.43 (OAc-5), 3.0–4.1 m (Galp-5,6,6, Rhp-3,5, Rhp'-5; 6 Pr.), 3.90 (OCH<sub>3</sub>), 4.54 (Rhp-1), 4.86 (Rhp'-1), 4.9–5.4 m (Galp-2,3,4, Rhp-2,4, Rhp'-2,3,4), 5.38 d (Galp-1, J = 8Hz), 6.60 (H-6), 6.82 (H-8), 7.22 (H-3',5'), 8.08 (H-2',6'). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.28 MHz)  $\delta$  (ppm): Rhamnocitrin: 158.0, 136.5, 172.2, 150.7, 108.4, 163.6, 98.8, 155.2, 111.5 (C 2-10); 128.3, 130.5, 121.3, 152.4, 121.3, 130.5, (C1'-6'); CH<sub>3</sub>O: 56.0; CH<sub>3</sub>COO: 20.5–21.1 und 168.2–170.0. MS (ST 220°, PT 200°, PT 200°, 70 eV, R 1000/2KV) *m/e* (rel. Int.) 790 (<1), 613 (<1), 503 (36), 342 (12), 300 A + H (100), 273 (63), 271 (14), 259 (20), 257 (18), 231 (10), 229 (10), 213 (28), 171 (50), 169 (10), 157 (10), 155 (10), 154 (10), 153 (75), 129 (10), 127 (13), 121 (13), 111 (75), 109 (13), 83 (45), 44 (70), 43 (70), 28 (70), 18 (70). MS von Rhamnocitrin - 3 - O - β - rhamninosid - permethylether (ST 210°, PT 200°, 70 eV, R 1000/2KV) *m/e* (rel. Int.) M<sup>+</sup> 894 (<1), 749 (<1), 645 (<1), 627 (5), 566 (1), 561 (6), 515 (20), 423 (5), 416 (5), 363 (20), 362 (100), 329 (100), 328 (100), 327 (5), 300 (20), 299 (75), 282 (100), 205 (45), 190 (25), 189 (50), 175 (50), 145 (50), 135 (50), 129 (45), 127 (47), 125 (55), 117 (50), 101 (47), 99 (45), 97 (47), 89 (52), 88 (52), 75 (50), 72 (50), 71 (48), 59 (55), 45 (52), 41 (42), 29 (31), 28 (30).

#### Glykosid-Isolierungen

A. *Rhamnus catharticus* L.

B. *Rhamnus petiolaris* BOIS.

C. *Rhamnus saxatilis* JACQ., ssp. *saxatilis*

D. *Rhamnus alaternus* L.

Herbarexemplare im Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität München, (BRD).

Je 50–100 g der getrockneten Früchte der Drogen A, B und C, bzw. der Blätter von D wurden fein gemahlen und nacheinander mit Ether, EtOAc, Aceton und MeOH extrahiert. Die MeOH-Auszüge wurden ganz eingeeigt, in H<sub>2</sub>O aufgenommen und wiederholt mit n-Butanol ausgeschüttelt. Die Auftrennung der Flavonol-glykoside erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O 64:36:8 (System I) oder an Polyamid mit MeOH/EtOAc 8:2 (System II). Durch Acetylierung der angereicherten Flavonol - triosid - Gemische konnte die Auftrennung in einigen Fällen verbessert werden. Gleichzeitig wurden dadurch die leicht zersetzlichen Quercetin- und Rhamnetin-glykoside stabilisiert. Alle Acetylierungen wurden mit Ac<sub>2</sub>O/Pyridin bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Chromatographie der Flavonol - glykosid - peracetate erfolgte durch präp. DC an Kieselgel in Toluol/EtOAc 1:1 (System III).

#### A. Isolierungen aus *Rhamnus catharticus* L.<sup>9,10</sup>

1. **Catharticin (23).** Schmp. 185–189°, feine Nadeln aus MeOH; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -48.9° (c = 0.580 in MeOH); Hptlc: Kieselgel, System

I, Rf 0.66; DC: Polyamid, System II, Rf 0.80; UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g ε) 267 nm (4.30), 295 sh, 350 (4.23); IR (KBr):  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) 3400, 3000, 2950, 1650, 1590, 1490, 1440, 1340, 1200, 1160, 1125, 1050, 980, 835, 720. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> + CF<sub>3</sub>COOD)  $\delta$  (ppm): 0.95–1.2 (Rhp- und Rhp'-6), 3.0–4.0 m (Galp-2,3,4,5,6,6, Rhp- und Rhp'-2,3,4,5; 14 Pr.), 3.92 (OCH<sub>3</sub>), 4.49 d (Rhp-1, J = 1 Hz), 4.85 d (Rhp'-1, J = 1Hz), 5.40 (Galp-1, J = 6Hz), 6.40 d (H-6), 6.72 d (H-8), 6.97 d (H-3', 5'), 8.17 d (H-2',6').

**Catharticin - deca - O - acetat (24).** Schmp. 130–132°C, amorphes, weisses Pulver. Hptlc: Kieselgel, System III, Rf 0.32. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.10 und 1.16 (Rhp- und Rhp'-6), 1.9–2.2 (8 OAc-), 2.33 (OAc-4'), 2.45 (OAc-5), 3.0–4.1 m (Galp-5,6,6, Rhp-3,5, Rhp'-5; 6 Pr.), 3.90 (OCH<sub>3</sub>), 4.55 (Rhp-1), 4.86 (Rhp'-1), 4.9–5.45 (Galp-1,2,3,4, Rhp-2,4, Rhp'-2,3,4), 6.60 (H-6), 6.82 (H-8), 7.22 (H-3',5'), 8.10 (H-2',6'). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.28 MHz)  $\delta$  (ppm): Rhamnocitrin: 158.1, 133, 172.4, 151.0, 108.4, 163.8, 99.0, 154.3, 113.5 (C2-10); 128.6, 130.6, 121.4, 152.6, 121.4, 130.6 (C 1'-6'); CH<sub>3</sub>O: 56.1; CH<sub>3</sub>COO: 20.5–21.1 und 168.8–170.4. MS (ST 220°, PT 200°) *m/e* (rel. Int.) 790 (<1), 613 (<1), 503 (28), 342 (12), 301 (20), 300 A + H (100), 301 (18), 286 (30), 273 (70), 271 (12), 259 (35), 257 (15), 231 (10), 229 (12), 213 (38), 171 (61), 169 (14), 157 (20), 155 (18), 154 (20), 153 (65), 129 (25), 127 (28), 121 (25), 115 (25), 111 (61), 91 (47), 83 (47), 44 (63), 43 (63), 32 (30), 28 (65), 18 (45).

**Catharticin-permethylether.** hergestellt nach <sup>29</sup>, MS (St 210°, PT 200°) *m/e* (rel. Int.) 894M<sup>+</sup> (<1), 645 (<1), 627 (<1), 566 (<1), 561 (<2), 515 (7), 362 (65), 329 (95), 328 A + H (100), 327 (20), 299 (32), 282 (37), 205 (35), 189 (40), 157 (39), 145 (40), 135 (35), 129 (40), 127 (40), 125 (35), 117 (40), 101 (38), 99 (38), 97 (38), 89 (40), 88 (40), 75 (40), 71 (40), 59 (37), 45 (38), 41 (35), 28 (22).

**Catharticin-perdeuteromethylether.** Darstellung nach <sup>30</sup>, MS (ST 220°, PT 210°); *m/e* (rel. Int.) 925 M + 1 (<1), 924 M<sup>+</sup> (<1), 890 (<1), 855 (<1), 726 (<1), 711 (<1), 626 (<1), 642 (<1), 590 (<1), 576 (1), 530 (5), 421 (3), 378 (8), 377 (40), 335 (82), 334 A + H (100), 305 (10), 214 (18), 198 (36), 163 (35), 154 (24), 138 (15), 135 (28), 107 (36), 102 (40), 94 (45), 81 (50), 74 (50), 62 (60), 48 (55).

**Catharticin-isopropyliden-permethylether.** hergestellt mit Aceton/CuSO<sub>4</sub>, <sup>18</sup> MS (ST 220°, PT 200°) *m/e* 918 M + 1 (<1), 903 (<1), 889 (<1), 639 (<1), 590 (<1), 573 (2), 559 (1), 513 (1), 404 (1), 374 (27), 360 (7), 358 (7), 329 (60), 328 A + H (100), 314 (100), 299 (10), 201 (72), 157 (36), 143 (35), 129 (27), 101 (22), 100 (28), 99 (22), 85 (45), 83 (26) 59 (41), 43 (30).

(2) **Kämpferol - 3 - O - β - rhamninosid (29).** Schmp. 205–210°C, amorph aus MeOH; Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.52, DC: Polyamid, System II, Rf 0.65; UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g ε) 266 (4.23), 300 sh, 352 (4.14), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -38.6° (c = 0.778 in MeOH). **Kämpferol - 3 - O - β - rhamninosid - undeca - O - acetat (30).** Hptlc: Kieselgel, System III, Rf 0.35; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.05–1.25 (Rhp- und Rhp'-6), 1.9–2.2 (8 OAc-), 2.32 (OAc-7.4'), 2.45 (OAc-5), 3.0–4.1 m (Galp-5,6,6, Rhp-3,5, Rhp'-5), 4.55 (Rhp-1), 4.85 (Rhp'-1), 5.0–5.5 (Galp-1,2,3,4, Rhp-2,4, Rhp'-2,3,4), 6.86 (H-6), 7.15–7.35 (H-8,3',5'), 8.12d (H-2',6'). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.28 MHz)  $\delta$  (ppm): Kämpferol: 156.8, 136.8, 172.1, 150.4, 113.5, 154.1, 108.9, 155.8, 113.5 (C 2-10); 128.0, 130.6, 121.4, 152.7, 121.4, 130.6 (C 1'-6'); CH<sub>3</sub>COO: 20.6–21.1 und 168.9–170.4.

(3) **Rhamnetin - 3 - O - β - rhamninosid (27).** Schmp. 193–195°, feine Nadeln aus MeOH; Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.56; DC: Polyamid, System II, Rf 0.71; **Rhamnetin - 3 - O - β - rhamninosid - undeca - O - acetat (28).** Hptlc: Kieselgel, System III, Rf 0.24; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.0–1.25 dd (Rhp- und Rhp'-6), 1.9–2.2 (8 OAc-), 2.25–2.45 (OAc-3',4',5'), 3.0–4.15 m (Galp-5,6,6, Rhp-3,5, Rhp'-5; 6 Pr.), 3.90 (OCH<sub>3</sub>), 4.55 (Rhp-1), 4.85 (Rhp'-1), 4.95–5.5 (Galp-1,2,3,4, Rhp-2,4, Rhp'-2,3,4), 6.63 (H-6), 6.85 (H-8), 7.35 d (H-5'), 8.0 (H-2',6'). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25.2 MHz)  $\delta$  (ppm): Rhamnetin: 158, 137, 172.2, 151, 108.5, 163.8, 98.9, 154.5, 111 (C 2-10); 129.4, 124.6, 142, 144, 123.2, 127.3 (C1'-6'); CH<sub>3</sub>O: 56.0; CH<sub>3</sub>COO: 20.6–21.1 und 169.2–170.2.

4. **Quercetin - 3 - O - β - rhamninosid (31).** Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.42; DC: Polyamid, System II, Rf 0.54; **Quercetin - 3 - O - β - rhamninosid - dodeca - O - acetat** Hptlc: Kieselgel, System III, Rf 0.32; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.0–1.25 (Rhp- und Rhp'-6), 1.9–2.2 (8 OAc-), 2.25–2.45 (OAc-3',4',5,7), 3.0–4.15

(6 Pr.), 4.55–5.5 (11 Pr.), 6.65 (H-6), 6.88 (H-8), 7.35 (H-5'), 8.0 (H-2',6').

#### B. Isolierungen aus *Rhamnus petiolaris* (BOIS.)<sup>15</sup>

(1) *Rhamnetin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid ("Xanthorhamnin B") (27). Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.56; DC: Polyamid, System II, Rf 0.71, *Rhamnetin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid - undeca - O - acetat (28) Hptlc: Kieselgel, System III, Rf 0.24; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25.2 MHz)  $\delta$  (ppm): *Rhamnetin*: 158.0, 136.5, 172.0, 150.8, 108.5, 163.7, 98.9, 154, 111 (C 2-10); 129.3, 124.6, 142.0, 144.1, 123.1, 127.3 (C 1'-6'); CH<sub>3</sub>O: 56.1; CH<sub>3</sub>COO: 20.5–21.1 und 167.9–170.3.

(2) *Rhamnazin*-3-O- $\beta$ -rhamninosid ("Xanthorhamnin C") (25). Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.69; DC: Polyamid, System II, Rf 0.77; *Rhamnazin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid - deca - O - acetat (26) Hptlc: Kieselgel, System III, Rf 0.31; Schmp. 137–139°, amorph; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25.2 MHz),  $\delta$  (ppm): *rhamnazin*: 157.9, 136.4, 172.0, 150.8, 108.4, 163.6, 98.9, 155.4, 111.5 (C2-10); 129.4, 114.7, 150.8, 141.9, 121.0, 122.5 (C1'-6'); CH<sub>3</sub>O: 56.0 und 56.2; CH<sub>3</sub>COO: 20.3–21.1 und 168.2–170.1.

*Rhamnazin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid - isopropyliden - permethylether, hergestellt mit Aceton/CuSO<sub>4</sub>,<sup>18</sup> MS (ST 240°, PT 210°), *m/e* 590 (7), 515 (7), 500 (7), 499 (26), 418 (8), 375 (19), 374 (81), 359 (36), 358 A + H (100), 357 (16), 345 (62), 344 (160), 329 (27), 328 (25), 327 (25), 315 (32), 312 (27), 301 (19), 244 (18), 217 (22), 202 (28), 201 (155), 200 (25), 159 (32), 157 (78), 143 (75), 141 (26), 129 (50), 127 (30), 125 (30), 115 (41), 113 (40), 111 (41), 101 (83), 100 (83), 99 (67), 97 (39), 91 (28), 85 (128), 83 (67), 59 (150), 55 (56), 45 (78), 43 (122), 28 (89), 18 (67).

#### C. Isolierungen aus *Rhamnus saxatilis* JACQ., ssp. *saxatilis* = *Rhamnus infectoris* L.

(1) *Rhamnetin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid ("Xanthorhamnin A") (27). Schmp. 195° (Lit. 195°C)<sup>5</sup> aus MeOH feine Nadeln; Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.56; DC: Polyamid, System II, Rf 0.71; UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g  $\epsilon$ ) 257 nm (4.36), 270 sh, 295 sh, 360 (4.28).  $[\alpha]_D^{25} = -94.7^\circ$  (c = 0.95 in Pyridin), = -29.1° (c = 0.76 in MeOH). <sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 80°, 25.2 MHz)  $\delta$  (ppm): *Rhamnetin*: 157.3, 135.6, 178.8, 162.3, 98.6, 166.1, 92.6, 158.6, 106.2 (C 2-10); 122.2, 116.1, 146.5, 150.7, 117.7, 123.0 (C1'-6'); CH<sub>3</sub>O: 56.0.

*Rhamnetin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid - undeca - O - acetat (28). Hptlc: Kieselgel, System III, Rf 0.24; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20.15 MHz)  $\delta$  (ppm), *Rhamnetin*: 157.9, 136.8, 172.2, 150.8, 108.5, 163.7, 98.9, 154.5, 111.6 (C2-10); 129.3, 124.6, 142.0, 144.1, 123.2, 127.3 (C1'-6'); CH<sub>3</sub>O: 56.1; CH<sub>3</sub>COO: 20.5–21.1 und 167.7–170.3.

(2) *Rhamnazin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid (25). Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.69; DC: Polyamid, System II, Rf 0.77.

(3) *Quercetin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid (31). Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.42; DC: Polyamid, System II, Rf 0.32.

(4) *Rhamnetin* - 3 - O - [O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - (1 $\rightarrow$ 3) - 4 - O - acetyl - O -  $\alpha$  - L - rhamnopyranosyl - ] - (1 $\rightarrow$ 6) -  $\beta$  - D - galaktopyranosid ("Acetyl-Xanthorhamnin A") (32). Schmp. 185–188°, feine Nadeln aus MeOH; Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.72; DC: Polyamid, System II, Rf 0.46; UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g  $\epsilon$ ) 257 nm (4.37), 270 sh, 295 sh, 360 (4.27); IR (KBr):  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>) 3400, 2900, 1700 (!), 1650, 1580, 1480, 1430;  $[\alpha]_D^{25} = -27.1^\circ$  (c = 0.861 in MeOH); <sup>13</sup>C-NMR (Pyridin-d<sub>5</sub>, 80°, 20.15 MHz)  $\delta$  (ppm): *Rhamnetin*: 157.4, 135.4, 178.7, 162.8, 98.6, 166.3, 93.9, 157.4, 104.9 (C2-10); 122.4, 116.3, 147.9, 151.0, 117.2, 121.6 (C1'-6'); CH<sub>3</sub>O: 56.1.

#### D. Isolierungen aus *Rhamnus alaternus* L.<sup>13</sup>

1. *Rhamnocitrin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid ("Alaternin") (23). Schmp. 185–189°C (Lit.<sup>13</sup> 183°), feine Nadeln aus MeOH; Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.66; DC: Polyamid, System II, Rf 0.80; UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g  $\epsilon$ ) 267 nm (4.30), 295 sh, 351 (4.28); (Lit.<sup>13</sup> 267, 352);  $[\alpha]_D^{25} = -41.0^\circ$  (c = 0.97 in MeOH); Polyacrylamid - Disk - Elektrophorese: Apparat nach DESAGA in Gelröhrchen 5 mm  $\phi$ ; Trenngel 6.5%, Sammelgel 2.5% Acrylamid ohne SDS, 2–3 min. bei 1 mA/Röhrchen, dann 60 min. bei 5 mA/Röhrchen.

*Rhamnocitrin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid - deca - O - acetat (24). Hptlc: Kieselgel, System III, Rf 0.32; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20.15 MHz)  $\delta$  (ppm): *Rhamnocitrin*: 157.9, 136.4, 171.9, 150.7, 108.3, 163.5, 98.8, 155.1, 111.5 (C 2-10); 128.3, 130.4, 121.2, 152.4, 121.2, 130.4, (C1'-6'); CH<sub>3</sub>O: 55.9; CH<sub>3</sub>COO: 20.5–21.8 und 168.2–169.9.

(2) *Rhamnazin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid (25). Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.69; DC: Polyamid, System II, Rf 0.77.

(3) *Kämpferol* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid (29). Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.52; DC: Polyamid, System II, Rf 0.65.

(4) *Rhamnetin* - 3 - O -  $\beta$  - rhamninosid (27). Schmp. 193–195°, feine Nadeln aus MeOH; Hptlc: Kieselgel, System I, Rf 0.56; DC: Polyamid, System II, Rf 0.71; UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  (1 g  $\epsilon$ ) 256 nm (4.34), 270 sh, 295 sh, 360 (4.28).

**Danksagung**—Wir danken Herrn Prof. Adzet, Barcelona (Spanien) für das Sammeln des Pflanzenmaterials von *Rh. saxatilis* JACQ., ssp. *saxat.* und *Rh. alaternus* L., sowie Herrn Dr. M. Ertan, Ankara (Türkei), für die Übersendung der Droge von *Rh. petiolaris* (BOIS.). Die Aufnahmen der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden von den Herren Prof. H. Nöth, München (BRD), Dr. A. Neszmélyi, Budapest (Ungarn), Dr. M. Chari und Dr. O. Seligmann, München (BRD) durchgeführt, wofür wir zu Dank verpflichtet sind.

#### LITERATUR

- R. Kane, *Chem. Jahresberichte* **24**, 508 (1843) und *Centralblatt*, 551 (1843).
- J. Gellatly, *New Edinb. Phil. J.* **7**, 252 (1858).
- J. Herzig, *Monatsh. Chem.* **12**, 172 (1891).
- A. G. Perkin und J. Geldard, *J. Chem. Soc.* **67**, 496 (1895).
- C. W. Nystrom, W. L. Howard und S. H. Wender, *J. Org. Chem.* **22**, 1272 (1957).
- C. Tanret and G. Tanret, *Compt. Rend.*, **129**, 725 (1899).
- G. F. Attree und A. G. Perkin, *J. Chem. Soc.* **234** (1927).
- P. Fleury, *J. Prakt. Chem.* **26**, 226 (1842).
- A. Tschirch und R. Polacco, *Arch. Pharm.* **238**, 459 (1900).
- J. Oesch und A. G. Perkin, *J. Chem. Soc.* **105 II**, 2350 (1914).
- R.-R. Paris und M. Quirin, *Compt. Rend.* **250**, 2448 (1960).
- V. Plouvier, *Ibid.* **265**, D, 2120 (1967); *Ibid.* **287**, 567 (1978).
- G. Faugeras und R. Paris, *Ann. Pharm. Franc.*, **20**, 217 (1962).
- R. D. Schmid, P. Varenne und R. Paris, *Tetrahedron*, **28**, 5037 (1972).
- H. Wagner, M. Ertan und O. Seligmann, *Phytochemistry* **13**, 857 (1974).
- H. Wagner, A. Lipták und P. Nánási, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **89**, 405 (1976).
- A. Lipták und P. Nánási, *Carbohydr. Res.* **44**, 313 (1975).
- O. Seligmann und H. Wagner, *Tetrahedron*, **34**, 3299 (1978).
- I. Riess-Maurer und H. Wagner, *Tetrahedron Letters*, **39**, 3695 (1979).
- T. Heap und R. Robinson *J. Chem. Soc.* **125**, 2192 (1925).
- L. Jurd, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5531 (1958).
- A. Lipták, P. Nánási, A. Neszmélyi, J. Riess-Maurer und H. Wagner, *Carbohydr. Res.* **93**, 43 (1981).
- A. Lipták, P. Nánási, A. Neszmélyi und H. Wagner, *Tetrahedron* **36**, 1261 (1980).
- A. Lipták, A. Neszmélyi und H. Wagner, *Tetrahedron Letters* **8**, 741 (1979).
- F. Pratiel-Sosa, R. Wylde, R. Bourbouze und F. Percheron, *Carbohydr. Res.* **28**, 109 (1973).
- C. Laffite, A.-M. Nguyen Phuoc Du, F. Winternitz, R. Wylde und F. Pratiel-Sosa, *Ibid.* **67**, 91 (1978).
- V. D. Tripathi, S. K. Agarwal und R. P. Rastogi, *Ind. J. Chem.* **17B**, Nr. 1, 89, (1979).
- H. Wagner, H. Danninger, O. Seligmann, M. Nogradi, L. Farkas und N. Farnsworth, *Chem. Ber.* **103**, 3678 (1970).
- J. S. Brimacombe, B. D. Jones, M. Stacy und J. J. Willard, *Carbohydr. Res.* **2**, 167, (1966).
- R. D. Schmid, *Tetrahedron*, **28**, 3259 (1972).