

Flavonoide aus *Rhus salicifolia*

Flavonoids from *Rhus salicifolia*

Eckhard Wollenweber

Fachbereich Biologie, Botanik, Technische Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **29 c**, 526–528 [1974]; eingegangen am 15. Mai 1974)

Rhus salicifolia, Leaves, Rare Flavonols

Leaf-extract of *Rhus salicifolia* is shown to contain, besides myricetin, quercetin and kaempferol, the rare myricetinmethylenethers syringetin and europetin and the quercetin-methylenethers ombuin and rhamnetin. The structures are proved by spectral analysis (UV, MS, NMR) and by cochromatography with authentic substances.

Bei der Untersuchung einiger *Rhus*-Arten und anderer Vertreter der Anacardiaceen fanden Reznik und Egger¹ die Flavonole Kämpferol und Quercetin und als charakteristisch erscheinendes Merkmal Myricetin. Eine Nachuntersuchung des Hydrolysats von *Rhus salicifolia* ergab, daß hier außer den genannten noch weitere, offenbar methylierte Flavonole vorhanden sind. Das Material wurde deshalb präparativ aufgearbeitet.

Material und Methode

Der wäßrig-methanolische Glykosid-Extrakt der Blätter von *Rhus salicifolia* L. wurde durch einstündiges Erhitzen nach Zugabe von etwa 25-prozentiger Schwefelsäure hydrolysiert und die freigesetzten Aglyka mit Diäthyäther ausgeschüttelt. Die Lösung wurde zur Trockne eingeengt, der Rückstand in Aceton aufgenommen und nach Zusatz von etwas Benzol auf Polyamidpulver aufgetrocknet. Dann wurde über eine Polyamidsäule chromatographiert mit Benzol und steigenden Mengen Methyläthylketon und Methanol als Elutionsmittel. Erhaltene Mischfraktionen wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie weiter aufgetrennt. Zur DC auf Polyamidplatten verwendete man die Laufmittel A. Petroläther (Siedeber. 60–80 °C) / Benzol / Methyläthylketon / Methanol 70 : 20 : 8 : 2; B. Petroläther (Siedeber. 100–140 °C) / Benzol / Methyläthylketon / Methanol 60 : 26 : 7 : 7; C. Benzol / Methyläthylketon / Methanol 60 : 26 : 14.

Ergebnis

Die mengenmäßig überwiegende Substanz **RS 1** konnte in Form feiner hellgelber Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 231–233 °C, der des Acetats bei 214 °C. Auf der Polyamidplatte

fluoresziert die Verbindung im UV-Licht orangegelb und wird nach Sprühen mit „Naturstoffreagenz A“ grünlichgelb. Es ist also ein Flavonol mit freien OH-Gruppen in 3- und 5-Stellung, ohne Substituenten in Position 6 oder 8. **RS 1** läuft etwa gleichhoch wie Kämpferid, ist aber mit keiner vorhandenen Testsubstanz dieses Polaritätsbereichs identisch. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich um einen Dimethyläther des Myricetins handelt. Methylierung mit Dimethylsulfat ergibt tatsächlich eine Substanz, die in Laufmittel A gleich läuft mit Myricetin-3.7.3'.4'.5'-pentamethyläther, das eindeutig einen höheren *R*_f-Wert besitzt und mit Naturstoffreagenz einen dunkler gelben Farnton annimmt als die entsprechenden Methyläther von Kämpferol und Quercetin. Das UV-Spektrum zeigt bei Zusatz der üblichen Reagenzien, daß 3- und 5-Stellung freie Hydroxylgruppen tragen und ebenso die Positionen 7 und 4'. Diese Daten deuten auf den 3.5'-Dimethyläther des Myricetins.

Tab. I. UV-Spektren. λ_{max} in nm.

	EtOH	AlCl ₃	+ NaOEt	+ NaOAc
RS 1	378, 253	423	(415) Zers.	267
RS 2	378, 258	432	Zers.	255
RS 3	370, 254	425	415, stabil	256
RS 4	374, 260	430	Zers.	258

Dem widersprach zunächst das beim Massenspektrum des Acetats vermutete Molgewicht von 472 mit nachfolgender Abspaltung von 3 Acetylgruppen. Bei Wiederholung mit höherer Verstärkung ist jedoch der wahre Molpeak bei *m/e* = 514 zu erkennen; es

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Wollenweber, Fachbereich Biologie (10), Botanik, Technische Hochschule D-6100 Darmstadt, Schnittspahnstr. 3–5.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sind also tatsächlich 4 Acetylgruppen vorhanden, d. h. das freie Aglykon trägt 4 Hydroxylgruppen und, bei einem Molgewicht von 346, 2 Methoxylgruppen.

Tab. II. Massenspektrum des **RS-1**-Acetats.

<i>m/e</i>	Intensität [%]	Zuordnung
514	~1	Tetraacetat
472	67	Triacetat
430	67	Diacetat
388	87	Monoacetat
346	100	M^+
345	16	$M-1$
331	30	$M-CH_3$
317	19	
303	5	$M-(CO+CH_3)$
289	3	
275	4	
217	2	
167	10	
69	4	
43	31	

Schließlich zeigt auch das Kernresonanzspektrum (bei 60 MHz aufgenommen) 2 Methoxyl- und 4 Acetylgruppen an.

Tab. III. NMR-Spektrum von **RS-1**-Acetat in $CDCl_3$.

	$\delta \cdot 10^{-6}$	
$-OCOCH_3$	2,32 s	3 H
	2,35 s	6 H
	2,41 s	3 H
$-OCH_3$	3,89 s	6 H
H-6	6,63 d	1 H
H-8	6,84 d	1 H
H-2',6'	7,47 s	2 H

Kopplungskonstante $J_{6-8} = 2,5$ Hz.

Somit ist dieses Flavonol als Myricetin-3'.5'.dimethyläther = Syringetin ausgewiesen.

Bei der bisher einzigen Isolierung dieses Flavonols² findet sich auch der Hinweis, daß ein Keten im Massenspektrum sehr schnell abgespalten wird und der Molpeak *m/e* 514 nur bei hoher Verstärkung zu sehen ist.

Der gleiche Effekt tritt beim Acetat der Substanz **RS 2** auf, von dem wenige Kriställchen erhalten werden konnten. Diese Verbindung läuft mit Laufmittel C etwa so hoch wie Kämpferol und wird mit Naturstoffreagens rötlich-orange wie Myricetin. Sie erweist sich aufgrund der UV-Spektren und des Massenspektrums als Myricetin-7-Methyläther = Europetin.

Tab. IV. Massenspektrum des **RS-2**-Acetats.

<i>m/e</i>	Intensität [%]	Zuordnung
542	<1	Pentaacetat
500	6	Tetraacetat
458	40	Triacetat
416	62	Diacetat
374	60	Monoacetat
332	100	M^+
317	4	$M-CH_3$
303	14	
302	10	
275	5	
192	2	
167	4	
153	2	
43	12	

Eine weitere Substanz, **RS 3**, die chromatographisch auf Polyamid nicht von Rhamnazin zu unterscheiden ist, wird mit Hilfe der UV-Spektren als das isomere Ombuin = Quercetin-7.4'.dimethyläther identifiziert. — Außerdem sind in dem Extrakten noch Myricetin, Quercetin, Kämpferol und Rhamnetin (**RS 4**) nachzuweisen.

Diskussion

Reznik und Egger¹ hatten seinerzeit angedeutet, daß eine dort nicht näher benannte *Rhus*-Art neben der Grundausstattung weitere Flavonole enthält. Mit vorliegender Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei *Rhus salicifolia* zwei Methyläther des Quercetins und — für Anacardiaceen besonders interessant — zwei Methyläther des Myricetins vorliegen.

Die genannten Autoren vermuteten in dem auffallenden Vorkommen von Myricetin-glykosiden ein Familienmerkmal. (Hegnauer³ weist jedoch darauf hin, daß relativ wenige Arten analysiert waren.)

Der Quercetin-7.4'.dimethyläther Ombuin war nur aus *Phytolacca dioica* bekannt⁴. Möglicherweise findet er sich auch in *Gossypium*-Blüten⁵; den Autoren war jedoch die Unterscheidung von dem isomeren Quercetin-3'.4'.dimethyläther nicht möglich. Im übrigen besteht wohl Grund zu der Annahme, daß gelegentliche Verwechslungen mit dem zweifellos häufigeren Rhamnazin (Qu-7.3'.dim.) vorgekommen sein können und Ombuin in Wirklichkeit nicht ganz so selten ist.

Der Myricetin-7-methyläther Europetin ist erst einmal beschrieben worden: Als Rhamnosid in Blättern von *Plumbago europaea*⁶. Syringetin, der 3'.5'.

Dimethyläther des Myricetins, wurde erstmals gefunden als Pigment der Blüten von *Lathyrus pratensis*⁷. Er wurde damals jedoch nur im Gemisch mit Isorhamnetin erhalten und identifiziert durch Entmethylierung zu Myricetin und Reduktion zu Malvidin. Aus *Soymidia febrifuga* wurde dann die reine Substanz isoliert und ihre physikalischen Daten angegeben². — Übrigens hatte dieses Flavonol

schon 1929 bei seiner synthetischen Darstellung⁸ den Namen Syringetin erhalten wegen der Entsprechung zu Syringasäure und Syringidin in der Substitution des B-Rings. Die Autoren hatten natürliches Vorkommen vorausgesagt, was nach fast 4 Jahrzehnten dann bestätigt werden konnte.

Herrn Prof. Dr. K. Egger, Heidelberg, danke ich für die Überlassung des Rohextrakts.

¹ H. Reznik u. K. Egger, Z. Naturforsch. **15b**, 247 [1960].

² M. Pardhasaradhi u. G. S. Sidhu, Phytochemistry **11**, 1520 [1972].

³ R. Hegnauer, Chemotaxonomie der Pflanzen, **Bd. 3**, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1964.

⁴ G. B. Marini-Bettolo, V. Denlofen u. E. Hug, Gazz. Chim. Ital. **80**, 63 [1950].

⁵ R. F. Struck u. M. C. Kirk, J. Agr. Food Chem. **18**, 548 [1970].

⁶ J. B. Harborne, Phytochemistry **6**, 1415 [1967].

⁷ J. B. Harborne, Phytochemistry **4**, 647 [1965].

⁸ T. Heap u. R. Robinson, J. Chem. Soc. **1929**, 67.