

Notizen

Nachweis von 2,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavanon-5-glucosid in den Samen von *Galega officinalis* L. (Fabaceae)

Detection of 2,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavanone-5-glucoside in the Seeds of *Galega officinalis* L. (Fabaceae)

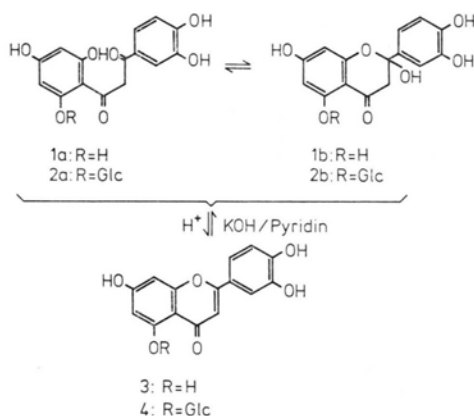
Armin Traub * und Hans Geiger **

Institut für Chemie der Universität Hohenheim (L.H.)
(Z. Naturforsch. 30 c, 823–824 [1975]; eingegangen
am 14. Juli 1975)

Galega officinalis L., Fabaceae, 2,5,7,3',4'-Pentahydroxyflavanon, 2,4,6,3',4'-Pentahydroxydibenzoylmethane, Flavonoids, Glycosides

A mixture of 2,5,7,3',4'-pentahydroxy-flavanone-5-glucoside and its tautomers has been isolated from the seed of *Galega officinalis* L.; its constitution is proved by conversion to luteoline-5-glucoside.

Als wir kürzlich für Vergleichszwecke aus Samen von *Galega officinalis* L. Luteolin-5-glucosid (4)¹ isolierten, fielen uns auf dem Chromatogramm neben 4 und Luteolin (3), dem entsprechenden Aglykon, zwei weitere Substanzflecken auf, die sich mit Diphenylborsäure-β-aminoäthylester², dem von uns meist verwendeten Sprühreagens, rot anfärbten.



Eine nähere Untersuchung hat ergeben, daß es sich bei den Stoffen, die diese Reaktion zeigten, um

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Geiger, Chemisches Institut der Universität Hohenheim, D-7000 Stuttgart-Hohenheim, Postfach 50.

* Aus der Zulassungsarbeit von cand.rer.nat. A. Traub, Hohenheim, 1973.

** Herrn Prof. Dr. S. Beckmann zum 70. Geburtstag gewidmet.

die beiden Oxo-Cyclo-Tautomerenpaare 2,4,6,3',4'-Pentahydroxy-dibenzoylmethan (1a) / 2,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavanon (1b) und 2,4,6,3',4'-Pentahydroxy-dibenzoylmethan-6-glucosid (2a) / 2,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavanon-5-glucosid (2b) handelt. 2-Hydroxy-dibenzoylmethane bzw. 2-Hydroxy-flavanone sind Zwischenprodukte der klassischen Baker-Venkataraman-Flavonsynthese³, sie lassen sich durch Säuren leicht zu Flavonen dehydratisieren. Umgekehrt lassen sich auch Flavone durch Erhitzen mit KOH in Pyridin wieder in 2-Hydroxy-dibenzoylmethane zurückverwandeln⁴.

Die Konstitution von 1a/b ergibt sich dementsprechend zwanglos aus der Tatsache, daß es sich durch Erhitzen mit 50-prozentiger Ameisensäure in Luteolin (3) umwandeln läßt und andererseits aus diesem durch Einwirkung von KOH/Pyridin wieder zurückerhalten werden kann.

Die Konstitution von 2a/b ergibt sich aus folgenden Befunden: Die Behandlung mit heißer 50-prozentiger Ameisensäure liefert zunächst Luteolin-5-glucosid (4), das dann anschließend schnell zu 3 und Glucose hydrolysiert wird. Die Hydrolyse von 2a/b ist nur enzymatisch möglich, sie wurde mit „Cellulase aus *Aspergillus niger*“⁵ durchgeführt und lieferte erwartungsgemäß 1a/b und Glucose.

Die Isolierung von 1a/b, 2a/b, 3 und 4 erfolgte in Anlehnung an früher beschriebene Methoden⁶. Wegen der Labilität von 1a/b, 2a/b und 4⁷ wurde das entfettete Samenmehl bei 20 °C durch Perkolation mit wassergesättigtem Methyläthylketon extrahiert. Die Hauptmenge an 4 kristallisierte beim Aufnehmen des im Vakuum eingedampften Perkolats unmittelbar aus. Bei der Säulenchromatographie war in allen l. c.⁶ erwähnten Systemen die Reihenfolge der Elution 2a/b, 1a/b, 4, 3. Sehr große Schwierigkeiten bereitete die Isolierung von 1a/b und 2a/b, da diese Verbindungen als Tautomerenmische (außer den Oxo-Cyclo-Tautomeren sind jeweils noch zwei Enolformen möglich) stets sehr breite Banden bzw. langgestreckte DC-Flecken ergeben (100 × R_F-Werte in 20-prozentiger Essigsäure auf Cellulose: 1a/b: 36–64, 2a/b: 57–85, 3: 06, 4: 24). 1a/b wurde in reiner Form nur durch enzymatische Spaltung von 2a/b erhalten. Zur Kristallisation konnten 1a/b und 2a/b aus den genannten Gründen nicht gebracht werden.

2-Hydroxy-dibenzoylmethane bzw. 2-Hydroxy-flavanone sind in der Natur bislang nur zweimal aufgefunden worden^{4,8}, wir möchten aber trotzdem



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 digitalized 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.

die Vermutung äußern, daß diese Verbindungen Zwischenstufen der Biogenese von Flavonen aus Chalkonen sein könnten, denn die Umwandlung eines Chalkons in ein Dibenzoylmethan ist durch zwei wohlbekannte Biosyntheseschritte — Hydrati-

sierung einer Doppelbindung und Dehydrierung eines sek. Alkohols zum Keton — denkbar.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Gewährung von Sachmitteln zu Dank verpflichtet.

¹ G. Barger u. F. D. White, *Biochem. J.* **17**, 836 [1923].

² R. Neu, *Naturwissenschaften* **43**, 82 [1956].

³ W. Baker, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1381; H. S. Mahal u. K. Venkataraman, *Curr. Sci.* **2**, 214 [1933].

⁴ M. Chadenson, M. Hauteville u. J. Chopin, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 107.

⁵ S. Beckmann u. H. Geiger, *Phytochemistry* **2**, 281 [1963].

⁶ H. Geiger u. B. Krumbein, *Z. Naturforsch.* **28c**, 773 [1973].

⁷ J. B. Harborne, *Phytochemistry* **6**, 1569 [1967].

⁸ A. H. Williams, *Chem. Ind. (London)* **1967**, 1526.