

3'-O-Methylmyricetin-3-rhamnoglucosid, ein neues Flavonoid aus dem Herbstlaub von *Ginkgo biloba* L.

3'-O-Methylmyricetin-3-rhamnoglucoside a New Flavonoid from the Autumnal Leaf of *Ginkgo biloba* L.

Hans Geiger

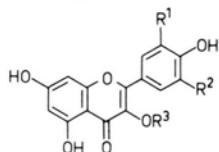
Institut für Chemie der Universität Hohenheim,
Garbenstr. 30, D-7000 Stuttgart 70

Z. Naturforsch. **34 c**, 878 – 879 (1979);
eingegangen am 29. Mai 1979

Ginkgo biloba L., Gymnospermae, 3'-O-Methylmyricetin-3-rhamnoglucoside, Flavonoids, Glycosides

Along with the 3-rutinosides of kaempferole, quercetine, and isorhamnetine has been isolated from the autumnal leaf of *Ginkgo biloba* L. the hitherto unknown 3'-O-methylmyricetin-3-rhamnoglucoside; its structure is proved.

Vor längerer Zeit wurde über die Isolierung von Kämpferol-3-rutinosid (**1**) und Rutin (**2**) aus dem Herbstlaub von *Ginkgo biloba* berichtet [1]. Damals diente als Ausgangsmaterial für die Isolierung ein spontan auskristallisiertes Glykosidgemisch. Als wir kürzlich **1** aus derselben Quelle nachisolierten hat sich ergeben, daß damals in den Mutterlaugen zwei weitere Glykoside – Isorhamnetin-3-rutinosid (**3**) und 3'-O-Methylmyricetin-3-rhamnoglucosid (**4**) – übersehen worden waren.



- 1: R¹=R²=H, R³=rutinosyl
- 2: R¹=OH, R²=H, R³=rutinosyl
- 3: R¹=OCH₃, R²=H, R³=rutinosyl
- 4: R¹=OCH₃, R²=OH, R³=rutinosyl
- 5: R¹=OCH₃, R²=OH, R³=H
- 6: R¹=R²=OH, R³=H

Die Isolierung der Glykoside aus der wie loc. cit. [1] beschrieben durch Chromatographie an Polyamid erhaltenen Rohfraktion geschah durch Chromatographie an Polyvinylpyrrolidon (Polyclar AT) mit 70-prozentigem wässrigem Methanol als Eluens (Belastbarkeit der Säule ca. 2 – 3 g Glykosidgemisch pro Liter Bettvolumen; Reihenfolge der Elution: 3 > 1 > 2 > 4).

Sonderdruckanforderungen an Prof. H. Geiger.
0341-0382/79/0900-0878 \$ 01.00/0

Ausgehend von 200 g lufttrockenem, im Herbst 1969 gesammeltem Herbstlaub wurden erhalten: 200 mg **1**, 170 mg **2**, 125 mg **3** und 61 mg **4**. **1**, **2** und **3** wurden durch unmittelbaren Vergleich der Heteroside und ihrer Hydrolysenprodukte mit authentischem Material [1, 2] identifiziert.

3'-O-Methylmyricetin-3-rhamnoglucosid (**4**) kristallisiert aus wasserhaltigem Methanol in gelben Nadelchen vom Schmp. 185 – 187 °C. C₂₈H₃₂O₁₇ (640,5) Gef.: M_r = 640 (FD – MS). Bei der sauren Hydrolyse liefert **4** Rhamnose, Glucose und als Aglykon *3'-O-Methylmyricetin* (**5**), das aus wasserhaltigem Methanol in gelben Nadeln kristallisiert, die ab 280 °C sublimieren und bei 315 – 320 °C unter starker Zersetzung schmelzen. C₁₆H₁₂O₈ (332,3) Gef.: M_r=332 (EI – MS) **5** läßt sich durch Erhitzen mit Pyridiniumchlorid zu Myricetin (**6**), das durch unmittelbaren Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurde, entmethylieren [3]; damit ist die Struktur von **5** bis auf die Stellung der Methylgruppe bewiesen. Aus dem Fluoreszenzverhalten [4] von **5** auf einer Celluloseschicht (schwache Eigenfluoreszenz in unbesprühtem Zustand; starke, orangefarbene Fluoreszenz nach Besprühen mit Diphenylborsäure-β-aminoethylester) folgt, daß freie OH-Gruppen in 3- und 5-Stellung, sowie eine freie *o*-Dihydroxygruppierung vorhanden sein müssen. Damit war nur noch zwischen einem Myricetin-7- bzw. -3'-methylether zu unterscheiden, dies war auf Grund des EI-Massenspektrums des Penta-(trideuteromethyl)-ethers von **5**, das ein starkes B₂⁺-Fragment bei 201 m/e zeigt [5], zugunsten der angegebenen Struktur **5** möglich. **5** ist schon früher in Form seines 3-Glucosids, dem Laricirin, in *Larix sibirica* aufgefunden worden [6].

Die Verknüpfung zwischen den beiden Zuckern und **5** in dem Glykosid **4** ergibt sich aus dem Fluoreszenzverhalten von **4** auf einer Celluloseschicht (in unbehandeltem Zustand dunkler, die Eigenfluoreszenz der Schicht löscher Fleck, nach Besprühen mit Diphenylborsäure-β-aminoethylester starke orangefarbene Fluoreszenz, daher keine freie OH-Gruppe in 3-Stellung, aber freie OH-Gruppen in Stellung 5, 4' und 5' [4]), dem Verlauf der sauren Hydrolyse (da intermedial kein 7-Glykosid auftritt, kann OH-7 nicht glykosidiert sein [7] und dem FD-Massenspektrum (ein schwaches Fragment bei 495 m/e zeigt, daß die Glucose unmittelbar mit dem Aglykon verknüpft ist, damit muß die Rhamnose ihrerseits mit der Glucose verknüpft sein). Für die Er-



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.

mittlung der Verknüpfungsart zwischen den beiden Zuckern reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus, doch kann man wegen des gemeinsamen Vorkommens von **4** mit den 3-Rutinosiden **1**, **2** und **3** vermuten, daß **4** ebenfalls ein 3-Rutinosid ist. Abschließend sei noch erwähnt, daß in dem Extrakt chromatographisch auch die den vier Rutinosiden entsprechenden 3-Glucoside nachgewiesen werden

konnten, für die Isolierung in reiner Form waren die Mengen jedoch zu gering.

Danksagung

Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Gewährung von Sachmitteln und Herrn G. Schwiniger für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

- [1] H. Geiger u. S. Beckmann, *Z. Naturforsch.* **20 b**, 1139 (1965).
- [2] K. R. Markham, B. Ternai, R. Stanley, H. Geiger u. T. J. Mabry, *Tetrahedron* **34**, 1389 (1978).
- [3] V. Prey, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **74**, 445 (1942).
- [4] S. Beckmann u. H. Geiger, *Phytochemistry* **7**, 1667 (1968).
- [5] T. J. Mabry u. K. R. Markham, *The Flavonoids*, (Hrsg. J. B. Harborne, T. J. Mabry u. H. Mabry) Chapman and Hall, London 1975.
- [6] N. A. Tynkavkina, S. A. Medvedeva u. S. Z. Jvanova, *Khim. Prir. Soedin.* **10**, 157 (1974).
- [7] J. B. Harborne, *Phytochemistry* **4**, 107.