

Flavonoidglycoside und Pyrone bei *Aniba*-Arten (Lauraceae)

Flavonoid Glycosides and Pyrones in *Aniba* Species (Lauraceae)

V. Koch

Institut für Allgemeine Botanik der Universität Hamburg

und

W. A. König

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

Z. Naturforsch. **36 c**, 385–388 (1981); received February 24, 1981

Aniba Lauraceae, Flavonoids, Pyrones, Chemosystematics

The distribution of flavonoid glycosides and pyrones are investigated for 3 *Aniba* species. The intraspecific variation of these compounds is shown for *Aniba rosaeodora*. 6-(3',4'-methylenedioxy-*trans*-styryl)-2-pyrone and 6-(3',4'-dimethoxy-*trans*-styryl)-2-pyrone are seldom occurring natural compounds and were proved for *A. permollis* for the first time. The phylogenetic aspects are briefly discussed.

1. Einleitung

Aniba gehört zur Subtribus der Anibineae der Lauraceae und ist durch seltene Naturstoffe der Substanzklassen Neolignane und insbesondere Pyrone charakterisiert [1, 2]. Diese Verbindungen sind daher zur chemosystematischen Gliederung der Gattung herangezogen worden [3, 4]. Die Artgruppen von *Aniba* unterscheiden sich in dem Gehalt an 6-(*trans*-styryl-4-desoxy)-2-Pyronen, 6-(*trans*-styryl-4-methoxy)-2-Pyronen, 6-(aryl-4-desoxy)-2-Pyronen, 6-(aryl-4-methoxy)-2-Pyronen und Neolignanen [4]. In der vorliegenden Arbeit wurden außer den Pyronen die Flavonoidglycoside untersucht, wobei im Falle von *Aniba rosaeodora* an 3 Aufsammlungen die intraspezifische Verteilung dieser Substanzen gezeigt wird.

2. Material und Methoden

1–5 g getrocknete Blätter und im Falle von *A. permollis* auch getrocknetes Holz wurden zerkleinert und 2 × 15 Min. lang unter Rückfluß mit Methanol extrahiert. Herbarbelege sind in den Herbarien HBG, INPA und M deponiert. Die Flavonoidglycoside wurden auf Cellulose dünnschichtchromatographisch in 15% HOAc und BAW (Butanol:HOAc:

H₂O, 4:1:5, obere Phase) getrennt und isoliert. Die Glycoside wurden UV-spektroskopisch mit und ohne Shiftreagentien in Methanol untersucht und anschließend 1 Stunde lang mit 2 N HCl hydrolysiert [5]. Das Aglycon wurde aus der wässrigen Phase mit Ethylacetat ausgeschüttelt und dünnschichtchromatographisch in 50% HOAc auf Cellulose mit authentischen Proben verglichen. Die Zucker wurden am Hochvakuum getrocknet, mit 20–30 µl Pyridin aufgenommen und mit 50–80 µl MSTFA derivatisiert [6]. Die Trennung erfolgte auf einer gepackten 5%igen SE-30-Säule (Träger Chromosorb W, 60–80 mesh) bei 205 °C (Gerät: Varian 2700). Jeder Zucker zeigt im Gaschromatogramm 2 Peaks, die seiner α- und β-Pyranoseform entsprechen. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben, die 1 Stunde lang mit 2 N HCl vorbehandelt wurden, um das entsprechende Mutarationsgleichgewicht einzustellen. Die untersuchten Flavonoidglycoside enthalten Rhamnose und Glucose. Um festzustellen, ob in den Glycosiden diese beiden Zucker in äquimolaren Mengen vorliegen, wurde Rutin als Vergleichsprobe hydrolysiert. Die Peakflächen der Zucker wurden berechnet. Das Verhältnis der Peakflächen schwankt bei Rutin zwischen 0,6 und 0,8. Die Reihenfolge der Zucker sowie die interglycosidische Bindung sind mit dieser Methode nicht analysierbar.

Die Pyrone wurden auf Kieselgel 60 dünnschichtchromatographisch in Toluol:EtAc:CHCl₃ (5:3:2) isoliert. Um *cis-trans*-Isomerisierung zu vermeiden,

0341-0382/81/0500-0385 \$ 01.00/0



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.

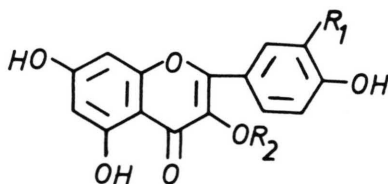
This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

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.

wurde bei sehr geringer Lichteinwirkung gearbeitet [2]. Unter diesen Bedingungen bleibt die natürliche *trans*-Form der Pyrone erhalten. Zur Strukturaufklärung wurden Massen- und ^1H -NMR-Spektren aufgenommen (Massenspektrometer: Varian MAT CH7, Ionenquellentemperatur 200 °C; NMR-Gerät: Bruker WH 270, 270 MHz). Die angegebenen Fragmentationen wurden nicht durch Hochauflösung bestätigt.

3. Ergebnisse

3.1. Identifizierte Verbindungen



3.1.1. Rutin ($R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{Rha-Glu}$)

Die Substanz wurde mit einer authentischen Probe dünnschichtchromatographisch verglichen.

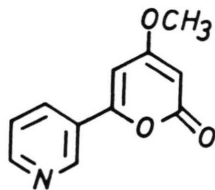
3.1.2. Quercetin-3-dirhamno-diglucosid ($R_1 = \text{OH}$, $R_2 = (\text{Rha})_2, (\text{Glu})_2$)

Da die Substanz in HOAc 15% fast in der Fließmittelfront läuft und die beiden Zucker in äquimolaren Mengen nachgewiesen wurden, sind vermutlich 4 Zuckermoleküle mit dem Aglycon verknüpft.

UV, MeOH	λ max. 258, 266 s,	354
NaOMe	λ max. 274,	406
NaOAc	λ max. 274,	370
NaOAc/ H_3BO_3	λ max. 262,	374

3.1.3. Kämpferol-3-rhamnoglucosid ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Rha, Glu}$)

UV, MeOH	λ max. 268,	350
NaOMe	λ max. 276, 326,	402
NaOAc	λ max. 274, 304,	366
NaOAc/ H_3BO_3	λ max. 267,	350

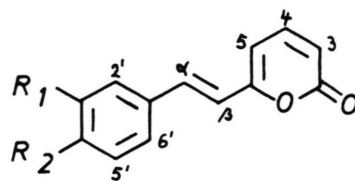


3.1.4. Anibin

Anibin wurde mit einer authentischen Probe dünnschichtchromatographisch verglichen.

MS, m/z (I%): 203, M (82); 175, M-CO (100); 132, M-C₃H₃O₂ (44); 125, C₆H₅O₃ (32); 106, C₆H₄NO (18).

Diese Substanz wurde bereits in *A. rosaeodora* und *A. coto* nachgewiesen (3, 4).



3.1.5. 6-(*trans*-styryl)-2-Pyrone ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$)

MS, m/z (I%): 198, M (100); 170, M-CO (68); 169, M-CHO (25); 142, M-CO-CO (56); 141, M-CHO-CO (60); 103, C₈H₇ (27); 95, C₈H₃O₂ (52).

^1H -NMR-Spektrum

Chemische Verschiebung (δ , ppm), Kopplungskonstanten (J , Hz)

ar. Pr. :	7,38 – 7,24 m	
α :	7,47 d	$J_{\alpha,\beta} : 16$
β :	6,62 d	
3H :	6,13 d	$J_{3,4} : 6,5$
4H :	7,32 d/d	$J_{4,5} : 9,2$
5H :	6,21 d	

Die Substanz wurde bereits in *A. parviflora* nachgewiesen (2).

3.1.6. 6-(3',4'-methylenedioxy-*trans*-styryl)-2-Pyrone, ($R_1, R_2 = -\text{OCH}_2\text{O}-$)

MS, m/z (I%): 242, M (100); 214, M-CO (31); 186, M-CO-CO (37); 185, M-CO-CHO (12).

^1H -NMR-Spektrum

CH ₂ :	5,98 s	
2'H :	6,97 d	$J_{2',6'} : 1,5$
5'H :	6,81 d	$J_{5',6'} : 8,0$
6'H :	7,0 d/d	
α :	7,43 d	$J_{\alpha,\beta} : 16,0$
β :	6,45 d	
3H :	6,10 d	$J_{3,4} : 7,0$
4H :	7,34 d/d	$J_{4,5} : 9,0$
5H :	6,18 d	

Die Substanz wurde bereits synthetisch dargestellt und in *A. cylindriflora* nachgewiesen ([2, 8]).

3.1.7. 6-(3',4'-dimethoxy-*trans*-styryl)-2-Pyron, ($R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{OCH}_3$)

MS, m/z (I%): 258, M (100); 230, M-CO (25); 202, M-CO-CO (19).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

CH_3 :	3,92 s	
CH_3 :	3,90 s	
$2'\text{H}$:	7,03 d	$J_{2',6'} : 1,9$
$5'\text{H}$:	6,87 d	$J_{5',6'} : 8,2$
$6'\text{H}$:	7,11 d/d	
α :	7,45 d	$J_{\alpha,\beta} : 16,0$
β :	6,50 d	
3H :	6,12 d	$J_{3,4} : 6,8$
4H :	7,32 d/d	$J_{4,5} : 9,2$
5H :	6,19 d	

Die Substanz wurde bereits synthetisch dargestellt und in *A. cylindriflora* nachgewiesen [2, 8].

Nach den vorliegenden spektroskopischen Daten ist am aromatischen Ring auch eine 2',4'-Substitution denkbar. Da aber Verbindung 6 in der gleichen Pflanze (s. 3.2.) sicher nachgewiesen wurde, ist eine 3',4'-Substitution wahrscheinlicher.

3.2. Verteilung der Verbindungen auf die Arten

	Struktur						
	1	2	3	4	5	6	7
<i>A. rosaeodora</i>	+	+	+	+	+		
<i>A. parviflora</i> (K-71-97)					+		
<i>A. permollis</i> (INPA 84469)						+	+

Nur bei *A. rosaeodora* kommen Flavonoidglycoside und Pyrone nebeneinander vor. Das Pseudoalkaloid Anibin ist ebenfalls nur in *A. rosaeodora* nachzuweisen. Das Holz von *A. permollis* enthält 6-(3',4'-methylenedioxy-*trans*-styryl)-2-Pyron und 6-(3',4'-dimethoxy-*trans*-styryl)-2-Pyron, im Blatt kommt nur 6-(3',4'-dimethoxy-*trans*-styryl)-2-Pyron vor.

3.3. Verteilung der Verbindungen innerhalb von *A. rosaeodora*

Herbarbeleg	Struktur				
	1	2	3	4	5
INPA 15051	+	+	+		+
INPA 16810	+	+		+	
INPA 27475	+	+		+	

Nach unseren Untersuchungen an *A. rosaeodora* fällt auf, daß hier entweder 6-*trans*-styryl-2-Pyron oder Anibin vorkommen.

4. Diskussion

Flavonoidglycoside sind bei den Angiospermen generell weit verbreitet, während Pyrone selten vorkommen. Man kann daher annehmen, daß Flavonoide ein phylogenetisch altes Merkmal sind, während die Pyronsynthese eine Spezialisierung darstellt. Beide Verbindungsklassen entstehen auf dem Shikimat-Acetat-Weg, Flavonoide durch Reaktion von Zimtsäure mit 3 Acetateinheiten und Pyrone mit nur 2 Acetateinheiten. Dennoch bestehen in der Biogenese Unterschiede. Bei den Flavonoiden entsteht aus den Acetateinheiten ein aromatischer Ring, bei Pyronen hingegen ein Lactonring. Für beide Synthesewege wird man verschiedene Enzymsysteme annehmen müssen. Auch in der von den Flavonoiden gesonderten Biosynthese der Pyrone ist eine Spezialisierung zu vermuten.

Das gemeinsame Vorkommen von Flavonoiden und Pyronen bei *A. rosaeodora* stellt möglicherweise eine phylogenetisch ursprünglichere Konstellation dar. Es ist jedenfalls denkbar, daß *A. parviflora* und *A. permollis* durch Reduktion der Flavonoide und Modifizierung der Pyronsynthese auf einen Vorläufer, der eine ähnliche Differenzierung der Inhaltsstoffe zeigte wie *A. rosaeodora*, zurückzuführen sind.

Die Verteilung der Flavonoidglycoside ist bei den 3 Aufsammlungen von *A. rosaeodora* einheitlich, wenn man davon absieht, daß Quercetin-3-dirhamnoglucosid nur bei INPA 15051 nachzuweisen ist. Die beiden Pyrone Anibin und 6-(*trans*-styryl)-2-Pyron kommen jedoch nicht in einer Pflanze gemeinsam vor. Möglicherweise liegen hier chemische Rassen vor. Weitere Untersuchungen über die intraspezifische Variation von Inhaltsstoffen bei *A. rosaeodora* und ihren Nachbararten sind erforderlich, um diese Vermutung abzusichern.

Acknowledgement

Herrn Prof. Dr. K. Kubitzki (Institut für Allgemeine Botanik der Universität Hamburg) danken wir für die Beschaffung und Bestimmung des Materials.

- [1] W. B. Mors, M. Taveira Magalhaes, and O. R. Gottlieb, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **20**, 131–164 (1962).
- [2] C. M. A. da Mata Rezende, M. V. von Bühlw, O. R. Gottlieb, S. Lamego Vieira Pinho, and A. I. da Rocha, *Phytochemistry* **10**, 3167–3172 (1971).
- [3] O. R. Gottlieb, *Phytochemistry* **11**, 1537–1570 (1972).
- [4] O. R. Gottlieb and K. Kubitzki, *Biochem. Syst. Ecol.* (im Druck).
- [5] T. J. Mabry, K. R. Markham, and M. B. Thomas, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer Verlag, Heidelberg 1970.
- [6] J. Kagan and T. J. Mabry, *Anal. Chem.* **37**, 288–289 (1965).
- [7] A. M. P. de Diaz, O. R. Gottlieb, A. F. Magalhaes, E. G. Magalhaes, J. G. S. Maia, and C. C. Santos, *Acta Amazonica* **7**, 41–43 (1977).
- [8] A. M. Bittencourt, O. R. Gottlieb, W. B. Mors, and M. Taveira Magalhaes, *Tetrahedron* **27**, 1043–1048 (1971).