

Quercetin-3- α -L-(2-O- α -L-rhamnopyranosidoarabopyranosid), ein neues Flavonolglykosid aus den Samen von *Brassica nigra* (L.) Koch.

Quercetin-3- α -L-(2-O- α -L-rhamnopyranosidoarabopyranoside), a New Flavonolglycoside from Seeds of *Brassica nigra* (L.) Koch.

Hans Geiger und Harald Maier*

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

und

Ken R. Markham

Chemistry Division, D.S.I.R., Private Bag Petone, New Zealand.

Z. Naturforsch. **38c**, 490–491 (1983);
received February 17, 1983

Brassica nigra (L.) Koch., Brassicaceae, Flavonolglycoside, ^{13}C -NMR

A new flavonolglycoside, quercetin-3- α -L-(2-O- α -L-rhamnopyranosidoarabopyranoside), has been isolated from seeds of *Brassica nigra*. Its structure is proven by ^{13}C -NMR.

Die dünnschichtchromatographische Ermittlung des Flavonoidmusters stellt bei der Identifizierung von Samen der ökonomisch wichtigen *Brassica*-Arten eine wertvolle Ergänzung der mikroskopisch-anatomischen Untersuchung dar [1, 2]. Das charakteristischste Merkmal des Flavonoidmusters von *Brassica nigra* ist bei der Untersuchung nach l.c. [1] (Polygramfolie CEL 400 [Macharey u. Nagel, Düren/Rhld.] und *n*-Butanol/Essigsäure/Wasser [4:1:3]) ein Fleck vom R_f -Wert 0,77, der nach Besprühen mit Neu's Reagens (Diphenylborsäure- β -aminoethylester) orange fluoresziert. Einen entsprechenden Fleck zeigt von den übrigen Arten nur noch *B. carinata* A. Braun (eine amphidiploide Art, deren einer Elter *B. nigra* ist), die sich aber leicht mikroskopisch von *B. nigra* unterscheiden läßt [1]. Im folgenden soll die Isolierung und Strukturermittlung des charakteristischen Flavonoids von

B. nigra – Quercetin-3- α -L-(2-O- α -L-rhamnopyranosidoarabopyranosid) – beschrieben werden.

Die Isolierung des Glykosids aus dem methanolischen Extrakt von entfetteten, gemahlenden Samen von *B. nigra* erfolgte säulenchromatographisch in Anlehnung an früher beschriebene Methoden [3] (Polyamid 6 und Wasser mit steigenden Mengen Aceton; Sephadex LH 20 und Aceton/Methanol/Wasser [2:1:1] bzw. 70% wäbr. Methanol). 1 kg Samen lieferten schließlich 114 mg Quercetin-3- α -L-(2-O- α -L-rhamnopyranosidoarabopyranosid)-tetrahydrat, das aus MeOH/H₂O in Form von kleinen, gelben Nadeln kristallisiert. Schmp. 194–195 °C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (652,5) Ber. C 47,85% H 5,56%
Gef. C 48,09% H 5,39%.

Die saure Hydrolyse des Glykosids liefert Quercetin, Arabinose und Rhamnose, die chromatographisch identifiziert wurden. Das FD-MS-Spektrum zeigt ein protoniertes Molekülion bei $m/e = 581$ und ein Aglykonradikation bei $m/e = 302$ (vgl. [4]). Aus diesen Befunden und dem Fluoreszenzverhalten (unbehandelt keine und nach dem Besprühen mit Neu's Reagens orangefarbene Fluoreszenz (vgl. [5]) ergibt sich, daß das Glykosid ein Quercetin-3-rhamnoarabinoid sein muß. Die Ringgröße und Verknüpfung der Zucker ergibt sich zwanglos aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum [Quercetin: 93,42 (C-8); 98,65 (C-6); 103,82 (C-10); 115,25, 115,52 (C-2', C-5'); 120,81 (C-1'); 122,06 (C-6'); 133,63 (C-3); 144,94 (C-3'); 148,48 (C-4'); 156,10 (C-2, C-9); 161,16 (C-5); 164,17 (C-7); 177,31 (C-4). Rhamnose: 17,41 (C-6); 68,55 (C-5); 70,55 (C-2, C-3); 71,86 (C-4); 99,94 (C-1); Arabinose: 63,54 (C-5); 66,08 (C-4); 70,55 (C-3); 74,54 (C-2); 99,39 (C-1). DMSO, 30 °C, Angaben in ppm von TMS nach niedrigerem Feld]. In diesem Spektrum lassen sich die Signale eines 3-glykosidierten Quercetins und einer zuckergebundenen α -Rhamnopyranose ohne weiteres zuordnen (vgl. [6]). Subtrahiert man diese Signale von dem Gesamtspektrum, so bleiben die Arabinose-signalen übrig, vergleicht man diese mit denjenigen des Quercetin-3-L-arabopyranosids [6], so sieht man, daß nur die Signale von C-1 (um – 2,4 ppm) und C-2 (um + 2,8 ppm) verschoben sind. Dies sind Verschiebungen, wie sie auch bei Neohesperidosiden (2-O- α -L-Rhamnopyranosidoglucoopyranosiden) [6] beobachtet werden. Damit ist die oben angegebene Struktur des neuen Glykosids eindeutig bewiesen.

* Aus der Staatsexamensarbeit von cand. rer. nat. H. M. Hohenheim 1978.

Reprint requests to Prof. Dr. H. Geiger.

0341-0382/83/0500-0490 \$ 01.30/0



Dank

Herrn G. Schwinger, Hohenheim, sei für die Aufnahme der Massenspektren, und Dr. H. Wong,

Chemistry Division, D.S.I.R., New Zealand, für das ^{13}C -NMR-Spektrum gedankt.

H. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe.

- [1] K. W. Perino, *Landwirtschaftliche Forschung* **25**, 272 (1972).
- [2] K. W. Perino, Privatmitteilung.
- [3] S. Beckmann u. H. Geiger, *Phytochemistry* **7**, 1667 (1968).
- [4] H. Geiger u. G. Schwinger, *Phytochemistry* **19**, 897 (1980).
- [5] H. Homberg u. H. Geiger, *Phytochemistry* **19**, 2443 (1980).
- [6] K. R. Markham, B. Ternai, R. Stanley, H. Geiger u. T. J. Mabry, *Tetrahedron* **34**, 1389 (1978).