

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-rhamnopyranosidoarabo-pyranoside, has been isolated from seeds of *Brassica nigra*. Its structure is prooven by ^{13}C -NMR.

Die dünnenschichtchromatographische 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, gemahlenen 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% wäsr. Methanol). 1 kg Samen lieferten schließlich 114 mg Quercetin-3- α -L-(2-O- α -L-rhamnopyranosidoarabopyranosid)-tetrahydron, 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 Aglykonradikalion 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-Signale 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-Rhamnopyranosidoglucopyranosiden) [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



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.

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).