

Astragalin und Kaempferol-3.7-diglucosid — die Flavonolglykoside weißer Paeonienblüten

Von KURT EGGER

Aus dem Botanischen Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforsch. **16 b**, 430—431 [1961]; eingegangen am 3. März 1961)

Aus den gefüllten Blüten von *Paeonia albiflora* L. var. *hortensis* wurden zwei Kaempferolglykoside isoliert: Astralagin = Kaempferol-3-glucosid und das bisher nicht beschriebene Kaempferol-3.7-diglucosid (Paeonosid). Dieses stellt den einfachsten Vertreter eines Glykosidtyps dar, der in Ranunculaceen verbreitet ist und sich durch den Besitz eines Glucoserestes in 7-Stellung auszeichnet.

Von den chymochromen Pigmenten der Paeonien sind bisher nur die Anthocyane eingehend untersucht worden. Neben diesen farbgebenden Pigmenten werden jedoch reichliche Mengen von Copigmenten, insbesondere Flavon- und Flavonol-Glykoside, gebildet.

Flavonglykoside — zwei Verbindungen des Apigenins — konnten aus einer hellrosa blühenden Varietät von *Paeonia arborea* gewonnen werden. Über ihre Isolierung und Analyse wird später berichtet.

Das Copigmentmuster der übrigen Blüten ist weitgehend bestimmt durch Glykoside des Kaempferols¹. Am reichlichsten finden sie sich in den weißen Blütenblättern der gefüllten Formen von *P. albiflora* L. var. *hortensis*. Hier treffen wir, von Spuren weiterer Begleiter abgesehen, zwei Glykoside des Kaempferols an, die kurz als K₁ und K₂ bezeichnet werden mögen. Sie sind in der Tabelle durch einige Eigenschaften charakterisiert. Daneben sind noch das Hydrolyseprodukt K₂' und Robinin aufgeführt.

Zur Isolierung der beiden Kaempferolglykoside wurden die frischen Petalen mit Wasser gekocht, der Extrakt stark eingedampft und mit einer vielfachen Menge Methanols versetzt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingengt. Das Astragalin ließ sich durch mehrfaches Ausschütteln mit Essigester nahezu vollständig in die Esterphase überführen, während das Diglucosid in der wäßrigen Phase verblieb. Beide Teile wurden nun über basische Bleiacetat-Fällung weitergereinigt. Nach dem Umsetzen des Niederschlags mit methanolischer Schwefelsäure kristallisierten die reinen Glykoside. Ausbeute: aus 250 g frischen Petalen erhält man etwa 50 mg eines jeden Glykosids. — Die Trennung der Glykoside kann auch auf einer Perlon-Säule durchgeführt werden.

K₁ ist mit Astragalin identisch. Es besitzt dasselbe UV- und IR-Spektrum wie authentisches Astragalin. Bei der Hydrolyse zerfällt es in 1 Mol Kaempferol und 1 Mol Glucose ($\pm 15\%$). Der Zirkontest zeigt Substitution am Hydroxyl des C₃ an. Die Elementaranalyse der in der Kälte über P₂O₅ getrockneten Substanz ergibt: C 53,95%, H 4,95 Prozent. Für Astragalin + ein Mol H₂O errechnet sich: C 54,0%,

Bez.	Name	Struktur	BEW	CHCl ₃ ³	H ₂ O	P ⁴	BUV
K ₁	Astragalin	Kaempferol-3-glucosid	0,62	0,54	0,20	0,22	sg
K ₂	Paeonosid	Kaempferol-3.7-diglucosid	0,30	0,31	0,52	0,57	lg
K ₂ '	Populnin	Kaempferol-7-glucosid	0,60	0,52	0,05	0,15	org
—	Robinin	Kaempferol-3-rhamnogalaktosido-7-rhamnosid	0,35	0,51	0,64	0,66	lg

Tab. 1. Eigenschaften der verschiedenen Glykoside. Erläuterungen zur Tabelle: R_f-Werte und Reaktionen der Glykoside. Lösungsmittel: BEW = Partridge-Gemisch, CHCl₃ = Chloroform/Eisessig 2 : 3, wassergesättigt, H₂O = dest. Wasser, P = R_f im Perlon-Dünnschichtchromatogramm mit Äthanol/Wasser 3 : 2. BUV = Reaktion mit Benedicts Reagenz² im UV-Licht; org = orangegelb, sg = sattgelb, lg = leuchtend hellgelb.

¹ K. HAYASHI, Acta phytochim. (Tokio) **11**, 81 [1939].

² H. REZNIK u. K. EGGER, Z. analyt. Chem. 1961, im Druck.

³ K. EGGER, J. Chromatogr. **5**, 74 [1961].

⁴ K. EGGER, Z. analyt. Chem. 1961, im Druck.

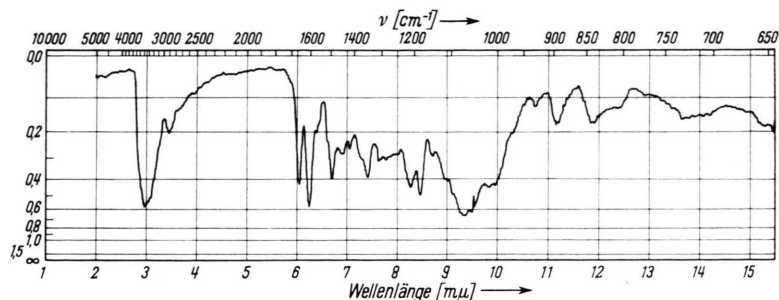
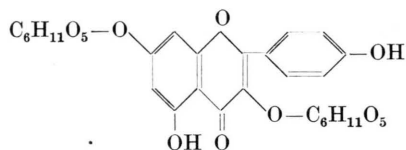


Abb. 1. IR-Spektrum des Glykosides K_2 , Paeonosid. Die Verbindung ist ein Kaempferol-3.7-diglucosid.

H 4,73 Prozent. Schmp. 177°C , Vergleichssubstanz 176°C , Mischschmp. 175°C . Bestimmung im Gerät nach Kofler.

K_2 ist Kaempferol-3.7-diglucosid, Paeonosid, eine bisher nicht bekannte Verbindung:



Sie liefert bei milder Hydrolyse 1 Mol Glucose und 1 Mol einer Verbindung K_2' , die sich unter schärferen Bedingungen weiter spalten läßt zu Kaempferol und einem zweiten Mol Glucose. Die Verbindung K_2' erwies sich als identisch mit Kaempferol-7-glucosid, Populnin, das durch schonende Hydrolyse des Equisetrins zugänglich ist. Der Zirkontest ergibt für K_2 Glykosidierung des Hydroxyls am C_3 . Damit liegt die Struktur der Verbindung fest. Zur Charakterisierung der Verbindung wird in der Abbildung das IR-Spektrum wiedergegeben. Die Elementaranalyse ergibt C 45,9%, H 5,63 Prozent. Für Kaempferoldiglucosid + $5\text{H}_2\text{O}$ errechnet sich: C 46,2%, H 5,71 Prozent. Schmp. der aus Äthanol

kristallisierten Substanz 233°C . Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit denen von Robinin weitgehend überein.

Bisher sind nur wenige 3.7-Glykoside von Flavonolen bekannt geworden. Sie scheinen jedoch weit verbreitet zu sein. Die Hahnenfußgewächse besitzen eine ganze Anzahl solcher Verbindungen, die Abkömmlinge von Quercetin, Kaempferol und Iso-ramnetin sind. Sie liefern bei schonender Hydrolyse quantitativ die entsprechenden 7-Glucoside, die sich leicht isolieren lassen. Diese Substanzen sind in früheren Untersuchungen⁵ für Glyko-Flavonole gehalten worden, entsprechend den Glyko-Flavonolen Vitexin und Orientin. Solche Flavonol-glykosyl-Verbindungen sind nunmehr von BATE-SMITH und SWAIN⁶ in Rosaceen und Leguminosen nachgewiesen worden. In Ranunculaceen scheinen sie zu fehlen, obgleich die entsprechenden Glyko-Flavone Vitexin und Orientin (oder ihre Isomeren) in Adonis-⁷ und Trollius-Arten vorkommen.

Herrn Doz. Dr. H. WAGNER (München) danke ich für die freundliche Überlassung von Astragalin sowie für wertvolle Anregungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die gewährte Unterstützung der Arbeit.

⁵ K. EGGER, Z. Naturforschg. **14b**, 401 [1959].

⁶ E. C. BATE-SMITH u. T. SWAIN, Chem. and Ind., Sept. 1960.

⁷ L. HÖRHAMMER, H. WAGNER u. W. LEEB, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **293**, 65, 264 [1960].