

Über zwei weitere Luteolinglykoside aus *Reseda luteola* L.*

On Two New Luteolinglycosides from *Reseda luteola* L.

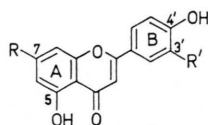
Hans Geiger und Brigitte Krumbein

Abteilung organische Chemie, Universität (L.H.) Hohenheim, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **28 c**, 773 [1973]; eingegangen am 11. September 1973)

Reseda luteola, flavonoids, luteoline glycosides

In den oberirdischen Teilen von *Reseda luteola* L. sind bisher an Flavonoiden Luteolin (**1**), Apigenin (**2**) und Luteolin-7-glucosid (**3**) aufgefunden worden¹. Als wir zu Vergleichszwecken **1** und **2** aus *Reseda luteola* isolierten, ist uns das Vorkommen weiterer Glykoside aufgefallen. Ähnliche Beobachtungen sind auch von anderer Seite gemacht worden². Es ist uns jetzt gelungen, zwei dieser Glykoside, Luteolin-3'-glucosid (**4**) und Luteolin-7,3'-diglucosid (**5**), in reiner Form zu isolieren und deren Konstitution aufzuklären.



- 1: R=R'=OH 4: R=OH; R'=O-glc
2: R=OH; R'=H 5: R=R'=O-glc
3: R=O-glc; R'=OH

Die Konstitution von **4** und **5** ergibt sich aus folgenden Befunden: 1. Beide Glykoside liefern bei der vollständigen Hydrolyse Luteolin (**1**) und Glucose, daraus ergibt sich zusammen mit den Elementaranalysen, daß **4** ein Mono- und **5** ein Diglucosid von **1** ist. 2. Beide Glycoside fluoreszieren nach dem Besprühen der Chromatogramme mit Diphenylbor-säure- β -aminoäthylester³ grün wie z. B. **2** und nicht gelb wie **1** oder **3**, daraus ergibt sich, daß sie im Ring B höchstens eine freie OH-Gruppe besitzen⁴. 3. Beide Glykoside zeigen in Ammoniakatmosphäre grüne Fluoreszenz, daraus ergibt sich, daß sie eine freie OH-Gruppe in 4'-Stellung besitzen müssen, andernfalls sollten sie keinerlei Fluoreszenz zeigen⁵.

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. Hans Geiger, Abteilung Organische Chemie der Universität Hohenheim, D-7000 Stuttgart-Hohenheim, Postfach 106.

* Aus der Zulassungsarbeit von cand. rer. nat. Brigitte Krumbein, Hohenheim, 1973.

¹ F. Moldenhauer, Liebigs Ann. Chem. **100**, 180 [1856]; A. G. Perkin, J. chem. Soc. [London] **69**, 206, 799 [1896]; R. R. Paris, Ann. pharmac. franc. **13**, 485 [1955]; R. R. Paris, A. Goris, P. Duquéniois u. M. Haag, C. R. Acad. Sci., Ser. D **262**, 203 [1966].

² A. Goris, A. Dubreuil, R. Moniez u. P. Frigot, Ann. pharmac. franc. **19**, 651 [1961]; A. Dubreuil, R. Moniez, P.

Damit kann **4** nur die Konstitution eines Luteolin-3'-glucosids zukommen, was durch die unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen UV-Spektren⁵ bestätigt werden konnte. Die Verknüpfungsstelle der zweiten Glucose in **5** ergibt sich aus der Tatsache, daß **5** bei der Hydrolyse mit 50-proz. wäßriger Ameisensäure (4 Stunden bei 70 °C) neben **1** auch beträchtliche Mengen **3** liefert. **5** ist also ein Luteolin-3,7-diglucosid. **4** ist zuvor schon in *Dracocephalum thymiflorum* L. (Labiales) aufgefunden worden⁶, **5** war bislang unbekannt, es ist möglicherweise mit dem nicht näher charakterisierten „Glucoluteolose X₂“², das von anderer Seite aus *Reseda luteola* isoliert wurde, identisch.

Zur Isolierung wurden die lufttrockenen Teile der Pflanze von den Stengeln befreit, erst mit Dichlormethan und dann mit wassergesättigtem Methyläthylketon extrahiert. Der Eindampfrückstand des Methyläthylketonextrakts wurde zunächst an Polyamid mit Wasser, dem steigende Acetommengen (10–80%) zugesetzt wurden, chromatographiert (Reihenfolge der Elution: **5**, **3**, **4**, **1** + **2**). Die **4**- bzw. **5**-haltigen Fraktionen wurden im Vakuum eingedampft, in wenig Dimethylformamid aufgenommen und mit 85-proz. Äthanol an Sephadex LH20 chromatographiert. Luteolin-3'-glucosid (**4**) kristallisierte beim Stehenlassen der Eluate in gelben Nadeln, die ein Molekül Kristall-Dimethylformamid enthalten. Schmelzpunkt 220–223 °C. Ausbeute 0,21%.

C₂₁H₂₀O₁₁·C₃H₇NO (521,5)

Ber.: C 55,27 H 5,22 N 2,69,

Gef.: C 55,46 H 5,15 N 3,14.

Luteolin-7,3'-diglucosid (**5**) wird aus wasserhaltigem Pyridin als Dihydrat erhalten. Lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 270–272 °C. Ausbeute 0,023%.

C₂₇H₃₀O₁₆·2 H₂O (646,5)

Ber.: C 50,16 H 5,31,

Gef.: C 49,92 H 5,16.

Außerdem wurden noch 1,5% **1** und 0,27% **3** erhalten.

Herrn Assessor K. Perino, Walldorf bei Heidelberg, sei für das Sammeln und Identifizieren des Pflanzenmaterials herzlich gedankt. Dem Fonds der Chemie danken wir für die Gewährung von Sachmitteln.

Frigot u. A. Goris, Ann. pharmac. franc. **19**, 655 [1961]; A. Jaquin-Dubreuil, C. R. Acad. Sci., Ser. D **264**, 149 [1967].

³ R. Neu, Naturwissenschaften **43**, 82 [1956].

⁴ Vgl. S. Beckmann u. H. Geiger, Phytochem. **7**, 1667 [1968].

⁵ Vgl. T. J. Mabry, K. R. Markham u. M. B. Thomas, The Systematic Identification of Flavonoids, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1970.

⁶ V. I. Litvinenko u. T. A. Sergienko, Khim. Prirodn. Soedin., Akad. Nauk. Uz. SSR **1965**, 137 (cit. nach C. A. **63**, 10233 [1965]).