

Notizen

Nachweis von 2,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavanon-5-glucosid in den Samen von *Galega officinalis* L. (Fabaceae)

Detection of 2,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavanone-5-glucoside in the Seeds of *Galega officinalis* L. (Fabaceae)

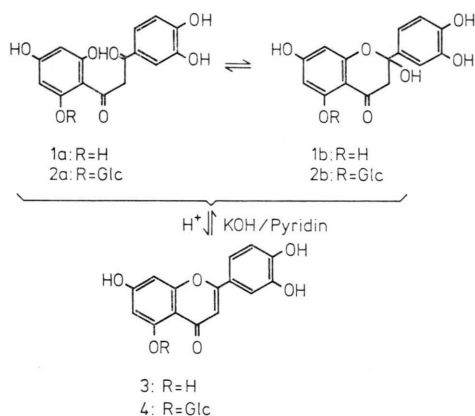
Armin Traub * und Hans Geiger **

Institut für Chemie der Universität Hohenheim (L.H.)
(Z. Naturforsch. **30 c**, 823—824 [1975]; eingegangen am 14. Juli 1975)

Galega officinalis L., Fabaceae, 2,5,7,3',4'-Pentahydroxyflavanon, 2,4,6,3',4'-Pentahydroxydibenzoylmethane, Flavonoids, Glycosides

A mixture of 2,5,7,3',4'-pentahydroxy-flavanone-5-glucoside and its tautomers has been isolated from the seed of *Galega officinalis* L.; its constitution is proved by conversion to luteoline-5-glucoside.

Als wir kürzlich für Vergleichszwecke aus Samen von *Galega officinalis* L. Luteolin-5-glucosid (**4**)¹ isolierten, fielen uns auf dem Chromatogramm neben **4** und Luteolin (**3**), dem entsprechenden Aglykon, zwei weitere Substanzflecken auf, die sich mit Diphenylborsäure- β -aminoäthylester², dem von uns meist verwendeten Sprühreagens, rot anfärbten.



Eine nähere Untersuchung hat ergeben, daß es sich bei den Stoffen, die diese Reaktion zeigten, um

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Geiger, Chemisches Institut der Universität Hohenheim, D-7000 Stuttgart-Hohenheim, Postfach 50.

* Aus der Zulassungsarbeit von cand.rer.nat. A. Traub, Hohenheim, 1973.

** Herrn Prof. Dr. S. Beckmann zum 70. Geburtstag gewidmet.

die beiden Oxo-Cyclo-Tautomerenpaare 2,4,6,3',4'-Pentahydroxy-dibenzoylmethan (**1a**) / 2,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavanon (**1b**) und 2,4,6,3',4'-Pentahydroxy-dibenzoylmethan-6-glucosid (**2a**) / 2,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavanon-5-glucosid (**2b**) handelt. 2-Hydroxy-dibenzoylmethane bzw. 2-Hydroxy-flavanone sind Zwischenprodukte der klassischen Baker-Venkataraman-Flavonsynthese³, sie lassen sich durch Säuren leicht zu Flavonen dehydratisieren. Umgekehrt lassen sich auch Flavone durch Erhitzen mit KOH in Pyridin wieder in 2-Hydroxy-dibenzoylmethane zurückverwandeln⁴.

Die Konstitution von **1a/b** ergibt sich dementsprechend zwanglos aus der Tatsache, daß es sich durch Erhitzen mit 50-prozentiger Ameisensäure in Luteolin (**3**) umwandeln läßt und andererseits aus diesem durch Einwirkung von KOH/Pyridin wieder zurückerhalten werden kann.

Die Konstitution von **2a/b** ergibt sich aus folgenden Befunden: Die Behandlung mit heißer 50-prozentiger Ameisensäure liefert zunächst Luteolin-5-glucosid (**4**), das dann anschließend schnell zu **3** und Glucose hydrolysiert wird. Die Hydrolyse von **2a/b** ist nur enzymatisch möglich, sie wurde mit „Cellulase aus *Aspergillus niger*“⁵ durchgeführt und lieferte erwartungsgemäß **1a/b** und Glucose.

Die Isolierung von **1a/b**, **2a/b**, **3** und **4** erfolgte in Anlehnung an früher beschriebene Methoden⁶. Wegen der Labilität von **1a/b**, **2a/b** und **4**⁷ wurde das entfettete Samenmehl bei 20 °C durch Perkolation mit wassergesättigtem Methyläthylketon extrahiert. Die Hauptmenge an **4** kristallisierte beim Aufnehmen des im Vakuum eingedampften Perkolats unmittelbar aus. Bei der Säulenchromatographie war in allen l. c.⁶ erwähnten Systemen die Reihenfolge der Elution **2a/b**, **1a/b**, **4**, **3**. Sehr große Schwierigkeiten bereitete die Isolierung von **1a/b** und **2a/b**, da diese Verbindungen als Tautomerenmische (außer den Oxo-Cyclo-Tautomeren sind jeweils noch zwei Enolformen möglich) stets sehr breite Banden bzw. langgestreckte DC-Flecken ergeben (100 $\times$ R_F -Werte in 20-prozentiger Essigsäure auf Cellulose: **1a/b**: 36—64, **2a/b**: 57—85, **3**: 06, **4**: 24). **1a/b** wurde in reiner Form nur durch enzymatische Spaltung von **2a/b** erhalten. Zur Kristallisation konnten **1a/b** und **2a/b** aus den genannten Gründen nicht gebracht werden.

2-Hydroxy-dibenzoylmethane bzw. 2-Hydroxy-flavanone sind in der Natur bislang nur zweimal aufgefunden worden^{4,8}, wir möchten aber trotzdem

die Vermutung äußern, daß diese Verbindungen Zwischenstufen der Biogenese von Flavonen aus Chalkonen sein könnten, denn die Umwandlung eines Chalkons in ein Dibenzoylmethan ist durch zwei wohlbekannte Biosyntheseschritte — Hydrati-

sierung einer Doppelbindung und Dehydrierung eines sek. Alkohols zum Keton — denkbar.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Gewährung von Sachmitteln zu Dank verpflichtet.

¹ G. Barger u. F. D. White, *Biochem. J.* **17**, 836 [1923].

² R. Neu, *Naturwissenschaften* **43**, 82 [1956].

³ W. Baker, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1381; H. S. Mahal u. K. Venkataraman, *Curr. Sci.* **2**, 214 [1933].

⁴ M. Chadenson, M. Hauteville u. J. Chopin, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 107.

⁵ S. Beckmann u. H. Geiger, *Phytochemistry* **2**, 281 [1963].

⁶ H. Geiger u. B. Krumbein, *Z. Naturforsch.* **28c**, 773 [1973].

⁷ J. B. Harborne, *Phytochemistry* **6**, 1569 [1967].

⁸ A. H. Williams, *Chem. Ind. (London)* **1967**, 1526.