

3-O-methyl, 8-C-methyl-quercetin, ein neues Flavonoid-Aglykon aus *Dasyliirion acrotrichum* und *Xanthorrhoea hastilis* (Liliales)*

3-O-Methyl, 8-C-Methyl Quercetin, a New Flavonoid from *Dasyliirion acrotrichum* and *Xanthorrhoea hastilis* (Liliales)

Claire Laracine, Jean Favre-Bonvin und Philippe Lebreton

Service de Phytochimie, Département de Biologie Végétale, Université Claude Bernard Lyon-I, Bd. du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne

Z. Naturforsch. 37 c, 335–336 (1982);
received November 13, 1981

Dasyliirion acrotrichum, *Xanthorrhoea hastilis*, Liliales, Novel Natural Flavonoid, 3-O-Methyl, 8-C-methyl Quercetin

A novel C-methylated flavonoid has been isolated from the leaves of *Dasyliirion acrotrichum* and *Xanthorrhoea hastilis*. It was identified by spectroscopic methods as 3-O-methyl, 8-C-methyl quercetin. The taxonomic and ecophysiological implications are discussed.

Dasyliirion acrotrichum Zucc., eine in Texas und Mexiko beheimatete Agavacee, wird in unseren Breiten als Kalthauspflanze kultiviert, südlich der Alpen auch im Freiland. Der australische Grasbaum *Xanthorrhoea hastilis* R. Br., Lieferant des für Lacke und technische Spezialzwecke verwendeten gelben Akaroidharzes, wird sehr selten in Gewächshäusern kultiviert. Wir haben im Rahmen unserer chemotaxonomischen Arbeiten über Gefäßpflanzen die Flavonoide der Blätter dieser Pflanzen analysiert. Beide wurden unseres Wissens noch nicht untersucht; es ist jedoch bekannt, daß das Harz zweier anderer *Xanthorrhoea*-Arten Chalkone enthält [1]. Bei *Dasyliirion acrotrichum* fanden wir Quercetin und ein unbestimmtes C-glycosyl-flavon. Beiden Pflanzen gemeinsam ist ein neues C-methyliertes Flavonol, über dessen Strukturklärung wir im Folgenden berichten.

Material und Methoden

Blätter von *Dasyliirion acrotrichum* und von *Xanthorrhoea hastilis* wurden im Dezember 1980 in den Gewächshäusern des Parc de la Tête d'Or in Lyon (Direktor: Prof. P. Berthet) gesammelt. Belege befinden sich im Herbar der Arbeitsgruppe.

Die Flavonoide wurden aus den getrockneten und zermahlenden Blättern auf zweierlei Weise isoliert. A) Nach Extraktion unter Hydrolyse (40 Minuten Kochen mit 2 N HCl [2]) von 5 g Blattmaterial wurden die Aglyka mit Diäthyläther ausgeschüttelt. Nach präparativer Papierchromatographie der Ätherphase (Whatman W3, 20-prozentige Essigsäure, 16 Stunden) wurde eine absorbierende Bande bei R_f 0.19 mit MeOH eluiert. Das Eluat wurde über präparative Polyamidplatten (Polyamid DC-6, Macherey-Nagel; Laufmittel: Benzol/Methyläthylketon/MeOH 40:30:30) und durch Passage über eine Sephadex-Säule (Sephadex LH-20, MeOH) und eine Polyamidsäule (Polyamid SC-6, Macherey-Nagel; Benzol und steigende Mengen von MeOH bis zum C_6H_6 :MeOH 7:3) weiter gereinigt. B) 5 g Blattmaterial wurden direkt mit Diäthyläther extrahiert, die Lösung zur Trockne eingengt und der Rückstand in MeOH aufgenommen. Nach Sephadex-Säule und präparativer DC an Polyamid wurde das Produkt mit dem höchsten R_f -Wert eluiert. Letzter Reinigungsschritt war wieder die Passage über eine kleine Polyamidsäule.

Ergebnis

Das isolierte Flavonoid zeigt sich im Chromatogramm als absorbierender Fleck, auf Papier (W3, 60-prozentige Essigsäure) bei R_f 0.64, auf der Polyamid-Dünnschicht (Polyamid 11 F₂₅₄, E. Merck; Laufmittel 40:30:30) bei 0,34. Die UV-Spektren mit den klassischen Reagenzien [3] zeigen folgende Maxima. $UV\lambda_{max}^{MeOH}$: 362, (298), 272, 261 nm; + NaOAc 386, (332), 276 nm; + NaOAc + H₃BO₃ 380, (301), 263 nm; + AlCl₃ 444, (340), (308), 280 nm; + AlCl₃ + HCl 413, 360, (302), 280, (272) nm; + NaOH 410, (333), 276 nm. Aus diesen Daten läßt sich schließen, daß die untersuchte Substanz freie OH-Gruppen an C-5 ($\Delta\lambda_I$ + 51 nm mit AlCl₃ + HCl) und an C-7 trägt ($\Delta\lambda_{II}$ + 15 nm mit NaOAc), sowie eine *o*-Dihydroxygruppierung am B-ring ($\Delta\lambda_I$ - 31 nm mit HCl nach der AlCl₃-Reaktion). Das Massenspektrum zeigt folgende Fragmente. MS m/e (rel. int.): 330 (100, M⁺; für C₁₇H₁₄O₇ berechnet 330.0739, gefunden 330.0737), 329 (75, M - 1), 301 (25, M - 29), 287 (35, M - 43), 167 (20; für C₈H₇O₄ berechnet 167.0344, gefunden 167.0326), 137 (30; für C₇H₅O₃ berechnet 137.0239, gefunden 137.0238). Das Molgewicht 330 läßt zunächst auf ein

* 52. Mitteilung in der Reihe „Chemotaxonomie der Gefäßpflanzen“.

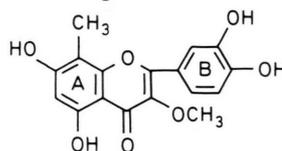
Sonderdruckanforderungen an Prof. Ph. Lebreton.

0341-0382/82/0300-0335 \$ 01.30/0

Flavonoid mit 3 OH-Gruppen und 2 OMe-Gruppen schließen. Da nach den UV-Daten jedoch 4 freie OH-Gruppen gefunden wurden, muß hier C-Methylierung vorliegen, d. h. das Molekül trägt 1 OMe-Gruppe und 1 CH₃-Gruppe. Dies wird durch das Kernresonanzspektrum bestätigt. ¹H-NMR (Varian XL-100, DMSO-d₆; ppm/TMS): 7.64 und 7.47 (2 H, m; H-2' und H-6'), 6.88 (1 H, d, *J* = 8 Hz; H-5'), 6.19 (1 H, s), 3.77 (3 H, s; OCH₃), 2.15 (3 H, s; CH₃).

Das Fragment *m/e* 167 im Massenspektrum zeigt an, daß –OH-Gruppen an C-5 und an C-7 vorausgesetzt – die CH₃-Gruppe am A-ring sitzen muß. Das Fragment *m/e* 137 bestätigt die *o*-Dihydroxy-gruppierung am B-ring. Demnach muß die OCH₃-Gruppe Heterozyklus besitzen, was mit der Absorption des Flecks im UV-Licht in Einklang steht. Die Position der CH₃-Gruppe am A-Ring ist zunächst noch offen, kann jedoch aufgrund der UV-Daten festgelegt werden. Nach Voirin [4] lassen sich 3-Methylflavonole mit CH₃- oder OCH₃-Substitution an C-6 im UV-Spektrum mit AlCl₃ + HCl unterscheiden von solchen mit C- oder O-Methylierung an C-8: Bei Flavonolen mit 6-Substitution erscheint Bande I nur als Schulter, während bei Flavonolen mit 8-Substitution ein zweites langwelliges Maximum Ia auftritt. Da die fragliche Substanz dieses Maximum zeigt (bei 413 nm), kann die CH₃-Gruppe also an C-8 geschrieben werden. Damit sind die Positionen aller Substituenten festgelegt. Das Flavonoid aus *Dasylium acrotrichum* und aus *Xanthorrhoea hastilis* ist demnach das 8-C-Methylderivat des 3-Methylquercetins. Es ist ein neues natürliches C-Methylflavonol. Durch die beiden unterschiedlichen Extraktionsmethoden ist sichergestellt, daß dieses

Flavonoid in den Blättern der beiden Pflanzen als Aglykon vorliegt.



C-Methylierung ist in allen wichtigen Klassen der Flavonoide anzutreffen, vorwiegend jedoch bei den Flavanonen. Sie tritt bei den Pteridophyten und bei den Spermatophyten auf, ist allerdings auf wenige Familien beschränkt. Innerhalb der Angiospermen sind dies, soweit wir bisher wissen, für Flavone die Myrtaceae (*Angophora*, *Eucalyptus*, *Eugenia*, *Myrcia*, [5]), für Flavonole die Didiereaceae (*Alluaudia*, *Didierea*, [6]), eine auf Madagaskar endemische Familie von Dikotyledonen (10 C-methylierte Flavonole bei 3 Arten, [5]). Das hier beschriebene Vorkommen von 3-O-Methyl,8-C-methylquercetin in einer Agavacee und einer Xanthorrhoeacee (Liliales, Monocotyledonae) ist daher chemotaxonomisch von Bedeutung. Im übrigen möchten wir darauf hinweisen, daß die beiden untersuchten Arten ebenso wie die Didiereaceen Bewohner arider Gebiete sind. Das wirft wieder die Frage auf nach der ökophysiologischen Bedeutung der Methylierung, besonders bei den Flavonoid-Aglykonen [7].

Dank

Wir danken Herrn Ing. B. Fenet (Centre de R.M.N. de l'Université Lyon-I) für die Aufnahme des P.M.R.-Spektrum, und Herrn Prof. Dr. E. Wollenweber (Institut für Botanik der TH Darmstadt) für die Übersetzung des französischen Manuskript.

- [1] B. A. Bohm, in: The Flavonoids (J. B. Harborne, T. J. Mabry, H. Mabry, Hrsg.), Chapman and Hall, London 1975
- [2] Ph. Lebreton, M. Jay, B. Voirin u. M. P. Bouchez, Chim. analyt. Fr. **49**, 375 (1967).
- [3] T. J. Mabry, K. R. Markham u. M. B. Thomas, The Systematic Identification of Flavonoids. Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1970.
- [4] B. Voirin, Phytochemistry, in Druck.
- [5] E. Wollenweber u. V. H. Dietz, Phytochemistry **20**, 869 (1981).
- [6] Z. A. Rabasa u. B. Voirin, Phytochemistry **18**, 360 und 692 (1979); Phytochemistry **19**, 710 (1980); Tetrahedron Letters **1979**, 3717; C.R. Acad. Sci. Paris **289 C**, 167 (1979); Z. Pflanzenphys. **91**, 183 (1979).
- [7] F. Burret: Contribution à la Biochimie flavonique de Cactacées et d'Euphorbes xérophytiques. Dissertation, Lyon-I (1980).