

Flavonoid-Aglyka als Drüsenprodukte der Moosrose (*Rosa centifolia* cv. *muscosa*) und der Japanischen Weinbeere (*Rubus phoenicolasius*)

Flavonoid Aglycones as Glandular Products in *Rosa centifolia* cv. *muscosa* and in *Rubus phoenicolasius*

Eckhard Wollenweber, Marion Dörr, and Sylvia Armbruster

Institut für Botanik der Technischen Hochschule, Schnittpahnstraße 3, D-64287 Darmstadt

Z. Naturforsch. **48c**, 956–958 (1993);
eingegangen am 17. September 1993

Rosa centifolia cv. *muscosa*, *Rubus phoenicolasius*,
Rosaceae, Exudate, Methoxy Flavonoids

The sticky lipophilic exudates produced by glands on inflorescences of *Rosa centifolia* cv. *muscosa* and *Rubus phoenicolasius* contain flavonoid aglycones. Ten different flavonoids were identified from *Rosa centifolia* cv. *muscosa*, including several flavones with 6,8-methoxy substitution. In *Rubus phoenicolasius*, the major flavonoids are methyl ethers of quercetin.

Einleitung

Rosa centifolia L., die Zentifolie, Kohlrose oder Provenceroose, ist eine der ältesten Kulturrosen; sie wird schon seit dem Altertum gezüchtet. Es existieren eine Reihe von Sorten, darunter verschiedene sog. „Moosrosen“ (cv. *muscosa*). Die Blütenstiele und besonders die stark zerschlitzten Kelchblätter der Moosrose sind auffallend drüsig. Von einem Gärtner des Botanischen Gartens auf die klebrige Beschaffenheit der Blütenstände aufmerksam gemacht, interessierten wir uns für das lipophile Exkret [1]. Dünnschichtchromatographische Kontrolle des mit Aceton abgespülten Materials zeigte, daß es eine Reihe von Flavonoid-Aglykonen enthält. Bei der im Botanischen Garten kultivierten „Japanischen Weinbeere“, einer rotfrüchtigen asiatischen Brombeerart (*Rubus phoenicolasius* Maxim.), sind die Kelchblätter, die Blütenstiele und die Stengel im Infloreszenzbereich ebenfalls stark drüsig (*phoenicolasius* = purpurzottig) und klebrig. Auch hier wurden Flavonoid-Aglyka festgestellt.

Material und Methode

Abgeblühte Blütenstände der Moosrose (aus einem Privatgarten) und der Japanischen Weinbeere (aus dem Botanischen Garten der TH Darmstadt) wurden jeweils mit Aceton abgespült, um das lipophile Exkret zu gewinnen. Die eingeeengten Lösungen wurden in wenig siedendem Methanol aufgenommen und nach dem Abkühlen (4 °C) zentrifugiert. Die derart von wachs- und fettartigen Komponenten befreiten konzentrierten Lösungen wurden auf Sephadex-LH-20-Säulen aufgebracht und mit Methanol eluiert. Im Falle der Moosrose mußte diese Prozedur wiederholt werden, um eine vollständige Trennung der Flavonoid-Fractionen von den im Exkret überwiegenden Terpenoiden und ähnlichen Produkten zu erreichen. Es folgte wiederholte Säulenchromatographie des Flavonoidgemischs an Polyamid SC-6, eluiert mit Toluol und steigenden Anteilen von Methyläthylketon und Methanol. Das erlaubte die Isolierung mehrerer Flavonoid-Aglyka. Bei der Japanischen Weinbeere konnten die Flavonoide direkt in den Sephadex-Fractionen durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert werden.

Für dünn-schichtchromatographische Fraktionskontrollen und Vergleiche benutzten wir Kieselgelfolien mit den Laufmitteln A (Toluol–Methyläthylketon 9:1) und B (Toluol–Dioxan–Eisessig 18:5:1) und Polyamidplatten (Polyamid DC-11) mit den Laufmitteln C (Toluol–Petrolbenzol_{100–140 °C}–Methyläthylketon–Methanol 12:6:2:1), D (Toluol–Dioxan–Methanol 8:1:1) und E (Toluol–Methyläthylketon–Methanol 12:5:3). Die Chromatogramme wurden im langwelligeren UV-Licht (366 nm) vor und nach dem Besprühen mit „Naturstoffreagenz A“ ausgewertet. Terpenoide wurden durch Besprühen der Kieselgelfolien mit MnCl₂-Reagenz und anschließendes Erhitzen sichtbar gemacht [2].

Massenspektren (EI-MS) wurden bei 70 eV aufgenommen. ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektren wurden in DMSO-*d*₆ bei 200 MHz bzw. bei 50 MHz aufgenommen.

Ergebnis und Diskussion

Die Flavonoide aus dem Drüsenexkret der Moosrose bilden im Dünnschichtchromatogramm überwiegend absorbierende Spots, die nach dem Besprühen mit Naturstoffreagenz A mehr oder weni-

Sonderdruckanforderungen an E. Wollenweber.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen
0939–5075/93/1100–0000 \$ 01.30/0

ger dunkelbraun erscheinen. Das deutet auf Verbindungen mit 6- und/oder 8-O-Substitution. Tatsächlich konnten die beiden Verbindungen Nevadensin (5,7-Dihydroxy-6,8,4'-trimethoxyflavon) und Araneosol (5,7-Dihydroxy-3,6,8,4'-tetramethoxyflavon) in kristalliner Form isoliert und durch ihre UV- und Massenspektren charakterisiert werden. Die Struktur des Araneosols wurde zusätzlich durch NMR-Spektren bestätigt.

5,7-Dihydroxy-6,8,4'-trimethoxyflavon: gelbe Kristallnadeln, Fp. 193 °C (Lit.: 193–194 °C [3]). UV: $\lambda_{\max}$ (EtOH) nm: 330, 280; +AlCl₃ 355, 310, mit HCl unverändert; +NaOH 375, 280. MS: m/z (rel. int.) 344 (66, M⁺), 329 (100, M–15).

5,7-Dihydroxy-3,6,8,4'-tetramethoxyflavon: gelbe Kristallnadeln, Fp. 173 °C (Lit. 170–171 °C [4]). UV: $\lambda_{\max}$ (EtOH) nm: 335, 275; +AlCl₃ 357, 308, 280, mit HCl unverändert; +NaOH 375 (305), 280. MS: m/z (rel. int.) 374 (65, M⁺), 359 (100, M–CH₃). ¹H-NMR: δ (ppm) 12,48 (s, OH-5), 8,05 (d, J = 9 Hz, H-2'/H-6'), 7,18 (d, J = 9 Hz, H-3'/H-5'), 3,87 (s, OMe), 3,84 (s, OMe), 3,80 (s, OMe), 3,78 (s, OMe). ¹³C-NMR: δ (ppm) 155,1 (C-2), 137,6 (C-3), 178,5 (C-4), 148,0 (C-5), 131,4 (C-6), 150,9 (C-7), 127,8 (C-8), 144,7 (C-9), 103,6 (C-10), 123,0 (C-1'), 129,9 (C-2'/C-6'), 114,4 (C-3'/C-5'), 161,4 (C-4'), 61,2 (OMe-8), 60,3 (OMe-6), 59,8 (OMe-3), 55,5 (OMe-4').

Nevadensin und Araneosol sind die Hauptkomponenten des Flavonoidanteils. Des weiteren wurden Gardenin B (5-Hydroxy-6,7,8,4'-tetramethoxyflavon), 5-Hydroxyauranetin (5-Hydroxy-3,6,7,8,4'-pentamethoxyflavon) und 5,7,4'-Trihydroxy-3,6,8,3'-tetramethoxyflavon durch DC-Vergleiche mit authentischen Flavonoiden identifiziert. (Die Unterscheidung der jeweiligen Isomerenpaare mit 3'- bzw. 4'-Methylierung ist durch die Farbreaktion mit Naturstoffreagenz A im UV- und im Tageslicht möglich: Die Spots der 4'-Methyläther bleiben im UV absorbierend und erscheinen im Tageslicht gelb; die 3'-Methyläther werden im UV dunkelrotbraun, im Tageslicht rötlichocker bis rötlichbraun.) Abgesehen von Nevadensin und Gardenin B sind diese hochmethylierten Verbindungen bisher in der Natur erst selten gefunden worden, und zwar überwiegend bei Asteraceen, wo sie ebenfalls in lipophilen Exkreten vorliegen (vgl. [5]). Als Begleitkomponenten sind schließlich noch Kämpferol, Kämpferol-3-methyläther, 6-Hydroxykämpferol-6,4'-dimethyläther,

Quercetin und Quercetagenin-3,6,7-trimethyläther zu nennen.

Im lipophilen Exkret der Japanischen Weinbeere ist der Anteil der Flavonoid-Aglyka recht gering. Als Hauptprodukte wurden Quercetin-3-methyläther, Quercetin-3,3'-dimethyläther und Quercetin-3,7-dimethyläther durch Vergleich mit authentischen Produkten identifiziert. Nebenkomponenten sind Kämpferol-3-methyläther, Eriodictyol und Eriodictyol-7-methyläther. Einige weitere, nur in Spuren vorliegende Flavonoide konnten bisher nicht identifiziert werden.

Die Drüsensekrete beider hier behandelter Pflanzen sind unseres Wissens noch nicht untersucht worden. Aus dem Exkret der Drüsenhaare der Kartoffelrose, *Rosa rugosa* Thunb., wurden jedoch in neuester Zeit eine Reihe von Sesquiterpenen isoliert [6–8]. Auch die bei dieser Art gefundenen langkettigen Hydroxyzimtsäureester [9] sind mit Sicherheit Exkret-Komponenten, während die zuvor beschriebenen Phenoxychromone und das Flavon Apigenin [10] aus dem Blattgewebe stammen. Spült man Blätter von *Rosa rugosa* mit Aceton ab, so lassen sich in der Lösung mindestens vier Flavonoid-Aglyka nachweisen, die extern vorliegen müssen. Beim Drüsensexkret aus dem Infloreszenzbereich von *Rosa × damascena* Mill. haben wir ein Flavonoidmuster beobachtet, das weitgehend mit dem von *Rosa centifolia* übereinstimmt. Es weist ein zusätzliches dominierendes Flavonoid-Aglykon auf, bei dem es sich aufgrund des DC-Verhaltens wohl auch um ein hochmethyliertes 6,8-O-substituiertes Flavon oder Flavonol handelt. Das Exkret dieser Rose konnte jedoch noch nicht näher untersucht werden.

Die einzigen Rosaceen-Gattungen, aus denen unseres Wissens bisher extern akkumulierte Flavonoid-Aglyka beschrieben waren, sind *Adenostoma* [11], *Cotoneaster* und *Cowania* [1]. Mit der Entdeckung von Exkret-Flavonoiden in weiteren Gattungen ist zu rechnen, wenn in Zukunft insbesondere bei Pflanzen mit drüsigen Strukturen die Lokalisation der Naturstoffe beachtet wird.

Dank

Wir danken Herrn Helmut Groh vom Botanischen Garten der TH Darmstadt für den Hinweis auf die lipophilen Exkrete der beiden untersuchten Arten und für die Beschaffung einer großen Menge

abgeblühter Moosrosen. Herrn Dr. J. R. Roitman vom Western Regional Research Center (USDA-ARS) in Albany, CA, danken wir für einige Ver-

gleichsflavonoide und insbesondere für die NMR-Spektren des Araneosols.

- [1] E. Wollenweber, *Rev. Latinoamer. Quim.* **21**, 115 (1990).
- [2] H. Jork, W. Funk, W. Fischer, H. Wimmer, *Dünnschichtchromatographie*, Band 1 a, Verlag Chemie, Weinheim 1989.
- [3] C. C. Xaasan, C. Xaasan Cilmi, M. X. Faarax, S. Passannanti, F. Piozzi, M. Paternostro, *Phytochemistry* **19**, 2229 (1980).
- [4] W. Herz, G. D. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **28**, 2571 (1973).
- [5] E. Wollenweber: *Flavones and Flavonols*, in: *The Flavonoids – Advances in Research since 1986* (Ed.: J. B. Harborne), Chapman and Hall, London (1993).
- [6] Y. Hashidoko, S. Tahara, J. Mizutani, *Z. Naturforsch.* **47c**, 353 (1992).
- [7] Y. Hashidoko, S. Tahara, J. Mizutani, *Phytochemistry* **31**, 779 (1992).
- [8] Y. Hashidoko, S. Tahara, J. Mizutani, *Phytochemistry* **32**, 387 (1993).
- [9] Y. Hashidoko, S. Tahara, J. Mizutani, *Phytochemistry* **31**, 2382 (1992).
- [10] Y. Hashidoko, S. Tahara, J. Mizutani, *Phytochemistry* **30**, 3837 (1991).
- [11] M. Proksch, G. Weissenböck, E. Rodriguez, *Phytochemistry* **24**, 2889 (1985).