

## Über den Zucker des Narcissins\*

Von Munio KOTAKE und Hisao ARAKAWA

(Eingegangen am 17 März 1957)

Es wurde das Narcissin von Kubota und Hase<sup>1)</sup> als Isorhamnetin-3-rutinosid vermutet und in dem vorgehenden Berichte hat einer von uns<sup>2)</sup> mit Hilfe der Papierchromatographie zeigen können, dass der Zucker des Narcissins mit der Biose des Rutins identisch ist, aber eine Gewinnung seines kristallinen Derivates als Biose ist noch nicht gelungen. Es ist das Ziel

dieser Untersuchung, ein kristallinisches Derivat der Biose des Narcissins zu isolieren und mit demselben der Rutinose zu vergleichen.

Zur Vorprobe der Spaltung unterwarfen wir das Rutin einer Ozonisierung nach Zemplén et al<sup>3)</sup>, da seine Ozonspaltung in der Literatur noch nicht beschrieben worden ist, und so wurden Oxalsäure und Zucker gewonnen; letzterer wurde nach Acetylierung mit dem synthetischen Präparat als Rutinose-heptaacetat identifiziert.

\* III. Mitteilung über die Flavonolglykoside aus den Pollen von *Lilium auratum* RINDLE.

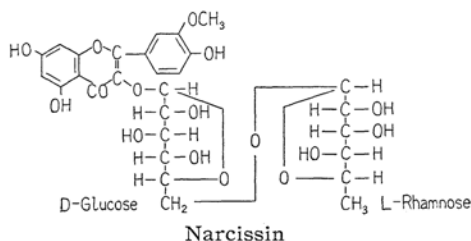
1) T. Kubota und T. Hase, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **77**, 1059 (1956).

2) H. Arakawa, *ibid.*, **77**, 1314 (1956).

3) G. Zemplén et al, *Ber.*, **75**, 489 (1942).

Auf die gleiche Weise ozonisierten wir das Narcissin aus den Pollen<sup>4)</sup> und bei der Papierchromatographie ergab sich nur ein Fleck, dessen  $R_f$  Wert mit demselben des Entacetylierungsproduktes vom Rutinose-heptaacetat übereinstimmte; nach Acetylierung konnte der Zucker des Narcissins als Rutinose charakterisiert werden.

Nun ist es nachgewiesen worden, dass Narcissin Isorhamnetin-3-rutinosid ist.



### Beschreibung der Versuche

**Rutinose-Heptaacetat (Hepta-O-acetyl-6- $\beta$ -1-Rhamnopyranosyl- $\beta$ -D-Glukopyranose) und seine Entacetylierung:** Die nach Zemplén et al.<sup>5)</sup> dargestellte Rutinose-heptaacetat schmolz bei 169,7°C;  $[\alpha]_D^{25} = -28,8^\circ$  ( $c=3,27$  in Chloroform). (Lit. Schmp. 168–169°C;  $[\alpha]_D^{20} = -28,84^\circ$ ) Das IR-Spektrum zeigte keine  $\alpha$ -Bindung, wohl aber die  $\beta$ -Glykosidbindung bei 11,19  $\mu$ , den  $\beta$ -Anomer des Glukose-Acetates\*\* bei 9,64  $\mu$  (in Nujol).

Acetat (200 mg) wurde in 13 cc., 0,02 N Natrium-methylat gelöst und 6 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen; danach wurden Amberite IR 4B und IR 120 und dann Wasser unter Rühren durch Einleitung von Kohlendioxyd versetzt, abfiltriert und im Vak.-Exsiccator getrocknet. Das erhaltene Produkt wurde in 0,5 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm absol. Alkohol und 10 ccm absol. Äther versetzt; dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus, der mit absol. Äther und absol. Chloroform gewaschen und getrocknet wurde. Er schmeckte etwas süß und ergab bei Papierchromatographie den einzigen Fleck der Rutinose<sup>2)</sup>, zeigte sich aber sehr hygroskopisch und noch nicht analysieren.

**Ozonspaltung des Rutins:** (Rutin<sup>7)</sup> 1,5 g) wurde in 80 ccm 90 proz. Essigsäure 15 Std. ozonisiert. Die Lösung wurde dann im Vak. eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Alkohol verdünnt und wiederum verdampft, mit etwas Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen, wobei ausgeschiedene Kristalle abfiltriert wurden. Man erhielt 65 mg Oxalsäure, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei 99,5–100,5°C schmolzen. Mischschmp. mit dem authentischen Präparat 100,5°C.

*Anal.* Gef.: C, 19,36; H, 5,04. Ber. für  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ : C, 19,05; H, 4,80%.

Aus dem Filtrat wurden nach Behandeln mit basischem Bleiacetat und dann Acetylierung 63 mg Kristalle von Acetat erhalten. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus heissem Alkohol ergaben sich farblose Kristalle vom Schmp. 167,5–168°C. Ein Mischschmp. mit dem synth. Präparat zeigte 169–169,5°C. Die IR-Spektren der zwei Präparate erwiesen sich als identisch.

*Anal.* Gef.: C, 50,07; H, 6,17. Ber. für  $C_{25}H_{36}O_{17}$ : C, 50,32; H, 5,85%.

**Ozonspaltung des Narcissins:** Eine Lösung von 200 mg Narcissin in 10 ccm 90 proz. Essigsäure wurde 80 Min. lang ozonisiert. Sie wurde dann im Vak. verdampft. Der Rückstand wurde wie oben beschrieben behandelt und der fast farblose Zucker betrug 60 mg nach dem Trocknen. Papierchromatographie wurde mit drei Lösungsmitteln (Pyridin, Butanol, Wasser 1:6:1; Eisessig, Butanol, Wasser 1:4:5; Essigester, Pyridin, Wasser 2:1:2)<sup>2)</sup> durchgeführt. Nach Acetylierung wurden 39 mg rohe Kristalle erhalten. Dreimaliges Umkristallisieren gab farblose Kristalle vom Schmp. 167–168°C. Ein Mischschmp. mit dem synthetischen Produkt zeigte 168,5–169°C. Die IR-Spektren der beiden Präparate übereinstimmten. Zur Analyse wurde das Acetat nochmals umkristallisiert; Schmp. 169–169,5°C.

*Anal.* Gef.: C, 50,44; H, 6,15. Ber. für  $C_{25}H_{36}O_{17}$ : C, 50,32; H, 5,85%.

Bei der Ausführung der Synthese arbeitete Herr Toshiaki Miyajima mit.

*Organisch-chemisches Laboratorium  
im Polytechnischen Institut  
der Städtischen Universität zu Osaka  
Kita-ku, Osaka*

4) M. Kotake und H. Arakawa, *Naturwiss.*, **43**, 327 (1956); H. Arakawa, *J. Chem. Soc. Japan*, **77**, 1057 (1956). Nochmals sammelten wir den Pollen.

5) G. Zemplén und A. Gerces, *Ber.*, **67**, 2049 (1934).

6) G. Zemplén und A. Gerces, *Ber.*, **68**, 1318 (1935).

7) Herrn Prof. T. Kubota sei für die freundliche Überlassung des Präparates gedankt.

\*\* Vgl. F. A. H. Rice und L. C. Browning, *Science*, **125**, 496 (1957).