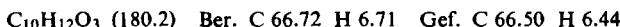


gebildeten Mangandioxyd-hydrat wurde abfiltriert und die Lösung durch Zusatz einiger Tropfen Pyrosulfatlösung entfärbt. Die klare, leicht gelblich gefärbte Lösung wurde i. Vak. auf 5 ccm eingeengt.

Entacetylierung und Isolierung der Spaltprodukte: Das eingeeengte Filtrat wurde mit 10 ccm *n* NaOH, durch die vorher 1/2 Stde. lang Stickstoff geleitet worden war, versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch goldgelb färbte. Unter sorgfältigem Sauerstoffschluss wurde auf dem Wasserbad 30 Min. auf 80° erhitzt und nach Abkühlen mit 2 *n* HCl schwach angesäuert. Dabei hellte sich die Farbe der Lösung etwas auf. Nach dem Ansäuern wurde 3mal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge (150 ccm) über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 80 mg eines zähflüssigen, gelblichen Öles. 60 mg davon wurden in 1 ccm Wasser/Methanol (1:1) gelöst und sorgfältig auf eine in früher beschriebener Weise mit Polyamidpulver gefüllte Säule aufgetragen (Füllhöhe 15 cm, Durchmesser 2.5 cm). Eluiert wurde mit Wasser, wobei ein scharfer, hellgelb gefärbter Ring ausgewaschen werden konnte.

Das wäßrige Eluat, das mit Eisenalaunlösung olivgrün wurde, ergab, i. Vak. zur Trockne gebracht, 14 mg einer gelblichweißen, teilweise kristallinen Substanz.

Die gefundenen Analysenwerte stimmten mit dem von uns früher beschriebenen 1.3.4-Trihydroxy-tetralin gut überein⁷⁾.



Auch das UV-Spektrum und die *R*_f-Werte in mehreren Lösungsmitteln waren gleich.

HORST ENDRES und KURT MERKLE

Über die Gerbstoffe der Fichtenrinde, XIII^{1,2)}

Isolierung weiterer Verbindungen aus dem Fichtenbast

Aus dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München

(Eingegangen am 10. August 1960)

Das mit Essigester aus Fichtenbast gewonnene Glucosidgemisch wurde an einer Polyamidsäule in sieben Fraktionen aufgetrennt. Mit der Isolierung zweier isomerer Piceatannol-monoglucoside, zweier isomerer Dihydropiceatannol-monoglucoside, eines Trihydroxytetralin-glucosides, eines Quercetin-glucosides und des Piceatannols sind insgesamt etwa 80% der im Essigester-extrakt enthaltenen Polyphenole identifiziert worden.

Das aus Fichtenbast durch Essigesterextraktion gewonnene Glucosidgemisch konnte früher an einer Kieselgel-Cellulose-Säule in 5 Fraktionen mit einer Gesamtausbeute von 56% aufgeteilt werden³⁾, wobei die mengenmäßig stärkste Fraktion (etwa 35%) das Diglucosid des inzwischen von uns aufgeklärten Piceatannols⁴⁾ dar-

1) XI. Mitteil.: W. GRASSMANN und H. ENDRES, Leder **10**, 237 [1959].

2) XII. Mitteil.: H. ENDRES und F. LEPPMEIER, Chem. Ber. **94**, 419 [1961], vorstehend.

3) W. GRASSMANN, G. DEFFNER, E. SCHUSTER und W. PAUCKNER, Chem. Ber. **89**, 2523 [1956].

4) W. GRASSMANN, H. ENDRES und W. PAUCKNER, Chem. Ber. **91**, 134 [1958].

stellt^{5,6)}. Die anderen Fraktionen zeigten bei papierchromatographischer Untersuchung eine weitere Aufteilung, und es konnten keine einheitlichen Verbindungen erhalten werden.

Durch zweidimensionale Papierchromatographie konnten nun im Essigesterextrakt 16 verschiedene Substanzen teils durch ihre Fluoreszenz im UV-Licht und teils durch Anfärben mit Eisen(III)-Salzen oder diazotiertem Benzidin nachgewiesen werden (vgl. Tab. 1). Es ist bei dem papierchromatographischen Nachweis jedoch zu berücksichtigen, daß mitunter mengenmäßig sehr kleine, stark fluoreszierende Komponenten unverhältnismäßig stark hervortreten.

Tab. 1. R_F -Werte des durch Essigesterextraktion des Fichtenastes gewonnenen Glucosidgemisches in den Lösungsmitteln:

A. Äthanol/Wasser (1:3), B. Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5)

Fleck	R_F -Werte in A	R_F -Werte in B	Fluoresz. im UV-Licht	Anfärbung mit Eisen(III)-Salz	Anfärbung mit diazot. Benzidin
1	0.15	0.00	blauviolett	—	—
2	0.19	0.38	blauviolett	rosa/grau *)	purpur
3	0.59	0.33	blauviolett	—	—
4	0.63	0.42	blauviolett	—	—
5	0.22	0.49	blauviolett	grau/grün	rosa
6	0.00	0.46	gelb	—	—
7	0.23	0.56	blauviolett	—	orange
8	0.06	0.63	blauviolett	grau/grün ^{b)}	rot/lila
9	0.19	0.63	blauviolett	—	rot/lila
10	0.50	0.63	—	gelb/grün	orange/rot
11	0.58	0.67	blauviolett	—	—
12	0.50	0.69	—	—	gelb
13	0.21	0.72	blauviolett	—	rosa
14	0.08	0.74	blauviolett	rosa/grau	rosa/purpur
15	0.37	0.82	—	grau/grün	orange
16	0.60	0.75	blauviolett	—	—

*) Die Bezeichnung rosa/grau bezieht sich auf die Farbe im feuchten und im trockenen Zustand des Chromatogramms.

Tab. 1 zeigt, daß mindestens 7 der 16 gefundenen Substanzen zwar im UV fluoreszieren, aber auf die angegebenen Phenolreaktionen negativ ansprechen.

Für die säulenchromatographische Auftrennung diente Polyamid als Adsorptionsmittel, das sich für die Trennung des Aglucongemisches⁷⁾ und für andere Phenole⁸⁾ ausgezeichnet bewährt hat und für präparative Trennungen den Vorteil einer ungewöhnlich großen Beladungskapazität aufweist.

Die Affinität des Glucosidgemisches an Polyamid ist, wie wir früher beschrieben haben⁹⁾, wesentlich geringer als die des Aglucongemisches. Trotzdem ist eine Auftrennung des Glucosidgemisches durch Eluieren mit Wasser und Wasser/Methanol-

⁵⁾ W. GRASSMANN, H. ENDRES, R. BROCKHAUS und K. MERKLE, Chem. Ber. 90, 2416 [1957].

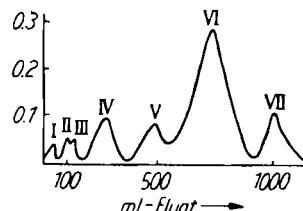
⁶⁾ H. ENDRES, Chem. Ber. 91, 636 [1958].

⁷⁾ W. GRASSMANN, H. ENDRES, W. PAUCKNER und H. MATTHES, Chem. Ber. 90, 1125 [1957].

⁸⁾ W. GRASSMANN, H. HÖRMANN und A. HARTL, Makromolekulare Chem. 21, 37 [1956]; W. GRASSMANN, H. ENDRES, M. OPPELT und H. EL SISSI, Leder 10, 149 [1959].

⁹⁾ H. ENDRES, Leder 8, 222 [1957].

Gemischen, wobei die Methanolkomponente in steigender Menge zum Einsatz kam, gelungen. Es wurden 7 Fraktionen erhalten (Abbild.), deren Ausbeute und Zuordnung zu den papierchromatographisch gefundenen Flecken Tab. 2 zeigt. Die Gesamtausbeute betrug 80 %, also bedeutend mehr als die früher durch Chromatographie an Kieselgel-Cellulose erhaltene Ausbeute³⁾.



Chromatographie des Essigesterextraktes (Glucosidgemisch) an einer Polyamidsäule (Photometrische Bestimmung nach VORSATZ-BATZER¹⁰⁾; Gradientenelution mit Wasser/Methanol). Die Zacken entsprechen den Komponenten: Nichtgerbstoff (I), Trihydroxy-tetralin-glucosid (II), Dihydropiceatanol-monoglucosid (IV), Piceatannol-monoglucosid (VI), Quercetin-monoglucosid und Piceatannol (VII)

Nach dem Eluieren mit Methanol verblieb auf der Säule eine schwach braun gefärbte Verbindung, die sich mit 0.05 n Ammoniak eluieren ließ. Ausbeute 15 % des eingesetzten Glucosidgemisches.

Tab. 2. Untersuchungen der durch säulenchromatographische Trennung an der Polyamidsäule isolierten Fraktionen und deren Zuordnung zu den in Tab. 1 aufgestellten Substanzen

Fraction	Ausbeute in %	Farbreaktion nach VORSATZ-BATZER ¹⁰⁾	UV-Fluoresz. an Polyamid	papierchrom.-Auf trennung*)
I	22.0	schw. orange	—	1
II	2.5	orange	—	12
III	4.0	orange	—	11, 16
IV	8.0	rot	—	10
V	6.0	dunkelrot	blau	2, 15
VI	27.0	dunkelrot	blauviolett	2
VII	10.0	weinrot	violett	6, 14
	79.5			

*) Zuordnung zu den Substanzen der Tab. 1.

Die einzelnen Fraktionen wurden unter Vermeidung oxydatischer Einflüsse zur Trockne gebracht und papierchromatographisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß sie nicht alle einheitlich waren, sondern z. T. aus 2 oder mehr Komponenten bestanden.

In Tab. 2 sind die Ausbeuten, die Farbreaktionen nach VORSATZ-BATZER¹⁰⁾, die UV-Fluoreszenz auf der Polyamidsäule und die Zuordnung zu den Flecken, die bei papierchromatographischer Trennung des Gesamtextraktes erhalten wurden, aufgezeigt.

¹⁰⁾ Collegium (Darmstadt) 1942, 424; vgl. auch H. BATZER, Leder 2, 169 [1951].

Untersuchung der durch Chromatographie an Polyamid erhaltenen Fraktionen

Frakt. I gab keine phenolischen Reaktionen und enthielt keine Gerbstoffe, sondern im wesentlichen Kohlenhydrate.

Frakt. II fiel beim Einengen in kleinen Nadeln vom Schmp. 207° aus. Über die Konstitutionsermittlung dieser Verbindung, die sich als ein *Trihydroxytetralin-glucosid* erwies, werden wir in der nächsten Mitteilung berichten¹¹⁾.

Frakt. III zeigte papierchromatographisch 2 Flecke. Das Gemisch ergab nach enzymatischer Hydrolyse einen papierchromatographisch bisher nicht identifizierten Agluconfleck. Es ist deshalb anzunehmen, daß in III ein Aglucon und ein zu diesem gehörendes Glucosid vorliegen. Die quantitative Zuckerbestimmung des Gemisches ergab 24% Glucose.

Frakt. IV konnte beim Einengen der methanolisch-wässrigen Lösung als farblose, kristalline, allmählich leicht gelblich werdende Substanz erhalten werden. Es handelt sich um ein Glucosid mit 37% Glucose. Das nach enzymatischer Zuckerabspaltung erhaltene Aglucon schmolz bei 233° (Zers.). Das UV-spektroskopische und papierchromatographische Verhalten ist mit dem des Dihydropiceatannols¹²⁾ identisch. Der Misch-Schmelzpunkt mit Dihydropiceatannol war ohne Depression. Dem Glucosegehalt von 37% entsprechend, liegt ein *Monoglucosid des Dihydropiceatannols* vor. Die Analysenwerte des Glucosids und seines Dinitrophenylderivates stimmen damit gut überein.

Frakt. V zeigte bei der papierchromatographischen Untersuchung 2 Flecke (vgl. Tab. 2). Durch Animpfen einer konzentrierten wässr. Lösung mit Kristallen des Piceatannol-monoglucosides¹¹⁾ konnten 50% der Fraktion als farbloser, kristalliner Niederschlag erhalten werden. Dieser schmolz nach Umkristallisation aus Wasser bei 227° (Zers.). Den *R_F*-Werten nach handelt es sich um die Verbindung 2 des zweidimensionalen Papierchromatogramms (vgl. Tab. 1).

Das nach enzymatischer Spaltung daraus erhaltene Aglucon wurde als Piceatannol identifiziert. Die quantitative Zuckerbestimmung ergab 37%, was gut mit dem für ein Piceatannol-monoglucosid berechneten Wert von 37.7% übereinstimmt. Auch hier handelt es sich, wie in der XII. Mitteil.²⁾ beschrieben, um ein *Gemisch zweier isomerer Piceatannol-monoglucoside*. Nach katalytischer Hydrierung an der Stilbendoppelbindung konnten ebenfalls papierchromatographisch zwei Flecke mit den gleichen *R_F*-Werten wie dort erhalten werden.

Die nach dem Auskristallisieren des Piceatannol-monoglucosides erhaltene Mutterlauge zeigte papierchromatographisch wieder 2 Flecken, wovon jedoch der Fleck der auskristallisierten Komponente nur noch sehr schwach vertreten war. Die enzymatische Spaltung ergab, neben etwas Piceatannol, als Hauptkomponente Dihydropiceatannol. Der Zuckergehalt von 35% liegt in guter Übereinstimmung mit dem Wert für *Dihydropiceatannol-monoglucosid*.

Frakt. V ist also als ein Gemisch aus Piceatannol- und Dihydropiceatannol-monoglucosid anzusprechen, wobei letzteres nicht mit dem Glucosid der *Frakt. IV* identisch

¹¹⁾ H. ENDRES, K. MERKLE und H. BAURIEDEL, Chem. Ber. 94, 438 [1961], nachstehend.

¹²⁾ H. ENDRES, W. GRASSMANN und H. MATHEIS, Chem. Ber. 91, 141 [1958].

ist (Flecke 10 und 15 der Tab. 1). Im Bast der Fichtenrinde sind demnach zwei isomere Piceatannol-monoglucoside und zwei isomere Dihydropiceatannol-monoglucoside enthalten.

Frakt. VI (papierchromatographisch einheitlich) konnte als Gemisch der in Frakt. V bereits gefundenen Piceatannol-monoglucoside identifiziert werden.

Frakt. VII wurde durch nochmalige Trennung an einer Polyamidsäule in die Fraktionen VIIa und VIIb aufgetrennt. Die Ausbeute an Frakt. VIIa betrug 20%, die an VIIb 62%.

Beim Einengen der *Frakt. VIIa* fiel ein krist. Niederschlag aus, der als *Piceatannol* identifiziert wurde.

Frakt. VIIb enthielt neben etwas Piceatannol, als Verunreinigung, eine gelbe, im UV-Licht zitronengelb fluoreszierende Substanz, die nach präparativer Papierchromatographie rein erhalten wurde. Es handelt sich um ein Flavon-glucosid mit 37% gebundener Glucose. Nach enzymatischer Hydrolyse konnte *Quercetin* isoliert werden.

Die aus dem Glucosidgemisch des Essigesterextraktes, der etwa 33% des Gesamtgerbstoffes des Fichtenrindenbastes enthält, isolierten und identifizierten Substanzen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Insgesamt sind damit rund 80% der phenolischen Substanzen des Essigesterextraktes isoliert worden.

Tab. 3. Aus dem Essigesterextrakt des Fichtenrindenbastes isolierte phenolische Verbindungen

Substanz	Schmp.	Ausb. in % *) ca.	Bemerkungen
Piceatannol-diglucosid	228 (Zers.)		
Piceatannol-monoglucosid	227 (Zers.)	50	Isomerengemisch
Dihydropiceatannol-monoglucosid a)	233 (Zers.)	10	
Dihydropiceatannol-monoglucosid b)	—	3	Isomeres von a)
Piceatannol	215	4	
Trihydroxy-tetralin-monoglucosid ¹¹⁾	207	3	
Quercetin-monoglucosid	—	8	

*) bezogen auf den phenolischen Anteil des Essigesterextraktes.

Die einzelnen in der Tab. 3 angegebenen Ausbeuten stellen Mittelwerte mehrerer Versuche dar.

Das Piceatannol-diglucosid konnten wir in diesem und in verschiedenen anderen Ansätzen nicht nachweisen. Nach unseren bisherigen Ergebnissen ist das Diglucosid nur in den Sommermonaten Juli und August als Hauptkomponente anzutreffen. Kurz vor und nach dieser Zeit erhält man bereits ein Gemisch von Di- und Monoglucosid, und in der übrigen Zeit herrscht das Monoglucosid vor.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterial: Frisch gewonnener Fichtenbast wurde aufgearbeitet, wie von GRASSMANN und Mitarbb.³⁾ beschrieben.

Papierchromatogr. Untersuchungen: Alle Trennungen wurden in horizontaler Anordnung¹²⁾ mit den Lösungsmitteln Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5) und in Äthanol/Wasser (1:3) durchgeführt. Verwendet wurde Schleicher & Schüll-Papier 2043 b.

Die Zuckerbestimmungen wurden nach HAGEDORN-JENSEN¹³⁾ und nach der Osazonmethode von W. GRASSMANN, H. HÖRMANN und R. HAFTER¹⁴⁾ durchgeführt.

Säulenchromatographische Trennung des Glucosidgemisches: Eine Säule von 4 cm lichter Weite wurde mit Polyamid (Perlon L der Farbwerke Hoechst, Werk Bobingen) in bekannter Weise 35 cm hoch gefüllt⁷⁾.

Aufgetragen wurde 1 g Glucosidgemisch, gelöst in 1.5 ccm Wasser. Zunächst wurde mit Wasser und dann mit Wasser/Methanol-Gemischen eluiert. Mit fortschreitender Elution kam Methanol in steigender Menge zum Einsatz. Der Wechsel erfolgte kontinuierlich, die Tropfgeschwindigkeit betrug 2 ccm/Stde. Das Eluat wurde in Fraktionen zu je 5 ccm aufgefangen, von jedem dritten Glas wurden 0.5 ccm nach VORSATZ-BATZER¹⁰⁾ im Eppendorf-Photometer getestet (405 m μ , Schichtdicke 1 cm).

An Hand des Auslaufchromatogramms (Abbild.) wurden die einzelnen Fraktionen zusammengefaßt und i. Vak. bei 40–50° zur Trockne gebracht. Während der Destillation wurde CO₂ durch den Kolben geleitet.

Untersuchung der einzelnen Fraktionen

Frakt. I wurde als farblose, amorphe voluminöse Substanz, Ausb. 220 mg (22% des Glucosidgemischs) erhalten. Gut löslich in Wasser, weniger gut in Methanol und Äthanol, schwer löslich in Aceton und Essigester. Weder mit Eisen(III)-Salz noch mit diaziertem Benzidin konnte eine Farbreaktion erhalten werden. Die Substanz zeigte auch keine gelatinefällenden Eigenschaften. Die Zuckerbestimmung nach HAGEDORN-JENSEN¹³⁾ ergab 69% freien Zucker, der sich papierchromatographisch als Glucose erwies.

Frakt. II fiel nach dem Einengen als gelbliche, glasig amorphe Substanz an. Ausb. 25 mg (2.5% des Ausgangsmaterials). Farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 207°¹¹⁾.

Frakt. III: Nach dem Einengen wurden 40 mg einer glasigen, gelben Substanz erhalten, die sich papierchromatographisch (Butanol/Eisessig/Wasser) in 2 Komponenten mit den R_f-Werten 0.94 und 0.64 aufteilen ließ. Eine nochmalige Trennung an der Polyamidsäule hatte keinen Erfolg. Die enzymatische Zuckerbestimmung ergab 24% Zucker (Glucose). Die papierchromatographische Untersuchung der isolierten Aglucone ergab nur einen Fleck mit dem R_f-Wert 0.94.

Frakt. IV: Nach dem Einengen wurden 80 mg einer farblosen, amorphen Substanz, die in wenig Methanol gelöst wurde, erhalten. Man verdünnte mit 2 Vol.-Tln. Wasser und engte im Vakuumexsikkator langsam ein. Es schieden sich kleine, farblose Nadeln ab. Auch durch Lösen in heißem Eisessig und Einengen i. Vak. konnte die Verbindung kristallin erhalten werden. Schmp. 237° (Zers.). Die Analysenwerte sprechen für ein *Monoglucosid des Dihydropiceatannols*.

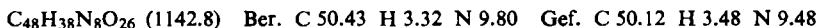
C₂₄H₃₀O₁₀ (478.4) Ber. C 60.25 H 6.27 Glucose 37.6 Gef. C 60.52 H 6.00 Glusose 37.1

¹²⁾ R. STROBEL, Dissertat. Univ. München 1958.

¹³⁾ Biochem. Z. 135, 46 [1923]; 137, 92 [1923].

¹⁴⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 307, 87 [1957].

Tetrakis-dinitrophenyl-dihydropiceatannol-monoglucosid: 20 mg des Glucosides wurden in 10 ccm Methanol gelöst und mit 100 ccm 1-proz. äthanolischer Dinitrofluorbenzol-Lösung und 30 ccm gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, worauf ein gelber Niederschlag entstand. Der Ansatz wurde 3 Stdn. unter häufigem Umschütteln stehengelassen. Danach wurde das Hydrogencarbonat mit 10-proz. Essigsäure zerstört, der Niederschlag abgesaugt, mit 30 ccm Wasser und 5 mal mit 10 ccm Äthanol gewaschen. Es wurde ein braunes Pulver erhalten, das über P_2O_5 getrocknet wurde. Ausbeute 47 mg (75 % d. Th.).



Frakt. V: Nach dem Einengen wurden 60 mg einer glasig amorphen Substanz erhalten. Nach Lösen in 1 ccm heißem Wasser und Animpfen mit Piceatannolmonoglucosid schied sich bei langsamem Einengen eine farblose, kristalline Substanz ab, die, abzentrifugiert, mit 2 ccm kaltem Wasser verrührt und nochmals zentrifugiert wurde (4500 U./Min.). Der Zuckergehalt von 37%, das papierchromatographische und UV-spektroskopische Verhalten entsprechen dem aus dem Äthanoletextrakt²⁾ isolierten Piceatannol-monoglucosid, ebenso der Schmelzpunkt (227°, Zers.). Nach Zuckerabspaltung konnte *Piceatannol* isoliert werden.

Die nach der Auskristallisation erhaltene Mutterlauge ergab nach enzymatischer Zuckerabspaltung 35% Zucker, und das isolierte Aglucon erwies sich als Dihydropiceatannol, welches mit einer geringen Menge Piceatannol verunreinigt war.

Die *katalyt. Hydrierung* des Piceatannol-monoglucosids wurde wie beschrieben durchgeführt²⁾. Die papierchromatographische Untersuchung ergab 2 nicht fluoreszierende Komponenten, wovon die eine mit dem aus Frakt. IV isolierten *Dihydropiceatannol-monoglucosid* identisch war.

Frakt. VI wurde in einer Ausbeute von 270 mg (27%) erhalten. Durch Animpfen mit Kristallen des Piceatannol-monoglucosids, wie bei Frakt. V beschrieben, konnte eine krist. Substanz erhalten werden, die sich als *Piceatannol-monoglucosid* erwies.

Von der **Frakt. VII**, die mit 10% Ausbeute gewonnen wurde, wurden 70 mg in 1 ccm Methanol gelöst und auf eine Polyamidsäule (Füllhöhe 30 cm, Durchmesser 1 cm, 25 g Polyamidpulver) aufgebracht. Es wurde mit Methanol/Wasser eluiert und das Eluat in 2.5-ccm-Fraktionen gesammelt.

Frakt. VIIa fiel beim Eindampfen als farblose, kristalline Substanz aus. Ausb. 20% der eingesetzten Fraktion VII. Schmp. 214–216° (aus Wasser), der Misch-Schmelzpunkt mit *Piceatannol* war ohne Depression.

Aus dem eingedampften, gelben Filtrat wurden 62% der Frakt. VII in amorpher Form erhalten. Papierchromatographisch zeigte sich, daß die Abtrennung von Piceatannol nicht quantitativ erfolgt war. Die unreine Fraktion VII wurde deshalb strichförmig auf Papier aufgetragen und chromatographiert. Die im UV-Licht gelb fluoreszierende Zone wurde ausgeschnitten und mit Methanol eluiert. Zur Zuckerbestimmung wurden 3 mg der papierchromatographisch gereinigten Substanz enzymatisch und in einem zweiten Versuch mit Salzsäure hydrolysiert. Es wurden 37.8 und 37% Zucker, die als *Glucose* identifiziert werden konnten, gefunden. Als Aglucon konnte *Quercetin* isoliert werden.