

Gerold Aurnhammer, Hildebert Wagner, Ludwig Hörhammer und  
Lorand Farkas

## Über die Identität der Flavanonrhamnoglucoside Sarotanosid und Isosarotanosid

### Synthese von $(\pm)$ -Pinocembrin-7- $\beta$ -neohesperidosid

Aus dem Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München und der Forschungsgruppe für Alkaloidchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

(Eingegangen am 15. Juli 1970)

Die aus *Cytisus commutatus* (Willk.) Brig. und *Cytisus purgans* Benth. et Hook. von verschiedenen Autoren isolierten Rhamnoglucoside des  $(-)$ -5,7-Dihydroxy-flavanons (Pinocembrins), Sarotanosid und Isosarotanosid, sind miteinander identisch. Ein Vergleich von drei Glykosiden aus den genannten *Cytisus*-Arten mit synthetisch dargestelltem 5,7-Dihydroxy-flavanon-7- $\beta$ -rutinosid und -7- $\beta$ -neohesperidosid ergab, daß den natürlichen Glykosiden die Struktur Pinocembrin-7- $\beta$ -neohesperidosid (**1a**) zukommt.

#### On the Identity of the Flavanone Rhamnoglucosides Sarotanoside and Isosarotanoside Synthesis of $(\pm)$ -Pinocembrin-7- $\beta$ -neohesperidoside

The rhamnoglucosides of  $(-)$ -5,7-dihydroxyflavanone (pinocembrin), sarotanoside and isosarotanoside, isolated by different workers from *Cytisus commutatus* (Willk.) Brig. and *Cytisus purgans* Benth. et Hook., are identical. Comparison of the naturally occurring glycosides with synthetically prepared 5,7-dihydroxyflavanone-7- $\beta$ -rutinoside and 5,7-dihydroxyflavanone-7- $\beta$ -neohesperidoside showed, that the above glycosides have the structure pinocembrin-7- $\beta$ -neohesperidoside (**1a**).

In der Reihe der Flavanonrhamnoglucoside wurden in den letzten Jahren die Strukturen der in Citrusfrüchten vorkommenden Rutinoside und Neohesperidoside des Naringenins (**2**), Isosakuranetins (**3**), Eriodictyols (**4**) und Hesperetins (**5**) durch Synthese bewiesen<sup>1-9)</sup>.

1) S. Kamiya, S. Esaki und M. Hama, Agric. biol. Chem. [Tokyo] **31**, 402 (1967).

2) H. Wagner, G. Aurnhammer, L. Hörhammer und L. Farkas, Chem. Ber. **102**, 2089 (1969).

3) H. Wagner, G. Aurnhammer, L. Hörhammer, L. Farkas und M. Nogradi, Chem. Ber. **102**, 785 (1969).

4) H. Wagner, L. Hörhammer, G. Aurnhammer und L. Farkas, Chem. Ber. **101**, 445 (1968).

5) J. Chopin und G. Dellamonica, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **262**, 1012 (1966).

6) N. Tarusova und N. Preobrazhenskii, Fenol'nye Soedin. Ikh. Biol. Funkts. Mater. Vses. Simp., 1 st. 1966, 36, C. A. **71**, 50441 f (1969).

7) G. Zemplen und R. Bogner, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 773 (1943).

8) G. Aurnhammer, H. Wagner, L. Hörhammer und L. Farkas, Chem. Ber., in Vorbereitung.

9) G. Aurnhammer, H. Wagner, L. Hörhammer und L. Farkas, Chem. Ber. **103**, 1578 (1970).

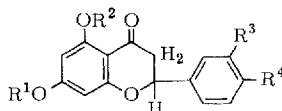
Unbekannt war bisher die Struktur dreier aus *Cytisus*-Arten isolierter Rhamnoglucoside des Pinocembrins (5,7-Dihydroxy-flavanons) (1) geblieben, das selbst frei in zahlreichen Arten der Gattung *Pinus*<sup>10)</sup>, in zwei *Prunus*-Arten<sup>10)</sup> und in *Populus nigra*<sup>11)</sup> vorkommt.

*Ribas* und *Mitarbb.*<sup>12)</sup> fanden in den Blättern von *Cytisus* (*Sarothamnus*) *commutatus* (Willk.) *Brig. variatio merinoi* ein Pinocembrin-7-rhamnoglucosid, das sie Sarotanosid nannten.

Da es den Autoren durch milde Hydrolyse nicht gelungen war, ein intaktes Disaccharid zu erhalten<sup>13)</sup>, vermuteten sie, daß dem Disaccharid keine Rutinose-Struktur zukommt.

Ein weiteres Pinocembrinrhamnoglucosid wurde von *Carreras-Matas*<sup>14)</sup> aus *Cytisus commutatus* (Willk.) isoliert. Die von dem vorigen Glykosid abweichenden physikalischen Eigenschaften sprachen für das Vorliegen eines Isomeren des Sarotanosids. Wir bezeichnen dieses Glykosid im folgenden als Glykosid *Carreras*.

*Plouvier*<sup>15)</sup> isolierte ein drittes Pinocembrin-7-rhamnoglucosid aus den Blättern von *Cytisus purgans* Benth. et Hook. und gab ihm den Namen Isosarotanosid. Eine Identität mit dem Glykosid *Carreras* wurde von *Plouvier* für sehr wahrscheinlich gehalten. Sarotanosid und Isosarotanosid liefern nach saurer Hydrolyse optisch aktives Pinocembrin ((-)-5,7-Dihydroxy-flavanon) mit  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-57^\circ$ <sup>12)</sup> (Methanol) bzw.  $[\alpha]_D$ :  $-53^\circ$ <sup>15)</sup> (Methanol).



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
1	H	H	H	H
1a	β-Neohesperidosyl	H	H	H
b	Hexa- <i>O</i> -acetyl-β-neo-hesperidosyl	CH <sub>3</sub> CO	H	H
c	β-Rutinosyl	H	H	H
d	Hexa- <i>O</i> -acetyl-β-rutinosyl	CH <sub>3</sub> CO	H	H
2	H	H	H	OH
3	H	H	H	OCH <sub>3</sub>
4	H	H	OH	OH
5	H	H	OH	OCH <sub>3</sub>

<sup>10)</sup> *H. Erdtman*, Svensk. kem. Tidskr. **56**, 26, 95 (1944), C. A. **40**, 1310 (1946); *G. Lindstedt*, Acta chem. scand. **3**, 755, 759, 763, 767, 770, 1375, 1381 (1949).

<sup>11)</sup> *K. Egger* und *M. Tissot*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., Ser. **D** **267**, 1329 (1968).

<sup>12)</sup> *J. Ribas*, *D. Lozano*, *F. Refojo* und *S. Pereira*, An. Real. Soc. espan. Fisica. Quim. Sev. **B** **52**, 271 (1956), C. A. **51**, 386 c (1957).

<sup>13)</sup> *G. Zemplen* und *A. Gerecs*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71 B**, 2520 (1938).

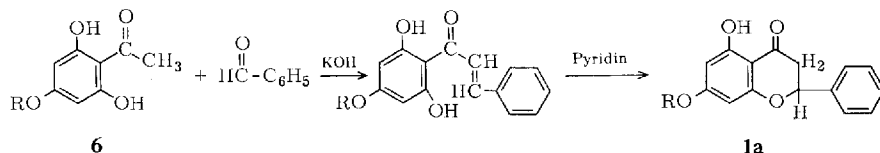
<sup>14)</sup> *L. Carreras-Matas*, Farmacognosia [Madrid] **19**, 1, (1959), C. A. **54**, 2502 (1960).

<sup>15)</sup> *V. Plouvier*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **265**, 2120 (1967).

Da bei den bis heute bekannten natürlich vorkommenden Rhamnoglucosiden der Flavanonreihe der Zuckeranteil stets als Rutinose oder Neohesperidose vorliegt<sup>16,17)</sup>, vermuteten wir auf Grund der Literaturangaben, daß Sarotanosid das 7-Neohesperidosid und Isosarotanosid das 7-Rutinosid des Pinocembrins darstellen.

Zum Strukturbeweis synthetisierten wir die beiden isomeren Glykoside.

Zur Synthese des 5,7-Dihydroxy-flavanon-7- $\beta$ -neohesperidosids gingen wir von dem synthetisch<sup>1,3)</sup> leicht zugänglichen Phloracetophenon-4- $\beta$ -neohesperidosid (**6**) aus.



R = 2-O- $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl (=  $\beta$ -Neohesperidosyl)

Die Kondensation von Benzaldehyd mit einer Suspension von **6** in 15proz. absoluter, aldehydfreier äthanolischer Kaliumhydroxidlösung gelang unter Stickstoff und abweichend von den üblichen Reaktionsbedingungen nach mehrtägigem Schütteln des Reaktionsansatzes. Durch Cyclisierung des entstandenen Chalkonglykosids in wäßrigem Pyridin erhielten wir 5,7-Dihydroxy-flavanon-7- $\beta$ -neohesperidosid (**1a**) in 50proz. Ausbeute. Saure Hydrolyse lieferte ein optisch inaktives Aglykon.

Über die gleiche Kondensation von **6** mit Benzaldehyd haben früher auch *Horowitz* (unveröffentlicht)<sup>18)</sup>, *Chopin* und Mitarb.<sup>5)</sup> sowie *Kamiya* und Mitarbb.<sup>1)</sup> berichtet. *Horowitz* erwähnte nur, daß ihm auf diesem Wege die Synthese von bitter schmeckendem **1a** gelungen sei, ohne nähere Versuchsdaten anzugeben. Die französischen Autoren<sup>5)</sup> geben für ein 5,7-Dihydroxy-flavanon-7-neohesperidosid, das sie aus einem durch Alkalispaltung von Flavanonneohesperidosiden gewonnenen **6** hergestellt hatten, folgende Daten an: Schmp. 238–239°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –111.5° (Pyridin). Ausb. 22%.

Der von uns für das synth. Glykosid ermittelte Schmp. liegt demgegenüber bei 277–279°; auch der opt. Drehwert weicht etwas ab:  $[\alpha]_D^{20}$ : –104° (Pyridin). Ausb. 50%.

Zum Unterschied von *Horowitz* und *Chopin* verwendeten *Kamiya* und Mitarbb.<sup>1)</sup> erstmals synthetisch dargestelltes **6**. Sie berichten, daß der Versuch, **6** mit Benzaldehyd zu kondensieren, erfolglos geblieben war.

Zur Darstellung des 5,7-Dihydroxy-flavanon-7- $\beta$ -rutinosids (**1c**) gingen wir von *racem.* 5,7-Dihydroxy-flavanon (**1**) aus, hergestellt in 20proz. Ausbeute nach einer modifizierten Methode<sup>19)</sup> von *Shinoda* und *Sato*<sup>20)</sup> aus Zimtsäurechlorid und Phloro-

<sup>16)</sup> J. B. Harborne, Comp. Biochemistry of the Flavonoids, Academic Press, London und New York 1967.

<sup>17)</sup> H. Wagner, G. Aurnhammer, L. Hörhammer und L. Farkas, Chem. Ber. **102**, 3605 (1969).

<sup>18)</sup> R. M. Horowitz in Biochemistry of Phenolic Compounds, edited by J. B. Harborne, Academic Press, London und New York 1964, S. 555: "Horowitz and Gentili, unpublished".

<sup>19)</sup> G. Aurnhammer, Dissertation, Univ. München 1968.

<sup>20)</sup> S. Shinoda und S. Sato, J. pharmac. Soc. Japan Yakugakuzasshi **48**, 109 (1928), C. 1928, II, 1885; K. W. Rosenmund und M. Rosenmund, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2608 (1928).

glucin. Wir kuppelten **1** mit  $\alpha$ -Acetobromrutosin in Chinolin und mit Silbercarbonat als Katalysator zum entsprechenden Flavanonglykosid-hexaacetat. Nach Verseifung ließ sich das gewünschte Glykosid **1c** in 27proz. Ausbeute gewinnen. Der für **1c** mit 239–242° ermittelte Schmelzpunkt lag deutlich niedriger als der des synthetischen Neohesperidosids **1a**. Wir verglichen daraufhin die synthetisierten Glykoside **1a** und **1c** chromatographisch und spektroskopisch mit dem uns von Prof. Ribas zur Verfügung gestellten natürlichen, von uns nochmals gereinigten Sarotanosid, sowie mit dem ebenfalls erneut gereinigten Glykosid *Carreras* und mit dem von Plouvier aus *Cytisus purgans* Benth. et Hook. isolierten Isosarotanosid. Außerdem stellten wir aus den überlassenen Test-Glykosiden zum Vergleich die Heptaacetate dar.

Die Chromatographie der Glykoside auf Polyamid-Platten in Nitromethan/Methanol (65 : 30)<sup>19)</sup>, die IR-Spektren der Glykoside und die NMR-Spektren der Acetate ergaben zweifelsfrei, daß das aus *Cytisus commutatus* (Willk.) Brig. *variatio merinoi* von Ribas und Mitarbb.<sup>12)</sup> isolierte Sarotanosid das Pinocembrin-7- $\beta$ -neohesperidosid (**1a**) ist. Dasselbe gilt für das Glykosid *Carreras*<sup>14)</sup> aus *Cytisus commutatus* (Willk.) und das von Plouvier<sup>15)</sup> als Isosarotanosid bezeichnete Glykosid aus *Cytisus purgans*. Der Mischschmelzpunkt des gereinigten natürlichen und des synthetischen **1a** ergab keine nennenswerte Depression. Stark abweichend war nur der von Ribas und Mitarbb.<sup>12)</sup> für das natürliche Sarotanosid angegebene optische Drehwert ( $[\alpha]_D^{25}$ :  $-11.76^\circ$ ,  $c = 14.3$  in Pyridin) von denen des *Carreras*-Glykosids, des Isosarotanosids und des synthetischen **1a**, die alle Werte um  $[\alpha]_D$ :  $-100^\circ$  bis  $-110^\circ$  (Pyridin) aufwiesen\*) (siehe exper. Teil).

Wir überprüften daher die optische Drehung des Sarotanosid-Test-Glykosids von Prof. Ribas und fanden entgegen der Literaturangabe einen Wert von  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-110.5^\circ$ , der damit nur wenig von dem des synth. **1a** abwich.

Da natürliches Sarotanosid ein optisch aktives Aglykon (Pinocembrin,  $[\alpha]_D$ :  $-53^\circ$ ) besitzt, war zu erwarten, daß sich die ORD-Kurven von natürlichem und synthetischem **1a** unterscheiden. Glykoside von linksdrehenden, optisch aktiven Flavanonen — ebenso wie die (–)-Aglykone selbst — zeigen zwischen 250 und 350 m $\mu$  je einen positiven und einen negativen Cotton-Effekt<sup>21)</sup>.

Eine ORD-Messung ergab für natürliches **1a** einen negativen Cotton-Effekt  $\pi \rightarrow \pi^*$  bei 285 m $\mu$  und einen positiven Cotton-Effekt  $n \rightarrow \pi^*$  bei 332 m $\mu$ . Dies ist in Analogie<sup>21)</sup> zu Flavanonglykosiden bekannter Konfiguration wie z. B. Neohesperidin<sup>22)</sup> oder Helychrysin A ((–)-Naringenin-5- $\beta$ -D-glucopyranosid)<sup>23)</sup>. Dagegen weisen (+)-Flavanone — denen 2(R)-Konfiguration zukommt — einen positiven Cotton-Effekt  $\pi \rightarrow \pi^*$  und einen negativen Cotton-Effekt  $n \rightarrow \pi^*$  auf<sup>21)</sup>.

\*) Anm. b. d. Korr. (29. 9. 70): Nach Abschluß dieser Arbeit wurde von J. P. Kutney, W. C. Warnock und B. Gilbert, *Phytochemistry* 9, (8), 1877 (1970), über die Isolierung von Pinocembrin-7- $\beta$ -neohesperidosid aus Früchten von *Spartosperma vernicosum* berichtet. Der Schmp. 277–280° sowie die optische Drehung,  $[\alpha]_D$ :  $-110^\circ$  ( $c = 0.41$  in Pyridin), stimmen sehr gut mit den von uns gefundenen Werten für Sarotanosid und Glykosid *Carreras* überein. Die Autoren geben keine Hinweise, ob dem Aglykon optische Aktivität zukommt.

21) W. Gaffield und A. C. Waiss jr., *Chem. Commun.* 1968, 29.

22) E. Hardegger und H. Braunschweiger, *Helv. chim. Acta* 44, 1413 (1961).

23) R. Hänsel und D. Heise, *Arch. Pharmaz.* 292, 398 (1959).

Das Dichrogramm von synthetischem **1a** zeigt — im Unterschied zu Sarotanosid einen schwach negativen CD bei 325 m $\mu$ . Ein ähnlicher Cotton-Effekt wurde auch für synthetisches Naringin beobachtet<sup>21)</sup>.

Sarotanosid besitzt demnach ein optisch aktives Aglykon der 2(*S*)-Konfiguration<sup>21)</sup> und ist (–)-5,7-Dihydroxy-flavanon-7- $\beta$ -[2-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid]. Der Name Isosarotanosid ist aus der Literatur zu streichen. Das dargestellte isomere Rutinosid **1c** wurde bisher in der Natur noch nicht aufgefunden.

Wir danken den Professoren *L. Carreras*, Madrid, *V. Plouvier*, Paris, und *J. Ribas*, Santiago de Compostela, sehr herzlich für die bereitwillige Überlassung von natürlichen Glykosiden.

Herrn Prof. *S. Snatzke*, Bonn, danken wir für die Aufnahme der ORD-Spektren von Sarotanosid und synthet. 5,7-Dihydroxy-flavanon-7- $\beta$ -neohesperidosid.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Sachbeihilfen.

### Beschreibung der Versuche<sup>24)</sup>

*Synthet. 5,7-Dihydroxy-flavanon-7- $\beta$ -[2-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid]*, ( $\pm$ )-Pinocembrin-7- $\beta$ -neohesperidosid (**1a**): Zu 3.9 g Phloracetophenon-4- $\beta$ -neohesperidosid in 40 ccm absol. Äthanol gab man unter Eiskühlung 60 ccm 25proz. absol. äthanolische Kalilauge, wobei die Lösung gallertig erstarrte. Unter Stickstoff wurde 1 g frisch dest. Benzaldehyd eingetropft. Nach 110 Stdn. Schütteln bei Raumtemp. wurde unter Kühlung mit Wasser auf 500 ccm verdünnt und die dabei entstehende klare Lösung mit eiskalter 3 *n* HCl auf pH 4 gebracht. Nach Zugabe von 50 ccm Pyridin wurde das Gefäß auf einem Dampfbad etwa 8 Stdn. stehengelassen. Nach Abkühlen wurde das ausgefallene **1a** abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose, büschelige, lange Nadeln vom Schmp. 263–266°, Ausb. 2.31 g (50%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 277–279°. Misch-Schmp. mit natürlicher Verbindung: 275–278°.  $[\alpha]_D^{25}$ : –104° (*c* = 0.56 in Pyridin).

*Schmelzpunkte der natürlichen Vergleichssubstanzen:*

*Sarotanosid Ribas*<sup>12)</sup>: Schmp. 263–264°. Nach Reinigung (s. unten) fanden wir 277–279°.

*Glykosid Carreras*<sup>14)</sup>: Schmp. 264–265°. Wir ermittelten 276–278°.

*Isosarotanosid*<sup>15)</sup>: Schmp. 270°.

Halbsynthet. **1a** von *Chopin* und Mitarb.<sup>5)</sup>: Schmp. 238–239°.

*Synth. 1a*: C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub> (564.3) Ber. C 57.44 H 5.71 Gef. C 57.40 H 5.76

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 284.5 m $\mu$  (4.12); Schulter 325–330 (3.40) (Lit.<sup>5)</sup>: 286, 328 (Infl.) m $\mu$ ).

*Optische Drehwerte der Vergleichssubstanzen: Sarotanosid Ribas*<sup>12)</sup>:  $[\alpha]_D^{25}$ : –11.76° (*c* = 14.3 in Pyridin). Nach Reinigung fanden wir  $[\alpha]_D^{25}$ : –110.5° (*c* = 0.84 in Pyridin).

*Glykosid Carreras*<sup>14)</sup>:  $[\alpha]_D^{25}$ : –99° (*c* = 1.4 in Pyridin). Wir ermittelten nach Reinigung  $[\alpha]_D^{25}$ : –111.2° (*c* = 0.34 in Pyridin).

*Isosarotanosid*<sup>15)</sup>:  $[\alpha]_D^{25}$ : –100° (*c* = 0.5 in Pyridin).

Halbsynthet. **1a** von *Chopin* u. Mitarb.<sup>5)</sup>:  $[\alpha]_D^{25}$ : –111.5° (in Pyridin).

Polyamid-DC mit Nitromethan/Methanol (65 : 30): Sarotanosid, Isosarotanosid, synth. ( $\pm$ )-Pinocembrin-7- $\beta$ -neohesperidosid *R<sub>F</sub>* = 0.71; ( $\pm$ )-Pinocembrin-7- $\beta$ -rutinosid *R<sub>F</sub>* = 0.75.

<sup>24)</sup> Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 aufgenommen.

Dichrogramm in Äthanol (aufgenommen von Prof. Dr. G. Snatzke, Universität Bonn): Sarotanosid, gereinigt, *Ribas*: 332 (+0.21), 285 (−2.54), 235 (−0.47), 219 m $\mu$  (+2.4). Synthet. **1a**: 325 (−0.25), 284 (−1.45), 233 (−0.65), 212 m $\mu$  (+0.7).

Synthet. 5.7-Dihydroxy-flavanon-7- $\beta$ -[2-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid]-heptaacetat, 5-O-Acetyl-pinocembrin-7- $\beta$ -[hexa-O-acetyl-neohesperidosid] (**1b**): 2.1 g **1a** wurden mit 20 ccm Pyridin und 20 ccm Acetanhydrid über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung erhielten wir 2.95 g amorphes **1b** (92.4%) vom Schmp. 113–117°. Aus absol. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 122–124°;  $[\alpha]_D^{25}$ : −38.7° ( $c$  = 1.44 in Chloroform). Die FeCl<sub>3</sub>-Reaktion war negativ.

*Vergleichssubstanzen:*

Sarotanosid-heptaacetat<sup>12)</sup>: Schmp. 106–108°. Wir ermittelten: 112–117° (amorph).

Glykosidacetat *Carreras*<sup>14)</sup>: Schmp. 82–84°. Wir ermittelten 109–113° (amorph).

Synthet. **1b**: C<sub>41</sub>H<sub>46</sub>O<sub>20</sub> (858.8) Ber. C 57.31 H 5.43 7 CH<sub>3</sub>CO 35.0

Gef. C 57.40 H 5.44 CH<sub>3</sub>CO 34.9

NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. TMS):  $\delta$  1.9–2.15 (18 Acetyl-Protonen); Aglykon: CH<sub>3</sub>CO 2.37 (s); 3-H 2.78–3.10 (2 H); 2-H 5.30–5.65 (q, 1 H); 6-H 6.40 (d,  $J$  = 2.5 Hz); 8-H 6.60 (d,  $J$  = 2 Hz); 2'-6'-H 7.48 (s, 5 H); Rhamnoglucosyl: Rhamnose-CH<sub>3</sub> 1.22 (d,  $J$  = 6 Hz); 2-, 5-, 6-, 6-H (Glucose) und 5-H (Rhamnose) 3.8–4.25 (5 H); 1-, 3-, 4-H (Glucose) und 1-, 2-, 3-, 4-H (Rhamnose) 4.98–5.4 (7 H).

Kieselgel-DC (Merck), Äther/Toluol (5:2): Sarotanosid-heptaacetat, Isosarotanosid-heptaacetat, synth. ( $\pm$ )-Pinocembrin-7-neohesperidosid-heptaacetat  $R_F$  = 0.36, ( $\pm$ )-Pinocembrin-7-rutinosid-heptaacetat  $R_F$  = 0.32.

*Reinigung der natürlichen Glykoside aus Cytisus commutatus*: Die uns zur Verfügung stehenden authentischen Glykoside Sarotanosid und „Glykosid *Carreras*“ (jeweils etwa 20 mg) wurden mit Acetanhydrid/Pyridin in ihre Acetate übergeführt, diese in Eiswasser ausgefällt, in Aceton aufgenommen, die Lösung filtriert und die Verbindungen zur NMR-Spektroskopie mit Wasser erneut ausgefällt. In methanolischer Lösung wurde mit Natriummethylat verseift, mit Essigsäure neutralisiert, mit Kohle geklärt und aus Äthanol (95proz.) kristallisiert.

Synthet. 5.7-Dihydroxy-flavanon-7- $\beta$ -[6-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid], ( $\pm$ )-Pinocembrin-7- $\beta$ -rutinosid (**1c**): Zu 0.79 g synth. 5.7-Dihydroxy-flavanon<sup>19,20)</sup> in 13 ccm Chinolin wurden 1.0 g Silbercarbonat, 1.5 g Drierite und 2.5 g  $\alpha$ -Acetobromrutinose gegeben. Nach 3stdg. Schütteln bei Raumtemp. wurde mit 20 ccm Chloroform verdünnt, von Silber-salzen abzentrifugiert, die Lösung i. Vak. eingeeengt und der ölige Rückstand nach Auflösen in 30 ccm Methanol mit 30 ccm 0.5proz. Natriummethylat-Lösung im Eisbad verseift. Nach Neutralisation mit Eisessig wurde mit Wasser bis zu einer Methanolkonzentration von 70% verdünnt. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Petroläther wurden Chinolin und nicht umgesetztes Aglykon entfernt. Nach Einengen der Unterphase i. Vak. zur Entfernung des Methanols und Verdünnen mit Wasser wurde einmal mit 50 ccm Äther sowie 12mal mit je 50 ccm Äthylacetat ausgeschüttelt. Die Äthylacetatfraktionen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingeeengt und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Aus wäbrigem Methanol kristallisierte nach einigen Tagen reines **1c** in farblosen, rhomboedrischen Stücken, Ausb. 0.46 g (26.5%), Schmp. 239–242°. Im Unterschied zu **1a** nicht in Nadeln vorliegend, ferner sehr schwer löslich in Äthanol. **1c** erstarrt in methanolischer Lösung nach Zusatz von Äthanol gallertig.  $[\alpha]_D^{25}$ : −97.6° ( $c$  = 1.0 in Pyridin).

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub> (564.3) Ber. C 57.44 H 5.71 Gef. C 57.42 H 5.71

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 284 m $\mu$  (4.26); Schulter 325–330 (3.58).

*Synthet.* 5,7-Dihydroxy-flavanon-7- $\beta$ -[6-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-D-glucopyranosid]-heptaacetat, 5-O-Acetyl-pinocembrin-7- $\beta$ -[hexa-O-acetyl-rutinosid] (**1d**): 0.46 g **1c** wurden mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm Acetanhydrid über Nacht bei Raumtemp. acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielten wir 0.665 g **1d** (95%), Schmp. 112–114° (amorph, aus Aceton/Wasser). Die FeCl<sub>3</sub>-Reaktion war negativ.  $[\alpha]_D^{25}$ : –35.2° ( $c = 1.95$  in Chloroform).

C<sub>41</sub>H<sub>46</sub>O<sub>20</sub> (858.8) Ber. C 57.31 H 5.43 7 CH<sub>3</sub>CO 35.0 Gef. C 57.58 H 5.35 CH<sub>3</sub>CO 34.8

NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. TMS):  $\delta$  1.9–2.15 (18 Acetylprotonen); Aglykon: CH<sub>3</sub>CO 2.40 (s); 3-H 2.78–3.10 (2 H); 2-H 5.32–5.70 (q, 1 H); 6-H 6.40 (d,  $J = 2.5$  Hz); 8-H 6.59 (d,  $J = 2$  Hz); 2'–6'-H 7.48 (s, 5 H). — Rhamnoglucosyl: Rhamnose-CH<sub>3</sub> 1.22 (d,  $J = 6$  Hz); Glucose-5-H, -6-H und Rhamnose-6-H 3.65–4.0 (4 H); Glucose-1-H bis -4-H und Rhamnose-2-H bis -4-H 5.05–5.3 (7 H); Rhamnose-1-H 4.72 (d,  $J = 1$  Hz).

[245/70]