

Pflanzenabwehrstoffe XXIX [1]

Isolierung, Charakterisierung und Synthese von Turgorinen aus *Gleditsia triacanthos* L.

Plant Defense Substances XXIX [1]

Isolation, Characterization and Synthesis of Turgorines from *Gleditsia triacanthos* L.

Hermann Schildknecht, Ralf Muley, Gerhard M. Kresbach, Peter Kunzelmann und Dietlinde Krauß

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Z. Naturforsch. **41c**, 547–554 (1986); received January 20, 1986

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Hans-Herloff Inhoffen zum 80. Geburtstag gewidmet

Phytohormones, Turgorines, Periodic Leaf Movement Factors (PLMF), Leguminosae

Gleditsia triacanthos L. (honey locust), a plant of the widespread family Leguminosae, shows strong nyctinastic behaviour. Guided by the bioassay, a number of turgor influencing substances – PLMF 1, PLMF 3, PLMF 4, PLMF 5 and PLMF 6 – could be isolated and characterized from aqueous extracts of this plant. Structure and biological relevance of this phenolic-acid-glycoside-sulfates are confirmed by synthesis. The multitude and the graduated biological activity of that factors suggests a biological way of irritation, who is after all responsible for the nyctinasty of *G. triacanthos*.

Einleitung

Zu den wenigen makroskopisch beobachtbaren, schnellen und reversiblen Bewegungen höherer Pflanzen gehört die Nyctinastie. Dieses Phänomen zeigt sich besonders bei Pflanzen der Familie Leguminosae und äußert sich in einem circadianen Öffnen und Schließen der Fiederblättchen (Abb. 1). Diesem Vorgang sehr ähnlich ist die Chemonastie, die Reaktion auf Substanzen; deutlich sichtbar bei der subtropischen „Sinnpflanze“ *Mimosa pudica* L.

Seit Ricca [2] 1916 in einem – allerdings nie nachvollziehbaren – Versuch an dieser Pflanze vermutete,

daß die Blattbewegung durch endogen vorhandene Substanzen hervorgerufen oder zumindest ein dafür notwendiger Reiz chemisch weitergeleitet wurde, suchte man nach der stofflichen Basis für dieses Phänomen. Erst Fitting [3] entwickelte einen Biotest, mit dem er nachweisen konnte, daß chemische Substanzen für die chemonastische, wahrscheinlich auch für die nyctinastische, Bewegung verantwortlich waren.

Erst die neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Chromatographie und Instrumentellen Analytik



Abb. 1. *Gleditsia triacanthos* am Tag (links) und in der Nacht (rechts).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schildknecht.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0341–0382/86/0500–0547 \$ 01.30/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

machten es möglich, die geringen Mengen an Substanzen rein zu isolieren und zu charakterisieren. Fand man anfangs nur Aminosäuren, die – in bestimmten Mengenverhältnissen – einen unspezifischen Reiz auslösten, so isolierte man 1981 den ersten wirklich aktiven Blattbewegungsfaktor (Periodic Leaf Movement Factor) PLMF 1 (4-O-(6-O-Sulfo- β -D-glucopyranosyl)-gallussäure) [4, 5] aus *Acacia karroo*. Wenig später wies man diesen Stoff auch in Extrakten der *Mimosa pudica* L., der *Gleditsia triacanthos* und weiterer Leguminosae und Oxalidaceae nach. Die Isolierung von PLMF 2 (4-O-(3,6-Di-O-sulfo- β -D-glucopyranosyl)-gallussäure) aus *A. karroo* und PLMF 3 (4-O-(6-O-Sulfo- β -D-glucopyranosyl)-protocatechusäure) aus *Acacia dealbata* [6], *Samanea saman* [6], *Oxalis stricta* [7] und *G. triacanthos* brachten erste Hinweise auf das Vorliegen einer biochemischen Reizkette.

Isolierung

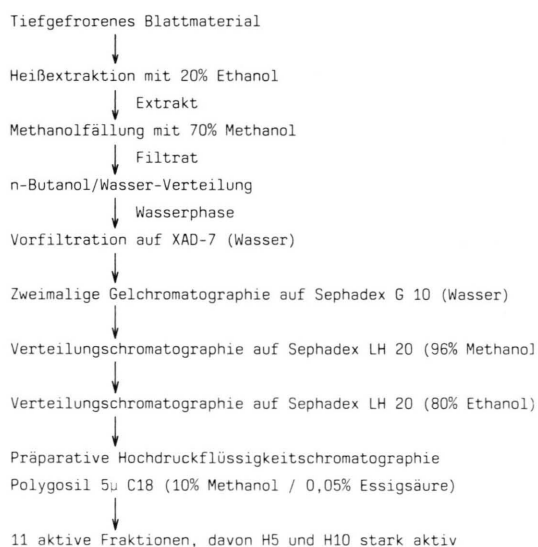
Für die Untersuchungen gingen wir von 63 kg Blätter aus, die wir im Sommer 1981 von verschiedenen Bäumen auf dem Gelände der Universität Heidelberg ernteten und bis zur weiteren Verarbeitung bei -25°C kühlten. Das zerkleinerte Material wurde im Technikumsmaßstab mit 20% Ethanol bei 74°C extrahiert; aus dem konzentrierten Filtrat entfernten wir Ballaststoffe durch eine Methanolfällung und li-

pophile Bestandteile durch eine *n*-Butanol/Wasser-verteilung. Die weitere Auftrennung erfolgte dann säulenchromatographisch auf verschiedenen Normaldrucksystemen (vergl. Tab. I). Leitlinie für den Trennungsgang war jeweils die durch den Biotest bestimmte Aktivität der einzelnen Fraktionen.

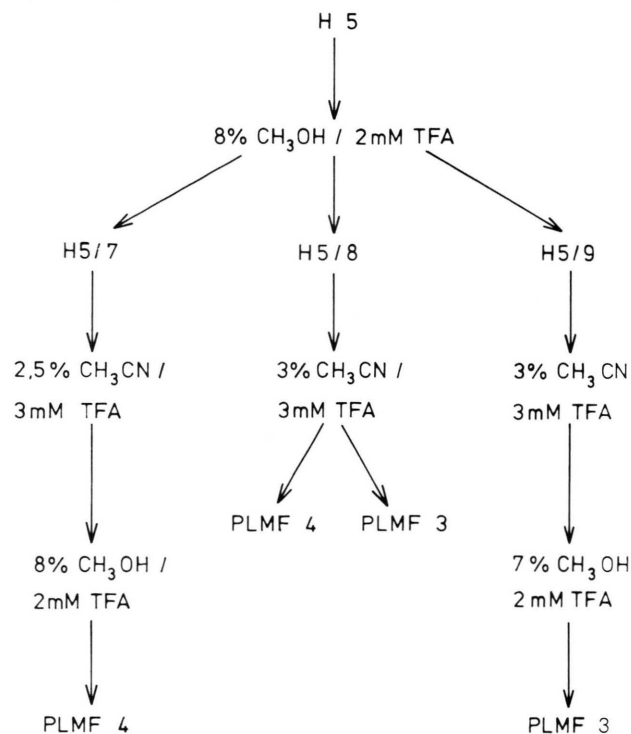
Nach den Normaldrucktrennungen erwiesen sich die aktiven Fraktionen als noch sehr komplex zusammengesetzt; nur über mehrstufige HPLC-Trennungen kamen wir schließlich zu chromatographisch reinen Wirkstoffen.

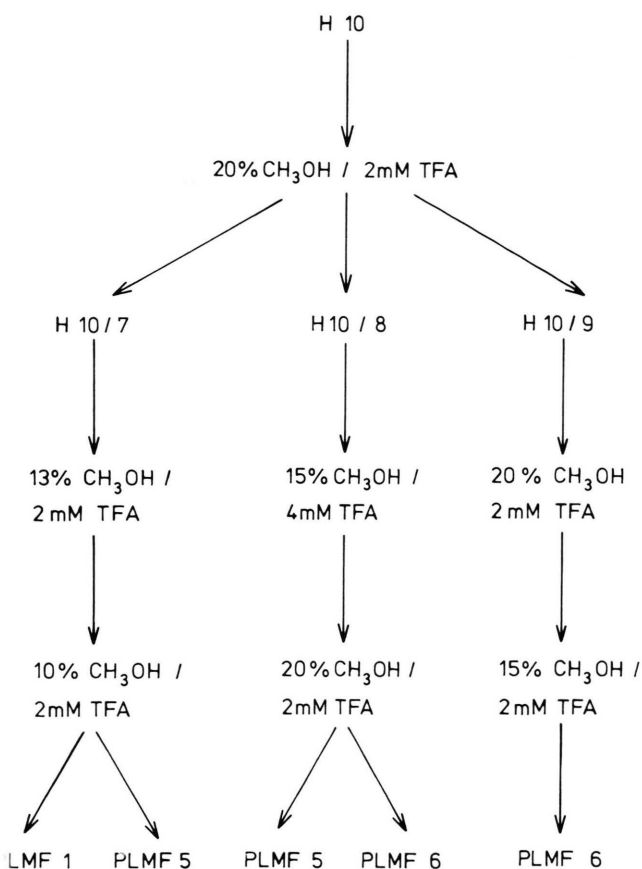
Nach einer groben präparativen HPLC-Fraktionierung auf Polygosil 5μ C-18 (10% Methanol/0,05% Essigsäure, 250×16 mm, 10 ml/min) erhielten wir dreizehn Fraktionen, von denen elf eine mehr oder weniger starke Aktivität zeigten; H5 und H10 enthielten die Hauptmenge an Turgorinen. In den Tabellen II und III ist die endgültige Reinigung auf Nucleosil 5μ C-18 (250×16 bzw. 250×8 mm) mit den Elutionsmitteln Methanol/Wasser/Säure bzw. Acetonitril/Wasser/Säure verschiedener Mischungsverhältnisse dargestellt.

Tab. I. Erste Anreicherung der aktiven Substanzen.



Tab. II. Feinauftrennung der Fraktion H5 auf Nucleosil 5μ C-18-Systemen.

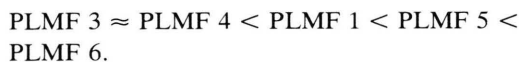


Tab. III. Feinauftrennung der Fraktion H10 auf Nucleosil 5 μ C-18-Systemen.

In Mengen von 0,1 bis 0,5 mg konnten dann sowohl die bisher auch in anderen Pflanzen gefundenen Turgorine PLMF 1 und PLMF 3 [5] als auch der kürzlich beschriebene Blattbewegungsfaktor PLMF 5 [8] sowie zwei weitere Wirkstoffe isoliert werden. Diese Substanzen – PLMF 4 und PLMF 6 – wiesen ähnliche chromatographische Eigenschaften wie die

übrigen Hormone des PLMF-Typs auf; eine vergleichbare chemische Struktur war zu erwarten.

Unabhängig von der Zusammensetzung des Elutionsmittels ermittelten wir folgende Elutionsreihenfolge (vergl. Tab. IV):



Die Charakterisierung der im Biotest verschieden stark aktiven Faktoren erfolgte durch UV-, IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie sowie durch chromatographischen Vergleich mit Syntheseprodukten, teilweise auch durch massenspektrometrische Untersuchungen.

Schwächer aktive Fraktionen enthielten als Hauptkomponenten Derivate der Zimtsäure und der Chinensäure; diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Charakterisierung

PLMF 4

Das Retentionsverhalten des PLMF 4 auf RP-HPLC-Systemen deutete die strukturelle Verwandtschaft zum Protocatechusäurederivat PLMF 3 an; die Daten der UV-Spektroskopie (Maxima bei 205 und 249 nm in Wasser) legten eine p-Hydroxybenzoesäure als Chromophor nahe.

Die vollständige Strukturaufklärung erfolgte mit Hilfe des 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrums (Abb. 2). Im Tieffeldteil zeigen die Resonanzdubletts bei $\delta = 8,03$ und $7,26$ das typische Aufspaltungsmuster eines symmetrisch substituierten Aromaten. Für eine 1,4-Substitution des Ringes spricht weiter der für ortho-Kopplungen charakteristische Wert von $^3J_{\text{H,H}} = 8,9$ Hz. Inkrementberechnungen für 4-O-Acetyl-hydroxybenzoesäure liefern mit den vorliegenden Daten übereinstimmende Ergebnisse.

Tab. IV. Vergleich der Retentionszeiten verschiedener PLMFs auf RP-HPLC-Systemen (RT in min).

Turgorin	Nucleosil 3 μ C-18, 250 \times 8 mm		Nucleosil 5 μ C-18, 250 \times 8 mm		
	15% CH_3OH 4 mM TFA 2 ml/min	10% CH_3CN 2 mM TFA 2 ml/min	10% CH_3OH 2 mM TFA 3 ml/min	15% CH_3OH 2 mM TFA 3 ml/min	20% CH_3OH 0,05% CH_3COOH 3 ml/min
PLMF 1	11,1	7,6	14,5	9,2	16,8
PLMF 3	8,3	6,0	9,5	7,0	12,1
PLMF 4	8,0	6,4	8,6	6,7	11,7
PLMF 5	11,7	7,8	15,4	9,9	15,8
PLMF 6	19,4	8,9	17,9	10,8	18,7

Die sieben Protonen des ‚Zuckerbereichs‘ sprechen für das Vorliegen einer Hexose; das Signal bei $\delta = 5,31$ ($^3J_{H,H} = 7,1$ Hz) ist aufgrund seiner chemischen Verschiebung und seiner Kopplungskonstante dem anomeren Proton einer β -Hexapyranose zuzuordnen. Die Protonen H-6a' bei $\delta = 4,47$ und H-6b' bei $\delta = 4,33$ geben sich durch ihre große geminale Aufspaltung von $^2J_{H-6a',H-6b'} = 11,2$ Hz zu er-

kennen; die Kopplung zu H-5' ($\delta = 4,0$) beträgt 1,8 bzw. 5,3 Hz. Die Protonen H-2', H-3' und H-4' finden sich im Bereich von $\delta = 3,7$; eine individuelle Zuordnung ist nicht möglich.

Der Vergleich mit den Spektren der schon beschriebenen PLMFs legte ein 6-O-Sulfo- β -D-glucopyranosyl-derivat nahe. Ein Beleg für diese Struktur ist die starke Tieffeldverschiebung von H-6a', H-6b'

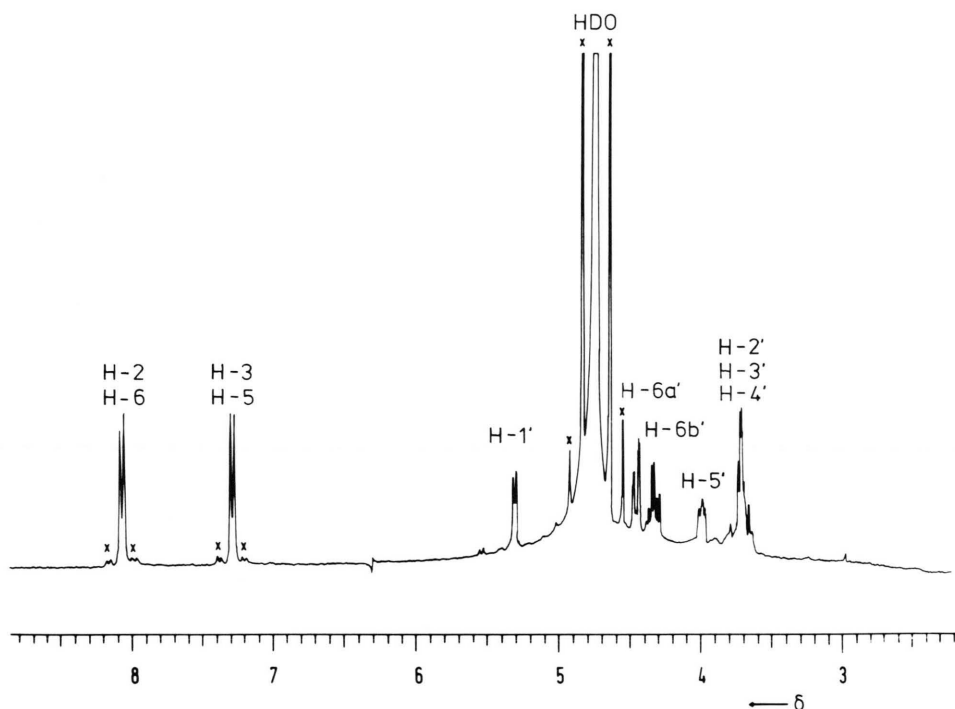


Abb. 2. 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum des PLMF 4 in D_2O (3400 scans, HDO = 1423 Hz bei $T = 308$ K, x = Rotationsseitenbande).

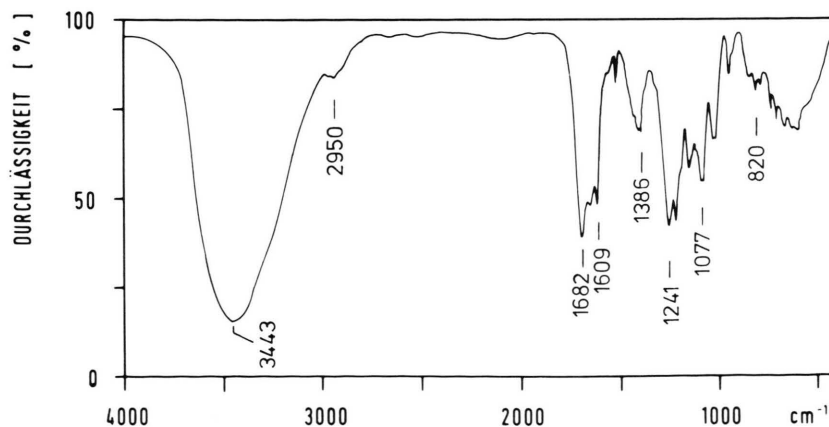


Abb. 3. IR-Spektrum des PLMF 4 (KBr-Preßling).

und H-5'. Die chemischen Verschiebungen für die entsprechenden nichtsulfatierten Produkte liegen bei $\delta = 4,0, 3,8$ und $3,6$; die geminale Kopplung $^2J_{\text{H-6a'}, \text{H-6b'}}$ beträgt dann etwa 12,8 Hz.

Im IR-Spektrum (Abb. 3) finden sich neben den typischen Absorptionen der Phenolcarbonsäure und der Hexose bei 1241 cm^{-1} eine starke, bei 820 cm^{-1} eine sehr schwache Bande. Beide Signale sind gute Hinweise für die Veresterung des Zuckers mit Sulfat [9].

Alle spektroskopischen Daten von PLMF 4 stimmen mit denen der früher [10] im Rahmen von Struktur-Wirkungs-Studien synthetisierten 4-O-(6-O-Sulfo- β -D-glucopyranosyl)-hydroxybenzoesäure überein; coanalytische Untersuchungen auf verschiedenen HPLC-Systemen bestätigten die Identität beider Substanzen, so daß wir PLMF 4 die Struktur **1** zuordnen können:

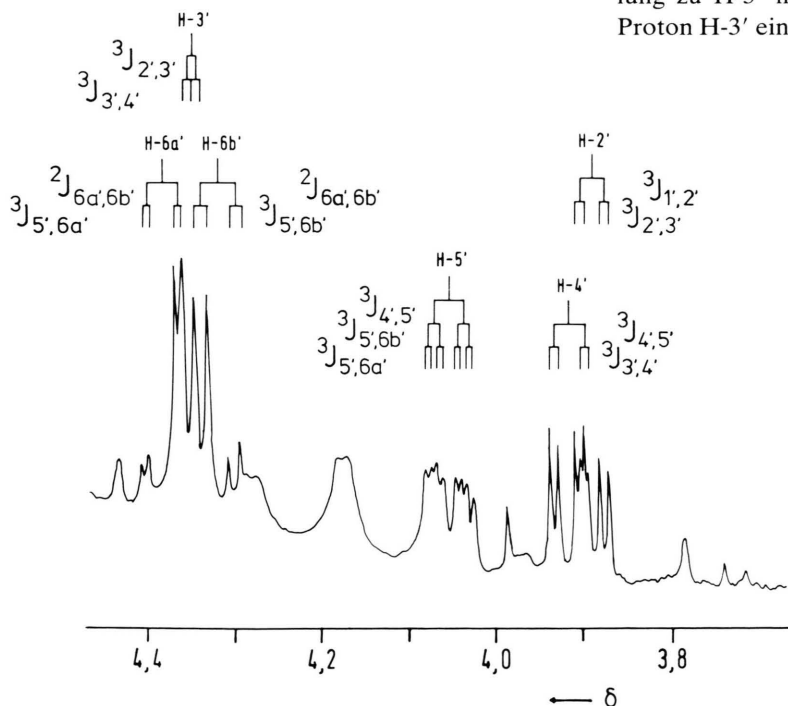
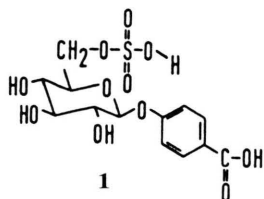


Abb. 4. Ausschnitt aus dem 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von PLMF 6 in D_2O (20500 scans, Standard: HDO = 1423 Hz/308 K).

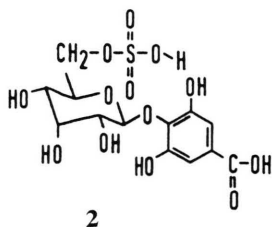
PLMF 6

Das UV-Spektrum des PLMF 6 in der H^+ -Form zeigt mit drei Maxima bei 214, 249 und 287 nm kaum Unterschiede zu dem des PLMF 1 und gibt so erste Hinweise auf ein Gallussäurederivat.

Der Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums belegt dieses Strukturelement: ein Singulett bei $\delta = 7,16$ entspricht zwei Protonen und kann den Resonanzen von H-2 und H-6 einer 4-O-substituierten Gallussäure zugeordnet werden. Das anomere Proton eines β -glycosidisch verknüpften Zuckers erzeugt ein Dublett bei $\delta = 5,25$ mit einer Kopplung von $^3J_{\text{H,H}} = 8,4 \text{ Hz}$ zu H-2'. Inkrementberechnungen schließen eine esterartige Verbindung aus.

Die Resonanzgruppe um $\delta = 4,35$ (Abb. 4) enthält die Signale der Methylenprotonen H-6a' und H-6b'. Sowohl die große Tieffeldverschiebung als auch die geminale Kopplungskonstante $^2J_{\text{H-6a'}, \text{H-6b'}} = 11,3 \text{ Hz}$ deuten auf eine Verknüpfung von C-6 mit Sulfat hin. Die Kopplungen $^3J_{\text{H-5'}, \text{H-6a'}} = 2,2 \text{ Hz}$ und $^3J_{\text{H-5'}, \text{H-6b'}} = 4,0 \text{ Hz}$ finden sich im Oktett bei $\delta = 4,06$ wieder; es handelt sich hier also um das durch die Aktivierung tieffeldverschobene Proton H-5'. Die Aufspaltung $^3J_{\text{H-4'}, \text{H-5'}}$ beträgt 10,6 Hz; nach der Karplus-Conroy-Beziehung stehen somit H-5' und H-4' axial zum Ring. Die kleine geminale Kopplung zu H-3' mit $^3J_{\text{H-3'}, \text{H-4'}} = 2,9 \text{ Hz}$ zeigt, daß das Proton H-3' eine equatoriale Stellung einnimmt. Ob-

wohl H-3' selbst nicht genau lokalisiert werden kann – nach den Integrationswerten muß es sich im Bereich der H-6'-Protonen befinden –, kann aus der H-2'/H-3'-Aufspaltung ($^3J_{\text{H-2'},\text{H-3'}} = 2,9 \text{ Hz}$) geschlossen werden, daß diese beiden Protonen equatorial/axial zueinander stehen. Damit ist die Konformation der Hexose vollständig bestimmt und als β -D-Allose charakterisiert; als Struktur des PLMF 6 schlagen wir deshalb 4-O-(6-O-Sulfo- β -D-allopyranosyl)-gallussäure (**2**) vor.



Durch Hydrolyse mit 1N HCl, Silylierung nach Sweeley [11] und gaschromatographischer Coanalyse mit authentischen Substanzen konnten die Molekülbausteine D-Allose und Gallussäure bestätigt werden. Der HPLC-Vergleich von Natur- und Syntheseprodukt ergab eine völlige Übereinstimmung.

Synthese

Zur Synthese des neuen Hormons **2** überführten wir zunächst die durch Epimerisierung am C-Atom 3 aus D-Glucose erhaltene D-Allose [12] in die geschützte und funktionalisierte Form **3** (Abb. 5) [13]. Durch Umsetzung mit dem Gallussäurebaustein **4** [14] in einer nach Wagner modifizierten Koenigs-Knorr-Reaktion [15] erhielten wir das geschützte Allosid **5**. Nach dem Abspalten der Schutzgruppen mit gesättigter Bariumhydroxidlösung zur Verbindung **6**

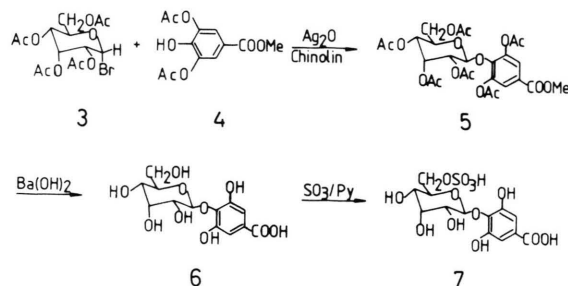


Abb. 5. Syntheschema des PLMF 6.

konnte aufgrund der erhöhten Reaktivität der primären gegenüber der sekundären Hydroxygruppen die Sulfatgruppe mit dem Pyridin-SO₃-Komplex [16] regioselektiv in die gewünschte Position gebracht werden. Analog konnten nach diesem Verfahren PLMF 1, PLMF 3, PLMF 4 und PLMF 5 dargestellt werden.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten zeigten die erwartete Übereinstimmung; eine Zusammenfassung der Daten aller inzwischen synthetisch dargestellten Turgorine des PLMF-Typs findet man in Tab. V.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie (75,46 MHz)

Ein Vergleich der ^{13}C -Daten des Allosids **6** mit denen des PLMF 6 (**2**) in Tab. VI zeigt die charakteristischen Auswirkungen der Sulfatgruppe [17]. So erscheint im Spektrum des Hormons **2** das Signal von C-6' um $\Delta\delta = 6,4 \text{ ppm}$ tieffeldverschoben, das von C-5' aber um $\Delta\delta = 2,0 \text{ ppm}$ bei höherem Feld. Die übrigen Resonanzen des Zuckers werden von der Sulfatgruppe nicht mehr beeinflusst und können durch Literaturvergleich zugeordnet werden [18]. Die chemischen Verschiebungen der Aglykon-Signale sind identisch mit den Werten des PLMF 1 [10] und werden analog zugeordnet.

Tab. V. $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen des Zuckerteils der Turgorine (in ppm) (in D₂O, Standard: HDO = 1423 Hz/308 K).

	PLMF 1	PLMF 2	PLMF 3	PLMF 4	PLMF 5	PLMF 6
H-1	5,05	5,06	5,13	5,30	5,20	5,10
H-2	3,6	3,90	3,7	3,7	3,6	3,76
H-3		4,40				4,23
H-4		3,81				3,79
H-5		3,75	3,9	4,02	3,90	3,93
H-6a	4,32	4,31	4,32	4,33	4,26	4,20
H-6b			4,42	4,47	4,37	4,26

Tab. VI. ^{13}C -NMR-spektroskopischer Vergleich von 4-O- β -D-Allopyranosyl-gallussäure (**6**) und 4-O-(6-O-Sulfo- β -D-allopyranosyl)-gallussäure (**2**), δ -Werte gegen Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz.

	4-O- β -D-Allopyranosyl-gallussäure (6)	4-O-(6-O-Sulfo- β -D-allopyranosyl)-gallussäure (2 , PLMF 6)
C-1	135,6	135,6
C-2/C-6	112,2	112,1
C-3/C-5	151,7	151,7
C-4	137,8	137,7
C-7	176,4	n. d.
C-1'	105,3	105,7
C-2'	73,9	73,8
C-3'	73,4	73,2
C-4'	69,1	68,7
C-5'	77,0	75,0
C-6'	63,5	69,9

Massenspektrometrie

Zum massenspektrometrischen Vergleich wurden Naturstoff und Syntheseprodukt nach Sweeley [11] silyliert und per Direkteinlaß analysiert. Bei diesem Verfahren wird das Sulfat durch das Silylierungsmittel verdrängt, so daß das persilylierte Allosid (**7**) (Abb. 6) sowie das persilylierte Sulfat entstehen. Im Spektrum des Syntheseprodukts findet sich das Fragment $m/z = 227,0287$, das der elementaren Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Si}_2\text{S}$ und damit „disilyliertem Sulfat“ abzüglich einer Methylgruppe [19] entspricht. Bei höheren Proben temperaturen kann zusätzlich noch ein Ion der Nominalmasse $m/z = 64$ detektiert werden, dessen elementare Zusammensetzung SO_2 entspricht. Das persilylierte Allosid gibt sich durch die typischen Massen $m/z = 821$ ($\text{M}^+ -$

CH_3), $m/z = 731$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{TMSOH}$), $m/z = 641$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 2 \text{TMSOH}$) und $m/z = 573$ ($\text{M}^+ - \text{CO}_2 - \text{CH}_3 - \text{TMSO} - \text{CH}=\text{CH}=\text{OTMS}$) zu erkennen.

Der Hauptfragmentierungsweg besteht im Bindungsbruch zwischen Aglykon und Zucker, wobei das Zuckerfragment $m/z = 451$ **8** sowie für den Aglykonteil $m/z = 385$ entstehen. Intensiver treten allerdings die Produkte $m/z = 361$ ($m/z = 451 - \text{HOTMS}$) und besonders $m/z = 458$ **9** (persilylierte Gallussäure) auf.

Die wichtigsten exakten Massen sind in Tab. VII wiedergegeben. Es ist zu berücksichtigen, daß die absoluten Intensitäten des Naturstoffs nur etwa 10% von denen des Syntheseprodukts betragen. Dadurch läßt sich das Fehlen weniger intensiver Massen erklären.

Tab. VII. Fragmentmassen und ihre elementare Zusammensetzung von PLMF 6 (**2**).

Exakte Masse	Elementare Zusammensetzung	Abweichung (mmu) Naturstoff	Syntheseprodukt
821,3276	$\text{C}_{33}\text{H}_{69}\text{O}_{10}\text{Si}_7$	- 1,8	+4,8
731,2775	$\text{C}_{30}\text{H}_{59}\text{O}_9\text{Si}_6$	- 0,8	+2,4
689,2669	$\text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{O}_8\text{Si}_6$	^a	+5,0
657,2587	$\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{O}_8\text{Si}_5$	- 1,6	^a
641,2274	$\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{O}_8\text{Si}_5$		+1,6
573,2376	$\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{O}_6\text{Si}_5$	- 0,7	-1,8
458,1796	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_5\text{Si}_4$	- 0,2	-0,9
451,2188	$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{O}_5\text{Si}_4$	+ 4,1	+1,6
443,1562	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{Si}_4$	+21,1 ^b	+1,1
385,1323	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{Si}_3$		-0,1
361,1687	$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Si}_3$	+ 4,5	-1,1
227,0230	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Si}_2\text{S}$		-5,7
63,9619	SO_2	+ 7,9	-3,8

^a nominal gemessen

^b Überlappung mit Verunreinigung

Struktur und biologische Aktivität

PLMF 4 und PLMF 6 fügen sich nahtlos in die Reihe der bisher bekannten Turgorine ein. Die im Fitting-Hesse-Schildknecht-Test ermittelten minimalen Wirkkonzentrationen für die biologische Aktivität (Tab. VIII) lassen eine gewisse Aussage über eine Struktur-Wirkungs-Beziehung zu:

Ausgehend vom PLMF 4 steigern phenolische Hydroxygruppen in Stellung 3 und 5 des Aglykons die Wirksamkeit um jeweils eine Größenordnung, während Methoxygruppen sie stark vermindern. Wie ein

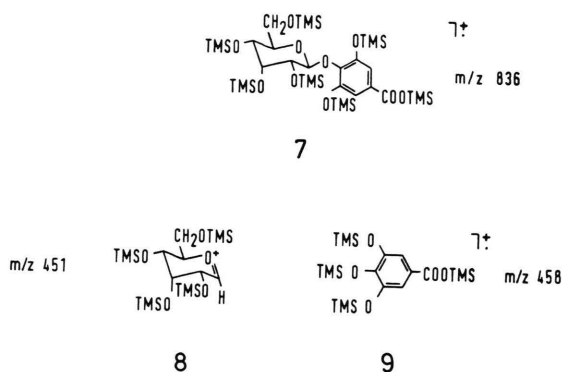
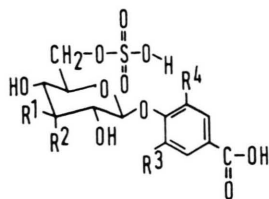


Abb. 6. Hauptfragmente des persilylierten Allosids.

Tab. VIII. Struktur-Wirkungs-Beziehung natürlicher Turgorine.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Minimale Wirkkonzentration (mol/l)
PLMF 1	OH	H	OH	OH	$2,0 \times 10^{-7}$
PLMF 2	OSO ₃ H	H	OH	OH	$2,0 \times 10^{-7}$
PLMF 3	OH	H	H	OH	$2,4 \times 10^{-6}$
PLMF 4	OH	H	H	H	$2,2 \times 10^{-6}$
PLMF 5	OH	H	H	OCH ₃	$2,1 \times 10^{-3}$
PLMF 6	H	OH	OH	OH	$2,1 \times 10^{-7}$

Vergleich von PLMF 1, PLMF 2 und PLMF 6 zeigt, hat die Position 3 des Zuckers keinen Einfluß auf die Aktivität.

Umfassende Studien [19] unter Einbeziehung weiterer synthetischer Wirkstoffe zeigen unter anderem, daß sowohl eine 1,4-Disubstitution des Aromaten als auch die Anwesenheit eines anionischen Substituenten im Zuckerteil – bevorzugt in Position 6 – essentiell sind.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Melzer und Herrn Dr. Jaggy (Firma Schwabe, Karlsruhe) für die Extraktion des Pflanzenmaterials.

- [1] XXVIII. Mitteilung: H. Schildknecht, Hormone der Phytodynamik höher organisierter Pflanzen, Vorlesungsreihe Schering, Heft 12, 1986.
- [2] U. Ricca, Nuova Giorn. Bot. Ital. (Nuova Seria) **XXIII**, 51 (1916).
- [3] F. Fitting, Jb. wiss. Bot. **83**, 270 (1936).
- [4] H. Schildknecht und K. Schumacher, Chemiker-Zeitung **105**, 287 (1981).
- [5] H. Schildknecht, Angew. Chem. **95**, 689 (1983); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20**, 164 (1983).
- [6] Th. Markert, Dissertation, Heidelberg 1984.
- [7] H. Schildknecht, K. Schumacher und R. Söllner, Chemiker-Zeitung **107**, 233 (1983).
- [8] H. Schildknecht, G. M. Kresbach und R. Muley, Chemiker-Zeitung **108**, 399 (1984).
- [9] S. F. D. Orr, Biochim. Biophys. Acta **14**, 173 (1954).
- [10] H. Schildknecht und K. Schumacher, Pure & Appl. Chem. **54**, 2501 (1982).
- [11] C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita und W. W. Wells, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2497 (1963).
- [12] D. Horton und C. G. Tindall, Carbohydr. Res. **15**, 215 (1970).
- [13] R. H. Shah und O. P. Bahl, Carbohydr. Res. **65**, 153 (1978).
- [14] R. Milde, Diplomarbeit, Heidelberg 1982.
- [15] G. Wagner, Arch. Pharm. **291**, 278 (1958).
- [16] K.-B. Guiseley und P. M. Ruoff, J. Org. Chem. **26**, 1248 (1961).
- [17] P. J. Archbald, U. D. Fenn und A. B. Roy, Carbohydr. Res. **93**, 177 (1981).
- [18] K. Bock und C. Pedersen, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **41**, 27 (1983).
- [19] R. Muley, Dissertation, Heidelberg 1985.