

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Identifizierung der Verknüpfungsstellen Zucker–Aglykon bei Flavonglykosiden mit Zirkulardichroismus

Summary

A circular dichroism spectrum may be measured with an amount of 0.1 to 0.2 mg of flavone glycoside; from the λ_{\max} values and the intensity of the cotton effects valuable conclusions may be drawn concerning the linking position of sugar aglycon. The often occurring 3-O-flavone glycosides for instance show the most intense cotton effects of this class of compounds (at 250 nm); thus this band may be used best for their identification. If the rotation between sugar and aglycon is sterically less hindered than in the 3-O-flavone glycosides the intensity of the cotton effects is much smaller (e. g. compounds II and III).

Im Zusammenhang mit unseren Studien zum Zirkulardichroismus (ZD) von Kohlenhydraten^{1–3} untersuchten wir die als Naturstoffe weit verbreiteten Flavonglykoside.

¹ W. VOELTER, E. BAYER, R. RECORDS, E. BUNNENBERG und C. DJERASSI, *Liebigs Ann. Chem.* 718 (1968) 238.

² W. VOELTER, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 350 (1969) 15.

³ W. VOELTER, G. KUHFITIG und E. BAYER, *Angew. Chem.*, im Druck.

Bei der Isolierung dieser Verbindungen fallen oft nur geringe Mengen an. Nach unseren Feststellungen gibt uns der Zirkulardichroismus eine Methode in die Hand, mit geringen Substanzmengen (0,1 bis 0,2 mg) wertvolle Schlüsse über die Stereochemie und die Verknüpfungsstelle des Zuckers mit dem Aglykon zu erhalten.

An reinen Kohlenhydraten können mit den verfügbaren Zirkulardichroismusapparaten keine Cotton-Effekte gemessen werden⁴. Verknüpft man Zucker jedoch mit Chromophoren, die langwellig absorbieren, so zeigt das Zirkulardichroismusspektrum Cotton-Effekte, die von der Konfiguration des Kohlenhydrats abhängen.

In Tabelle 1 und Abb. 1 sind die in Äthanol gemessenen UV- und ZD-Daten einiger Flavonglykoside zusammengestellt.

In Alkohol zeigen Flavonglykoside zwei Lichtabsorptionsbanden im allgemeinen zwischen 240 und 400 nm

⁴ I. LISTOWSKY, G. AVICARD und S. ENGLARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 1765.

Tabelle 1. ZD- und UV-Daten von Flavonglykosiden in Äthanol

Verbindung	UV-Daten		ZD-Daten	
	λ_{\max}	$10^{-3} \epsilon$	λ_{\max}	$10^{-3} [\theta]$
Isorhamnetin-3- β -D-Glucosid I	360	16,4	336	- 2,6
	310 s	10,0	310	+ 5,0
	265 s	17,6	290	- 1,9
	255	19,2	266	- 11,8
	204	40,0	248	+ 27,5
			232	- 17,0
			210	- 24,9
Rhoifolin II	336	21,6	340-350	- 2,3
	268	18,5	265	- 2,3
			237	+ 12,3
Echioidin III	315-323	10,2	321	- 7,3
	268	24,8	295	+ 6,5
	210	32,3	265	+ 4,4
			241	+ 12,3
Vitexin IV	334	16,2	335	+ 4,6
	305 s	11,5	307	+ 6,5
	270	16,4	272	- 15,8
	215	26,1	255 s	- 10,0
			234	- 5,4

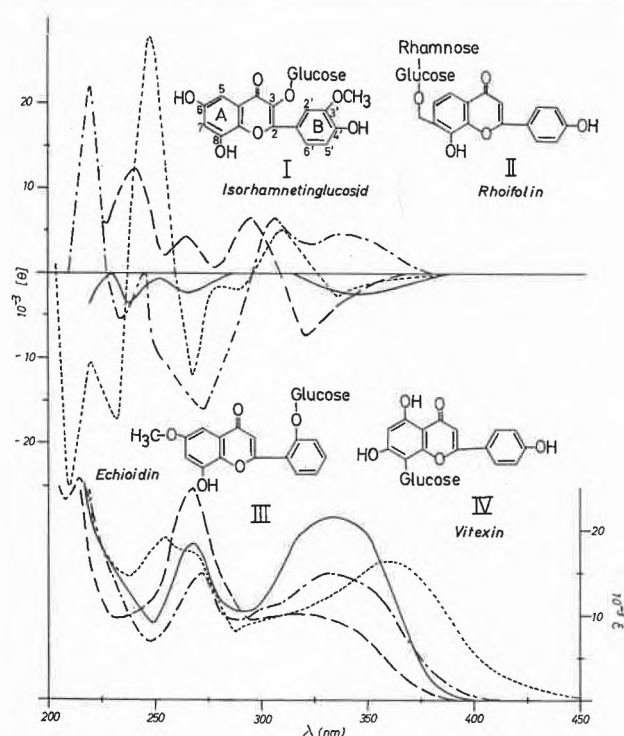


Abb. 1. Zirkulardichroismus ($[\theta]$) und Lichtabsorption (ϵ) von Flavonglykosiden
Isorhamnetin-3- β -D-glucosid (I, ----), Rhoifolin (II, —),
Echioidin (III, — — —), Vitexin (IV, — · — ·)

(vgl. Abb. 1 und Tabelle 1, I-IV)⁵. Das zwischen 280 und 380 nm gelegene Maximum wird mit Bande I und das zwischen 230 und 280 nm gelegene Maximum mit Bande II bezeichnet. Bande II soll durch Elektronenanregung des Benzoylsystems (mit Ring A), Bande I durch Anregung des Cinnamoylrests (mit Ring B) verursacht werden.

⁵ T. J. MABRY, K. R. MARKHAM und M. B. THOMAS, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Verlag Springer, 1970.

Im allgemeinen sind die ZD-Spektren strukturierter als die Lichtabsorptionsspektren. Benachbarte Elektronenübergänge verursachen oft Cotton-Effekte mit entgegengesetzten Vorzeichen und liefern so, im Gegensatz zum UV-Spektrum, gut separierte Banden. Bei der Analyse von Flavonglykosiden erlaubt ein ZD-Spektrum folgende Schlüsse über die Struktur⁶:

1. 3-O-Flavonglykoside (vgl. I) zeigen ein besonders stark strukturiertes ZD-Spektrum. Im Bereich der UV-Banden I und II liegen im allgemeinen je drei Cotton-Effekte. Die ZD-Bande bei 250 m μ ist bei β -D-glykosidischer Bindung stets positiv und zeigt die höchsten molaren Elliptizitätswerte (25 000 bis 30 000), die wir bei Flavonglykosiden beobachten konnten. Die große Intensität dieser Cotton-Effekte kann durch die Behinderung der Rotation um die glykosidische Bindung erklärt werden.
2. Liegt eine O-glykosidische Verknüpfung der Glucose mit dem Phenylrest (Ring B) oder mit Ring A vor (vgl. II, III), dann sind die ZD-Spektren weniger strukturiert, und die Cotton-Effekte im Bereich der UV-Bande II zeigen geringere Intensität als bei 1 oder 4.
3. Das ZD-Spektrum eines Flavons mit 2'-O-glucosidischer (III) unterscheidet sich charakteristisch von dem mit 7-O-glucosidischer (II) Verknüpfung im Bereich der UV-Bande II: die Cotton-Effekte erscheinen bei ähnlichen Wellenlängen, haben aber entgegengesetzte Vorzeichen.
4. Flavonderivate mit C- β -D-glucosidischer Verknüpfung am Ring A (IV) können gut von denjenigen mit O-glucosidischer Verknüpfung am Ring A (II) durch ein strukturierteres und intensiveres ZD-Spektrum unterschieden werden. Bei C-Glucosiden ist das asymmetrische Zentrum des Zuckers räumlich dem Aglykon näher als bei O-Glucosiden. Zur Identifizierung durch Spektrenvergleich besonders geeignet ist der intensive bei 272 nm gelegene Cotton-Effekt des Vitexins (IV), im Unterschied zu den Flavon-3- β -D-Glucosiden ist dieser Cotton-Effekt jedoch nach längeren Wellenlängen verschoben und durch Überlappung mit benachbarten Banden verbreitert.

Die ZD-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Roussel-Jouan, Dichrograph Modell CD 185, durchgeführt.

Gedankt sei Professor HÖRHAMMER (I, II) und den Firmen Ciba of India (III) und Salus-Haus (IV) für Substanzproben.

Fräulein KUHFITZ wird für gewissenhafte Mitarbeit gedankt. Der Firma F. Hoffmann-La Roche sprechen wir für finanzielle Unterstützung unseren Dank aus. W. VOELTER dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsspendium.

PD Dr. W. VOELTER, Dipl.-Biochem. O. OSTER,
Dr. G. JUNG und Dr. E. BREITMAIER
Chemisches Institut der Universität, 74 Tübingen,
Wilhelmstraße 33

⁶ Mehr als die Hälfte aller natürlich vorkommenden Flavonoide sind β -D-Glucoside. Die Schlussfolgerungen beziehen sich in dieser Mitteilung nur auf diese Verbindungsklasse.