

Isolierung und Identifizierung der Flavon(ol)glykoside der Endivien (*Cichorium endivia* L.) und des Kopfsalates (*Lactuca sativa* L.)

Isolation and Identification of the Flavon(ol)glycosides of the Endive (*Cichorium endivia* L.) and the Lettuce (*Lactuca sativa* L.)

M. Wöldecke und K. Herrmann

Lehrstuhl für Lebensmittelchemie, Technische Universität Hannover

(Z. Naturforsch. **29** c, 355—359 [1974]; eingegangen am 15. Februar/22. April 1974)

Quercetin Glycosides, Kaempferol Glycosides, Luteolin Glucuronide, Endives, Lettuce

For the first time, quercetin-3- β -D-glucuronide, quercetin-3- β -D-glucoside, quercetin-3-(O-malonyl)- β -D-glucoside and luteolin-7- β -D-glucuronide were isolated from lettuce and kaempferol-3- β -D-glucuronide and kaempferol-3- β -D-glucoside from endives as crystals. The flavonol glucuronides are the main glycosides. Moreover a glycoside was found in endives which is very probably identical with kaempferol-3-(O-malonyl)- β -D-glucoside.

Über das Vorkommen von Flavonolen und Flavonen in Pflanzen liegt aus den letzten 20 Jahren eine sehr umfangreiche Literatur vor. Hiernach wurden pflanzliche Lebensmittel, wie Obst und Gemüse, nur in relativ geringem Maße¹ untersucht und, von unseren Arbeiten abgesehen^{2,3}, kaum quantitativ. Vom Kopfsalat (*Lactuca sativa* var. *capitata* L.) und von Endivien (*Cichorium endivia* var. *crispum* Lam.) ist bisher nur bekannt, daß Kopfsalat Quercetin- und Kämpferolglykoside enthalten soll, ohne daß einzelne Glykoside isoliert oder identifiziert wurden⁴.

Dabei dürften die Flavon(ol)e nicht ohne Bedeutung für die Ernährung sein^{5,6}. So befaßte sich seit etwa 3 Jahrzehnten eine sehr große, kaum überschaubare Zahl von Arbeiten mit der physiologischen Wirkung der Flavon(ol)e und ihrer therapeutischen Bedeutung^{7,8}. Zum Teil blieben die Anga-

ben nicht unwidersprochen, z. B. hinsichtlich der Vitamin P-Wirksamkeit (Permeabilitätsvitamin). So wurde u. a. über günstige Wirkungen auf die Fragilität und Permeabilität der kapillaren Blutgefäße und auf Herz und Kreislauf sowie über spasmolytische und entzündungshemmende Eigenschaften berichtet. Schließlich wurden Flavon(ol)e häufig als Antioxydantien beschrieben⁹.

Ergebnisse und Diskussion

Bei quantitativen Untersuchungen hatten wir festgestellt, daß Kopfsalat hauptsächlich Glykoside des Quercetins und Endivien Glykoside des Kämpferols enthalten, deren Vorkommen fast ausschließlich auf die äußeren grünen Blätter beschränkt ist. Auf Celluloseplatten (I. 15-prozentige Essigsäure; II. Phenol-Wasser 100 g + 39 g) zeigten Endivien min-

Glykosid	Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5, obere Phase)	1,5-prozentige Essigsäure	15-prozentige Essigsäure	30-prozentiges Methanol	Wasser	Phenol-Wasser (100 g + 39 g)
A	70	12	37	65	75	43
B	76	12	38	27	14	70
C	76	16	40	70	81	59
E	55	7	33	61	63	36
F	61	6	31	20	7	52
G	61	12	42	68	73	47
H	33	2	9	41	38	45

Tab. I. hR_F -Werte * der Flavon(ol)glykoside der Endivien und des Kopfsalates auf Cellulose-Dünnschichten.

* hR_F -Wert = R_F -Wert \times 100.

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Herrmann, Technische Universität Hannover, Lehrstuhl für Lebensmittelchemie, D-3000 Hannover, Wunstorfer Str. 14.

destens 6 und Kopfsalatblätter etwa 11 Flecken, die auf Grund ihrer Reaktion mit Flavonoglykosen zuzuordnen sind und von denen 3 bzw. 4 vorherrschen. Hinzu kommt eine größere Zahl im UV blau bis blaugrün fluoreszierender Flecken, im wesentlichen Kaffeesäure-Derivate¹⁰.

Nach Vorreinigung der Methanol-Extrakte über je eine Polyamidsäule wurden die Glykoside durch weitere Chromatographie der einzelnen Eluate an Cellulosesäulen isoliert. Als Fließmittel erwiesen sich Methanol-Wasser-Gemische und verdünnte Essigsäure als geeignet. So konnten folgende Flavon(ol)glykoside erstmals aus den beiden Species isoliert und später identifiziert werden:

Glykosid	Schmelzpunkt [°C]	enthalten im Polyamid-Eluat (vgl. hierzu Experimenteller Teil)
Endivien		
A = Kämpferol-3- β -D-glucuronid	187 – 189	III – VII in steigenden Mengen
B = Kämpferol-3- β -D-glucosid	226 – 228	I
C = Kämpferol-3-(O-malonyl)- β -D-glucosid (?)		II + III
Kopfsalat		
E = Quercetin-3- β -D-glucuronid	189 – 190	II
F = Quercetin-3- β -D-glucosid	220 – 222	I
G = Quercetin-3-(O-malonyl)- β -D-glucosid	182 – 183	II
H = Luteolin-7- β -D-glucuronid	190 – 192 (unscharf)	II

Hauptglykoside sind die Flavonolglucuronide A und E, die ebenso wie Luteolinglucuronid seltener im Pflanzenreich aufgefunden wurden.

Quercetinglucuronid wurde bereits 1939 aus den Blättern der Bohne (*Phaseolus vulgaris* L.)¹¹ kristallin gewonnen, später als Quercetin-3- β -D-glucuronid erkannt und in einigen weiteren Pflanzen¹², z. B. Weintrauben¹³, nachgewiesen. Über das Vorkommen von Kämpferolglucuronid in der Composite *Centaurea scabiosa* L. berichteten 1940 Charaux und Rabaté¹⁴. Kämpferol-3- β -D-glucuronid wurde

1965 in *Phaseolus vulgaris* L.¹⁵ und *Anemone alpina* L.¹⁶ angegeben und später aus einigen *Euphorbia*-Species^{17–19} kristallin erhalten. In letzter Zeit wurden beide Glucuronide aus mehreren Nutzpflanzen und zwar aus Erdbeeren²⁰, roten Himbeeren²¹ und Fenchelblättern²², isoliert. Wagner u. Mitarb.^{12, 19} konnten ihre Struktur durch Synthese beweisen. Luteolin-7- β -D-glucuronid wurde kürzlich von Harborne u. Mitarb.²³ in einigen anderen Compositen, wie *Anthemis nigrescens* Willd., *Chrysanthemum coronarium* L. und allen 4 untersuchten *Tanacetum*-Species papierchromatographisch aufgefunden, während es in 15 anderen Compositen nicht vorkam.

Mit Malonsäure acylierte Flavon(ol)glykoside sind u. W. bisher außer dem kristallin gewonnenen Isorhamnetin-3-(O-malonyl)-glucosid in den Schalen von Birnen der Sorte „Bon Chrétien“ (= Williams Christ)²⁴ nur noch papierchromatographisch in Petersilie²⁵ aufgefunden worden, darunter ein mit Malonsäure acyliertes Quercetin-3-glucosid. Malonsäure ist in Gemüsearten u. a. in Tomaten, Bohnen und Gemüsepaprika sowie in Champignons nachgewiesen worden²⁶.

Zur Identifizierung wurden die Glykoside 1 Stunde mit 2 N HCl hydrolysiert, die Aglykone dünnschichtchromatographisch in verschiedenen Fließmitteln, durch ihre UV-Spektren nach Standard-Methoden²⁷ (Zusatz von Natriummethylat, Natriumacetat, AlCl₃ und AlCl₃/HCl) sowie durch ihre Abbauprodukte der KOH-Schmelze²⁸ identifiziert und Glucose bzw. Glucuronsäure dünnschichtchromatographisch mit Anilin-phthalat nachgewiesen. Über die Stellung des glykosidischen Anteils entschieden neben Farbreaktionen mit ZrOCl₂²⁹, FeCl₃³⁰ und NaNO₂-Essigsäure + NaOH die nach Zusatz von Natriummethylat und Natriumacetat auftretenden Verschiebungen der Absorptionsmaxima im UV-Spektrum^{27, 31}. Beim Luteolinglucuronid sprachen die Übereinstimmung der UV-Absorptionsmaxima mit denen von Luteolin²⁸ und die schwere Säurespaltbarkeit¹⁵ für Glykosidierung am C₇.

Nach quantitativer Hydrolyse der Glucuronide (ca. 5 mg) mit β -Glucuronidase (0,5 mg, 16 Stunden, 25 °C, pH 4,5) und der Glucoside mit siedender 1-vol.-prozentiger methanolischer H₂SO₄ (2 Stunden) wurde der Aglykongehalt spektralphotometrisch³² und der Glucosegehalt mit Anthron-H₂SO₄ in Anlehnung an ein Verfahren von Hörhammer und Mitarb.³³ bestimmt. Der Bindungs-

Tab. II. Haupt-Absorptionsmaxima (λ , nm) der Flavon(ol)-glykoside der Endivien und des Kopfsalates in methanolischer Lösung sowie nach Zusatz von Natriummethylat und Natriumacetat.

Glykosid	Methanol	Natrium-methylat	Natrium-acetat
A	266 ; 350	274 ; 394	274 ; 374
B	266 ; 349	275 ; 400	275 ; 386
C	266 ; 434	276 ; 400	272 ; 363
E	257 ; 357	271 ; 400	273 ; 384
F	257 ; 357	272 ; 407	273 ; 397
G	257 ⁺ ; 356 ⁺⁺	273 ; 412	273 ; 396
H	254 ; 348	263 ; 394	259 ; 404

⁺ $\log \varepsilon = 4,34$; ⁺⁺ $\log \varepsilon = 4,25$.

typ der Glucuronide bzw. Glucoside ergab sich aus ihrer Spaltbarkeit durch β -Glucuronidase bzw. β -Glucosidase (Emulsin). IR-spektroskopische Untersuchungen erhärteten das Ergebnis der Glykosid-Identifizierungen. Im Carbonylbereich trat bei den Glucuroniden gegenüber den Glucosiden neben der Bande des Flavon(ol)carbonyls ($1655\text{--}1657\text{ cm}^{-1}$) die Bande des Säurecarbonyls ($1725\text{--}1727\text{ cm}^{-1}$) auf.

Quercetin-3-(O-malonyl)- β -D-glucosid (Glykosid G)

Für Quercetinglykosid G bestimmten wir 55,3% Quercetin und 33,2% Glucose und somit ein Verhältnis von 1:1. In der wäßrigen Lösung des mit Essigester ausgeschüttelten HCl-Hydrolysats konnte Malonsäure dünnschichtchromatographisch in vier Fließmitteln (*n*-Butanol-Ameisensäure-Wasser (4:1:5, obere Phase); Chloroform-Essigsäure-Wasser (50:45:5); Phenol-Wasser (100 g + 39 g); Pyridin-Ammoniak (25-prozentig)-Wasser (6:2:1)) durch Detektion mit Anilin-Glucose identifiziert werden. Das Säureäquivalent betrug 543 (für eine Malonsäure pro Molekül berechnet 550,44).

Durch 15 min Hydrolyse von etwa 5 mg Glykosid in 10 ml siedender 1-prozentiger Ba(OH)₂-Lösung wurde Quercetin-3-glucosid erhalten. Flavonol-3-

glykoside werden unter den Bedingungen einer milden alkalischen Hydrolyse nicht gespalten³⁴. Als Veresterungsstelle kam nur ein Hydroxyl der Glucose in Frage, da die phenolischen Hydroxyle des Aglykons sich UV-spektroskopisch als frei erwiesen hatten. Der extrem niedrige R_F -Wert von Glykosid G bei der Polyamid-Dünnschichtchromatographie in wäßrigen Fließmitteln (z. B. Wasser-Methanol-Butanon-(2) (60:20:20); $R_F = 0,02$) ließ ebenso auf das Vorliegen einer freien Carboxylgruppe schließen³⁵ wie der hohe R_F -Wert von 0,73 bei der Cellulose-Dünnschichtchromatographie mit Wasser als Fließmittel, der sich nach Zusatz von 1,5% Essigsäure zum Wasser auf 0,12 erniedrigte.

Interessanterweise ließ sich Glykosid G außer durch Emulsin auch mit β -Glucuronidase hydrolysieren. Offenbar ist für ein Wirksamwerden dieses Enzyms die vorhandene Carboxylgruppe des Malonsäurerestes – vermutlich in C₆-Stellung – der entscheidende Faktor. Das IR-Spektrum ließ neben der Bande des Säurecarbonyls (1725 cm^{-1}) bei 1738 cm^{-1} zusätzlich die Estercarbonylbande erkennen.

Kämpferol-3-(O-malonyl)- β -D-glucosid(?) (Glykosid C)

Glykosid C wies ein Aglykon-Zucker-Verhältnis von 1:1 sowie ein ähnliches chromatographisches Verhalten wie Quercetin-3-(O-malonyl)- β -D-glucosid auf. Auch wurde es durch Emulsin und durch β -Glucuronidase gespalten. Malonsäure ließ sich in der wäßrigen Hydrolyselösung dünnschichtchromatographisch nachweisen. Die alkalische Hydrolyse mit Ba(OH)₂ ergab Kämpferol-3-glucosid.

Experimenteller Teil

Material

Zur präparativen Aufarbeitung gelangten aus Italien importierte Endivien und im Freiland gezogener Kopfsalat der Sorte „Apollo“.

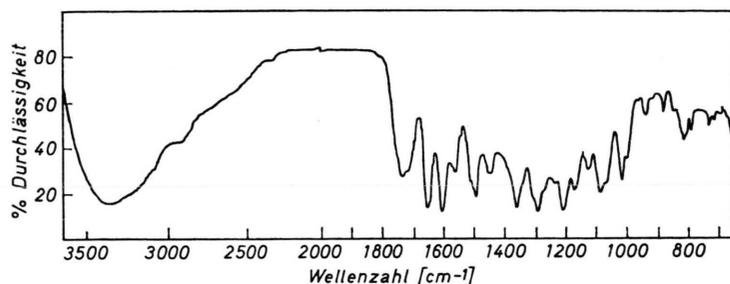


Abb. 1. IR-Spektrum von Quercetin-3-(O-malonyl)- β -D-glucosid.

Extraktion der Flavon(ol)glykoside aus dem pflanzlichen Material

1094 g äußere Endivienblätter bzw. 912 g äußere Kopfsalatblätter wurden mit 1 l Wasser und 50 ml schwefliger Säure im Haushaltsmixgerät und anschließend mit dem Ultra-Turrax fein zerkleinert, 5 min zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen zentrifugiert. Den Rückstand extrahierten wir noch dreimal durch 10 min Erhitzen mit etwa 1 l Methanol. Die vereinigten Auszüge wurden am Rotationsverdampfer bei maximal 40 °C Badtemperatur auf ca. 200 ml eingengt, mit ca. 150 ml Methanol versetzt und viermal mit je 300 ml Petroläther ausgeschüttelt. Die methanolisch-wäßrige Lösung wurde im Vakuum auf ca. 50 ml eingengt, unter Umschütteln mit etwa 1 l heißem Methanol versetzt, der dabei entstehende Niederschlag nochmals in etwa 50 ml heißem Wasser gelöst und die Methanol-Fällung wiederholt. Die vereinigten Zentrifugate engten wir nach Zusatz von 150 ml Wasser unter obigen Bedingungen auf ca. 100 ml wäßrige Lösung ein.

Reinigung und Vorfraktionierung der Extrakte erfolgten über Polyamidsäulen (6,6 × 25 cm). Das Polyamid (Polyamid SC-6, 0,05 – 0,16 mm, Macherey-Nagel & Co., Düren) war mit Ammoniumthiocyanat auf Eisenfreiheit geprüft³, und die Säulen wurden jeweils mit 2 l ammoniakalischem Methanol (5 ml 25-prozentiges Ammoniak + 995 ml Methanol) und 3 l Wasser gewaschen.

Die Extrakte wurden auf je eine vorbereitete Säule gegeben, diese mit je 2 l Wasser nachgewaschen und anschließend eluiert. Aus dem Endivienextrakt wurden mit Methanol 6 Fraktionen zu 1 l erhalten (Eluate I bis VI). Danach erfolgte getrennte Elution der unteren und der oberen Hälfte der Säulenfüllung (nach Überführen in eine zweite Säule) mit je 1 l ammoniakalischem Methanol (Eluate VII und VIII). Bei dem Kopfsalateextrakt fingen wir 1 l methanolisches Eluat I und 1 l ammoniakalisch-methanolisches Eluat II auf.

Die Ammoniak enthaltenden Eluate wurden nach dem Einengen im Vakuum aus ca. 100 ml salzsaurer wäßriger Lösung (pH 2,5) mit je 100 ml Essigester-Methanol (9 + 1) sechsmal ausgeschüttelt. Die Abdampfrückstände (Vakuum) aller Eluate bzw. ihrer Essigester-Ausschüttelungen wurden getrennt in jeweils 50 ml Methanol aufgenommen. Die Lösungen wurden durch Zusatz von jeweils etwa 50 ml Wasser und Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer auf 10 ml in eine wäßrige Lösung überführt, die zur Auftrennung und Isolierung der Glykoside durch Säulenchromatographie an Cellulose (Cellulosepulver für die Säulenchromatographie, Macherey-Nagel & Co., Düren) diente.

Isolierung der Flavon(ol)glykoside

Die Isolierung der einzelnen Glykoside erfolgte nach Chromatographie der auf S. 356 genannten Eluate an Cellulosesäulen (6,6 × 20 cm) aus den Fraktionen, die das betreffende Glykosid nach dünn-schichtchromatographischer Prüfung enthielten.

Glykosid A

Fließmittel 15-prozentige Essigsäure. Nach Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von 1,5% Essigsäure wurden aus Eluat V + VI 133 mg hellgelbe Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 187 – 189 °C erhalten, aus Eluat VII weitere 190 mg vom Schmelzpunkt 187 – 188 °C.

Glykosid B

Fließmittel 30-prozentiges Methanol. Nach starkem Einengen auf 2 – 3 ml und mehrtägigem Stehen im Kühlschrank erhielten wir 32 mg gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 226 – 228 °C.

Glykosid C

Zur Abtrennung insbesondere von Glykosid A war nach einmaliger Chromatographie mit 5-prozentiger Essigsäure noch eine dreimalige Chromatographie mit 15-prozentiger Essigsäure erforderlich. Da eine Kristallisation des Glykosides nicht gelang, wurde es mit Essigester-Methanol (9 + 1) aus essigsaurer Lösung ausgeschüttelt und der Abdampfrückstand in 10 ml Methanol gelöst.

Glykosid F

Fließmittel 1,5-prozentige Essigsäure. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser erhielten wir 81 mg gelbe Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 220 – 222 °C.

Glykosid H

Mit 5-prozentigem Methanol gelang die Abtrennung von Glykosid E und G an zwei Cellulosesäulen. – Glykosid H wurde aus 1,5-prozentiger Essigsäure mit Essigester-Methanol (9 + 1) fünfmal ausgeschüttelt, der Abdampfrückstand der organischen Phase in 10 ml heißem Methanol gelöst und das Glykosid durch Zugabe von ca. 100 ml heißem Chloroform ausgefällt. Der bräunliche Niederschlag wog nach dem Trocknen im Vakuum (1 Torr) über Kieselgel 28 mg und zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt von 190 – 192 °C.

Glykoside E und G

Nach Abtrennung von Glykosid H erfolgte fünfmalige Säulenchromatographie mit 1,5-prozentiger Essigsäure als Fließmittel. Glykosid E ergab nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zu-

satz von 1,5% Essigsäure 146 mg gelbe, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 189–190 °C. Glykosid G kristallisierte nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank aus einer stark eingeeengten, wäßrigen, mit wenig Essigsäure angesäuerten Lösung als 38 mg hellgelber, mikrokristalliner Niederschlag vom Schmelzpunkt 182–183 °C aus.

Bestimmung des Säureäquivalentes

5–20 mg Substanz, genau gewogen, wurden in 15 ml Methanol gelöst, mit 15 ml frisch aufgekochtem und wieder abgekühltem Wasser versetzt und am pH-Meter mit 0,01 N NaOH titriert. Aus Einwaage und dem aus der Titrationskurve sich ergebenden Verbrauch an NaOH wurde das Säureäquivalent errechnet.

Quantitative Glucosebestimmung mit Anthron-Schwefelsäure

2 ml der methanolischen Glucosidlösung, die etwa 0,5–1 mg des Glucosids enthielten, wurden auf dem Wasserbad eingedampft und in 5 ml Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung unterschichteten wir diese mit 10 ml einer frisch bereiteten Lösung von 0,2% Anthron in 96-prozentiger H₂SO₄ und mischten vorsichtig unter Kühlung. Die Lösung wurde genau 16 min im siedenden Wasserbad erhitzt, sofort abgekühlt und die Extinktion der Lösung bei 620 nm gegen eine in gleicher Weise behandelte Blindlösung aus 5 ml Wasser und 10 ml Anthron-Reagenz gemessen. Der Glucosegehalt ließ

sich an Hand einer Eichkurve bestimmen (Glucose-Eichgerade: 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 mg Glucose; Extinktionen: 0,12; 0,23; 0,56; 1,15). Der Aglykongehalt wurde in einem aliquoten Teil der Lösung durch saure Hydrolyse und spektrophotometrische Bestimmung des Aglykons³² ermittelt.

Nitrit-Reaktion auf *o*-Diphenole

Die Lösung von etwa 1 mg Substanz in 2 ml Methanol wurde mit je 1 ml 1 M wäßriger NaNO₂-Lösung und 1 ml 1 M Essigsäure versetzt und nach 10 min mit 0,5 N NaOH auf 20 ml aufgefüllt. Auftretende Rotfärbung zeigt *o*-Dihydroxy-gruppierung an.

Schmelzpunkte und Spektren

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Schmelzpunkt-Mikroskop bestimmt und sind korrigiert. – Die UV-Spektren nahmen wir mit einem UNICAM-SP 800-Spektralphotometer in 10 mm Quarzküvetten auf. Die Gehaltsbestimmungen der Aglykone erfolgten mit einem ZEISS-PMQ II-Spektralphotometer. Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER 457-Infrarot-Spektralphotometer in KBr-Preßlingen aufgenommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir herzlichst für die gewährte Unterstützung, dem Fonds der Chemie für Lösungsmittelspenden. Herrn Prof. Dr. Uffmann, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover, danken wir für Aufnahme der IR-Spektren.

- 1 K. Herrmann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **144**, 191 [1970].
- 2 W. Wildanger u. K. Herrmann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **151**, 103; **152**, 134 [1973].
- 3 M. Wöldecke u. K. Herrmann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch., im Druck.
- 4 G. C. Sharples, Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **84**, 356 [1964].
- 5 K. Lang, Biochemie der Ernährung, 2. Aufl., S. 611, D. Steinkopff, Darmstadt 1970.
- 6 J. Kühnau, Qual. Plant. Mater. veget. **23**, 119 [1973].
- 7 K. Böhm, Die Flavonoide. Eine Übersicht über ihre Physiologie, Pharmakodynamik und therapeutische Verwendung, Editio Cantor KG, Aulendorf/Württ. 1967.
- 8 M. Gabor, The anti-inflammatory action of flavonoids, Akademiai Kiado, Budapest 1972.
- 9 K. Herrmann, Fette-Seifen-Anstrichmittel **75**, 499 [1973].
- 10 M. Wöldecke u. K. Herrmann, Z. Naturforsch. **29c**, 360 [1974].
- 11 G. Endres, R. Hüttel u. L. Kaufmann, Liebigs Ann. Chem. **537**, 205 [1939].
- 12 H. Wagner, H. Danninger, O. Seligmann u. L. Farkas, Chem. Ber. **103**, 3674 [1970].
- 13 P. Ribéreau-Gayon, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **258**, 1335 [1964].
- 14 C. Charaux u. J. Rabaté, J. Pharmac. Chim. [9] **1**, 155 [1940] (Chem. Zbl. 1940 II 372).
- 15 J. B. Harborne, Phytochem. **4**, 107 [1965].
- 16 K. Egger u. M. Keil, Ber. dtsch. botan. Ges. **78**, 153 [1965].
- 17 H. Stadtmann u. R. Pohl, Naturwissenschaften **53**, 362 [1966].
- 18 K. Dumkow, Z. Naturforsch. **24b**, 358 [1969].

- 19 H. Wagner, H. Danninger, O. Seligmann, M. Nogradi, L. Farkas u. N. Farnsworth, Chem. Ber. **103**, 3678 [1970].
- 20 J. J. Ryan, J. Food Sci. **36**, 867 [1971].
- 21 J. J. Ryan u. D. E. Coffin, Phytochem. **10**, 1675 [1971].
- 22 J. B. Harborne u. N. A. M. Saleh, Phytochem. **10**, 399 [1971].
- 23 J. B. Harborne, V. H. Heywood u. N. A. M. Saleh, Phytochem. **9**, 2011 [1970].
- 24 B. K. Nortjé, South Afric. Med. J. **40**, 399 [1966].
- 25 F. Kreuzaler u. K. Hahlbrock, Phytochem. **12**, 1149 [1973].
- 26 K. Herrmann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch., im Druck.
- 27 T. J. Mabry, K. R. Markham u. M. B. Thomas, The systematic identification of flavonoids, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1970.
- 28 L. Hörhammer, H. Wagner u. F. Gloggengießer, Arch. Pharmaz. (Weinheim) **291**, 126 [1958].
- 29 L. Hörhammer, H. J. Gehrman u. L. Endres, Arch. Pharmaz. (Weinheim) **292**, 113 [1959].
- 30 L. H. Briggs u. R. H. Locker, J. Chem. Soc. (London) **1951**, 3131.
- 31 L. Jurd u. R. M. Horowitz, J. Org. Chemistry **22**, 1618 [1957].
- 32 W. Wildanger u. K. Herrmann, J. Chromatogr. (Amsterdam) **76**, 433 [1973].
- 33 L. Hörhammer, E. Vorndran u. H. Wagner, Arch. Pharmaz. (Weinheim) **289**, 316 [1956].
- 34 V. I. Litvinenko u. V. A. Makarov, Chem. Nat. Compounds (UdSSR) **5**, 305 [1969].
- 35 E. Stahl, Dünnschichtchromatographie, 2. Aufl., S. 668, 671. Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1967.