

[Chem. Pharm. Bull.]
33(10)4182—4187(1985)]

Chemische und Chemotaxonomische Untersuchungen der Pterophyten. LIX.¹⁾
Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von
***Alsophila spinulosa* TRYON**

HIROSHI WADA,^a TOSHIKO SATAKE,^b TAKAO MURAKAMI,^{*a}
TOSHINORI KOJIMA,^a YASUHISA SAIKI^b
und CHIU-MING CHEN^c

*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo,^a Funakawara-machi,
Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan, Department of Pharmaceutical Sciences, Kobe Gakuin
University,^b Arise, Igawatani-machi, Nishi-ku, Kobe 673, Japan and
Department of Chemistry, National Tsing Hua University,^c
Kuang Fu Road, Hsinchu, Taiwan, China*

(Eingegangen am 9. Februar 1985)

From the fronds of *Alsophila spinulosa* TRYON biflavonoids Hegoflavone A(I) and B(II) were isolated and their structures were elucidated by spectroscopic analysis and chemical degradation to be 2,3-dihydro-3'''-hydroxy-6,6'''-biapigenin(I) and 2,3-dihydro-6,6'''-biluteolin(II) respectively. These are the first reports of a C-6/C-6'''-linked biflavonoid in nature.

Keywords—*Alsophila spinulosa*; 2,3-dihydro-3'''-hydroxy-6,6'''-biapigenin; 2,3-dihydro-6,6'''-biluteolin; fern; Cyatheaceae; chemotaxonomy; biflavonoid ¹³C-NMR

Im Verlauf unserer chemischen Untersuchungen von *Alsophila spinulosa* TRYON (Syn. *Cyathea spinulosa* WALL., *C. fauriei* (CHRIST) COPEL., *C. boninsimensis* NAKAI (jap. Name: Hego), das auf der Insel Yaku gesammelt worden war, haben wir neben Vitexin²⁾ zwei neue 2,3-Dihydrobiflavone, die wir Hegoflavon A (I) und B (II) genannt haben, gefunden. Nach Angaben der Literatur sind schon neben Triterpenoiden (Fern-9(11)-en, Diplopterol, Diploten und Lupeol) verschiedene Flavonoide wie Vitexin, Isovitexin und Orientin³⁾ sowie Kaempferol 3-*O*-Sophorosid und 3-*O*-Rhamnosid⁴⁾ isoliert worden. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Strukturaufklärung der neuen Biflavonoide berichtet.

Hegoflavon A (I), C₃₀H₂₀O₁₁, kristallisierte in gelben Nadeln vom Schmp. 224—225 °C und $[\alpha]_D^{28} + 12.4^\circ$ ($c = 1.78$, MeOH) und Hegoflavon B (II), C₃₀H₂₀O₁₂, in gelben Nadeln vom Schmp. 214—215 °C und $[\alpha]_D^{21} + 7.8^\circ$ ($c = 0.80$, MeOH). Gemäß den Farbreaktionen, den Infrarot (IR)-Spektren, in den die CO-Bande im für Flavonoide typischen Bereich liegen, den Ultraviolett (UV)-Spektren⁵⁾ und den Massenspektren (siehe Scheme 1)⁶⁾ sowie den Summenformeln sollte es sich bei den beiden Naturstoffe um Biflavonoide handeln.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von I (siehe Tabelle I) erscheinen die Signale für die C-Atome 2, 3 und 4 eines Flavanons bei δ 78.6, 41.8 und 196.4⁷⁾ und die für die C-Atome 2, 3 und 4 eines Flavons bei δ 166.0, 106.0 und 181.3.⁷⁾ Entsprechend sind im ¹H-NMR-Spektrum (siehe Tabelle II) ein Doppeldublett (1H, $J = 3$ und 12 Hz) für das Proton an C-2 des Flavanons bei δ 5.42 (die Signale für die Protonen (2H) an C-3 sind mit den Protonensignalen des Lösungsmittels überlagert) und ein Singulett für das Proton an C-3 des Flavons bei δ 6.00 sichtbar. Damit handelt es sich bei I um ein Flavanon-Flavon-Dimer. I wurde durch Dehydrierung mit I₂ und CH₃COOK⁸⁾ in ein Biflavon (III) übergeführt, das bei der Permethylierung einen Heptamethyläther (IV) vom Schmp. 205—206 °C ergab. Die Stellungen der sieben Hydroxygruppen konnten aus den UV-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-

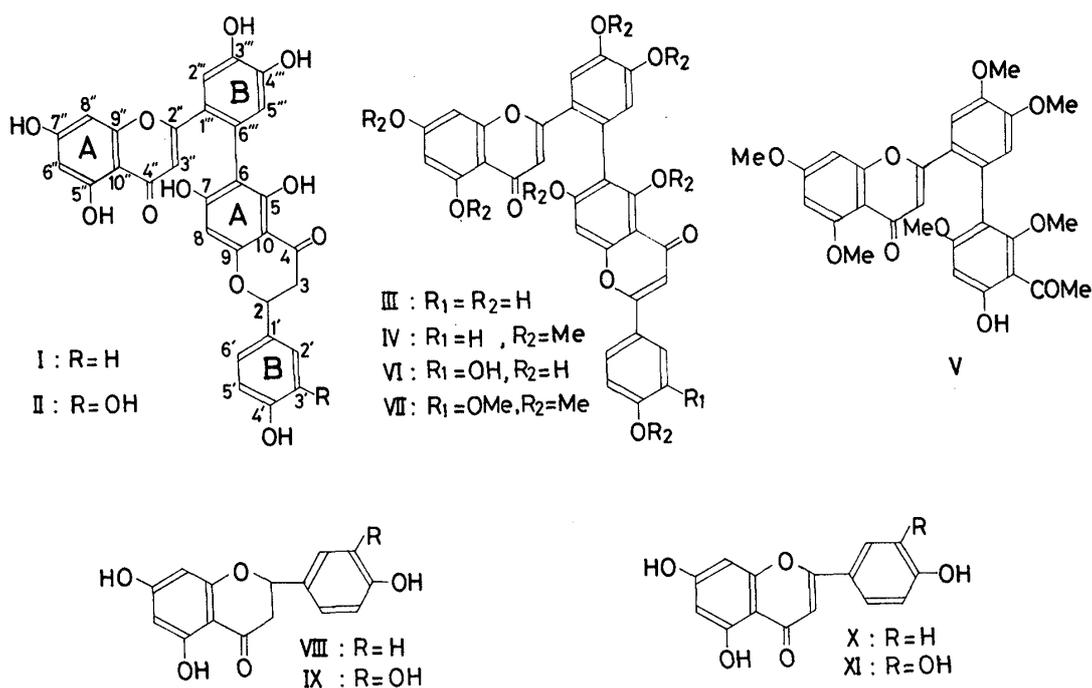
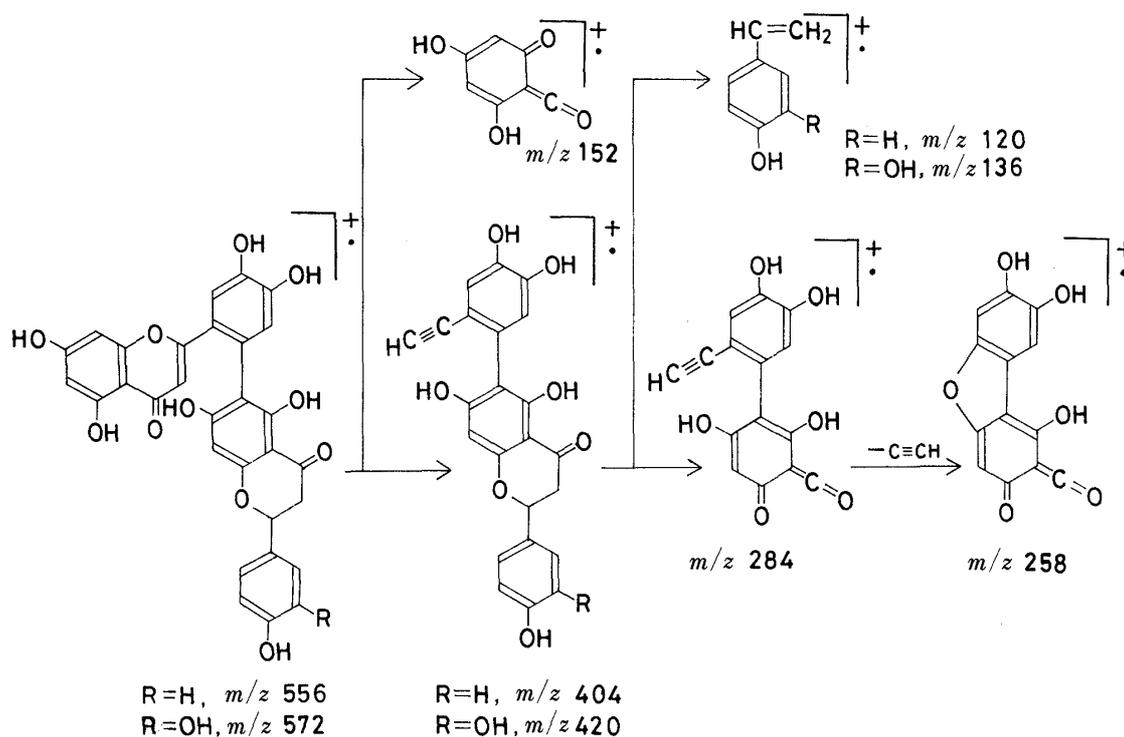


Abb. 1



Schema I

Spektren von I ermittelt worden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die Signale bei δ 157.3, 161.3, 161.7, 163.6, 163.9, 166.1 auf, welche die Phloroglucin-Struktur für den beiden A-Ringe anzeigen.⁷⁾ Für die Protonen der beiden A-Ringe ist außer den doppelten Dubletten bei δ 5.95 und 6.05 (je 1H, $J=3$ Hz), die sich den meta-ständigen Protonen eines A-Ringes zuordnen lassen, nur ein Singulett (1H) bei δ 6.10 registriert. Daraus folgt, daß die Dimerisierung über einen A-Ring stattgefunden hat. Die im Bereich δ 6.64—7.29 auftretenden Signale, deren

Integrale für insgesamt sechs Protonen stehen, sind den Protonen der B-Ringe zuzuschreiben.⁹⁾ Die A_2B_2 -Protonensignale bei δ 6.77 und 7.29 (je 2H, d, $J=9$ Hz) und die entsprechenden ^{13}C -NMR-Signale bei δ 128.2 (d) und 115.2 (d) sprechen für ein 4'-hydroxyliertes System. Die Signale für die Protonen an C-2' und C-6' treten in höheren Feldern (bei δ 7.29) gegenüber den entsprechenden (δ in $\text{DMSO}-d_6$ 7.92) von Apigenin (X) auf, so daß sich diese Signale den Protonen des B-Ringes im Flavanonmolekül zuordnen lassen. Aufgrund der ^{13}C -NMR-Signale bei δ 144.6 und 147.8 sowie den UV-Verschiebungsspektren (mit $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaOAc}$ erfolgt die bathochromische Verschiebung um 9 nm) wird für den B-Ring des Flavonmoleküls ein 3'',4''-dihydroxyliertes System vorgeschlagen.⁷⁾ Damit sind die beiden Singulett (je 1H) bei δ 6.64 und 7.15 den Protonen an C-5''' und C-2''' zuzuschreiben und C-6''' kommt für die Verknüpfungstelle mit dem Flavanonmolekül in Betracht. Aus den bisherigen Ergebnissen kann für den Flavanonanteil die Struktur eines Naringenins (VIII) und für den Flavonanteil die eines Luteolins (XI) abgeleitet werden, was mit den unter Einsatz der üblichen Shift-Reagenzien aufgenommenen UV-Verschiebungsspektren im Einklang steht. Der alkalische Abbau von IV mit methanolischer $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ¹⁰⁾ lieferte neben Anissäure ein Flavon-Derivat (V) (UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 249 (4.52), 282 (4.30), 330 (4.17)) der Summenformel $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$, dessen ^1H -NMR-Signale (siehe

TABELLE I. ^{13}C -NMR-Verschiebungen (in $\text{DMSO}-d_6$) von I, II, III, V, VIII, IX, X und XI

C	I	VIII	II	IX	III	X	V
2	78.6 (d)	78.4	78.5 (d)	78.4	163.6 (s)	163.8	
3	41.8 (t)	42.0	42.3 (t)	42.2	103.2 (d)	102.8	
4	196.4 (s)	196.2	196.4 (s)	196.0	181.7 (s)	181.8	
5	163.6 (s)	163.6	163.6 (s)	163.6	161.2 (s)	161.1	162.0 (s)
6	103.4 (s)	95.9	103.4 (s)	95.7	103.4 (s)	98.8	95.5 (s)
7	166.1 (s)	166.7	166.0 (s)	166.7	163.6 (s)	164.1	163.2 (s)
8	94.5 (d)	95.0	94.4 (d)	95.1	93.2 (d)	94.0	92.1 (d)
9	161.7 (s)	162.9	161.7 (s)	162.9	155.9 (s)	157.3	162.0 (s)
10	101.5 (s)	101.8	101.4 (s)	102.0	103.4 (s)	103.7	109.7 (s)
1'	128.8 (s)	128.9	129.3 (s)	129.7	121.1 (s)	121.3	OCH_3
2'	128.2 (d)	128.2	114.1 (d)	114.5	128.4 (d)	128.4	55.9 ($q \times 2$)
3'	115.1 (d)	115.2	145.1 (s)	145.3	115.9 (d)	116.0	55.8 ($q \times 2$)
4'	157.6 (s)	157.8	145.6 (s)	145.7	161.2 (s)	161.5	55.4 ($q \times 2$)
5'	115.1 (d)	115.2	114.3 (d)	115.6	115.9 (d)	116.0	COCH_3
6'	128.2 (d)	128.2	117.8 (d)	117.9	128.4 (d)	128.4	31.5 (q)
						XI	202.9 (s)
2''	166.0 (s)		166.0 (s)		166.0 (s)	164.5 ^{a)}	162.8 (s)
3''	106.0 (d)		105.9 (d)		105.9 (d)	103.3	107.8 (d)
4''	181.3 (s)		181.2 (s)		181.2 (s)	182.2	175.3 (s)
5''	161.3 (s)		161.4 (s)		161.2 (s)	162.1	160.0 (s)
6''	98.7 (d)		98.6 (d)		98.7 (d)	99.2	95.9 (d)
7''	163.9 (s)		163.9 (s)		163.9 (s)	164.7 ^{a)}	163.2 (s)
8''	93.4 (d)		93.3 (d)		93.2 (d)	94.2	92.1 (d)
9''	157.3 (s)		157.3 (s)		157.2 (s)	157.9	158.7 (s)
10''	103.4 (s)		103.4 (s)		103.4 (s)	104.2	109.7 (s)
1'''	122.9 (s)		123.0 (s)		123.0 (s)	122.1	125.0 (s)
2'''	115.1 (d)		115.3 (d)		115.9 (d)	113.8	110.3 (d)
3'''	144.6 (s)		144.6 (s)		145.0 (s)	146.2	148.0 (s)
4'''	147.8 (s)		147.8 (s)		148.0 (s)	150.1	150.1 (s)
5'''	119.9 (d)		119.8 (d)		119.7 (d)	116.4	111.3 (d)
6'''	123.8 (s)		123.8 (s)		123.6 (s)	119.3	123.9 (s)

a) Die Zuordnungen sind eventuell austauschbar.

Tabelle II) das Vorliegen der Luteolin-Struktur und auch der 6-Hydroxy-2,4-dimethoxyacetophenon-Struktur, die durch den Abbau des Naringenin-Moleküls entstand, zeigen. Die aromatischen Protonen des B-Ringes absorbieren als Singulette bei δ 6.96 und 7.40 (je 1H). Demnach kommt dem Abbauprodukt V die Struktur eines in 6'-Stellung mit dem 6-Hydroxy-2,4-dimethoxyacetophenon-Rest substituierten Luteolins zu, die mit den ^{13}C -NMR-Daten (siehe Tabelle I) im Einklang steht. Also handelt es sich bei I um ein Naringenin-Luteolin-6,6'''- oder 8,6'''-Dimer. Welches der beiden C-Atome 6 und 8 an der Dimerisierung beteiligt ist, ergibt sich aus den ^1H -NMR-Spektren des Heptamethyläthers (IV), die in CDCl_3 mit zunehmendem C_6D_6 aufgenommen wurden.¹¹⁾ Dabei wurden die Protonensignale von sechs Methoxygruppen nach höheren Feldern verschoben und nur ein Singulett bei δ 3.69 bleibt fast unverschoben (siehe Abb. 2). Deshalb muß das Naringenin-Molekül über C-6 mit dem Luteolin-Molekül verbunden sein. Die C(6)-C(6''')-Verknüpfung zwischen den beiden Molekülhälften wird durch die vergleichenden Untersuchungen der ^{13}C -NMR-Verschiebungen von I mit denen des Naringenins und des Luteolins bestätigt (siehe Tabelle I). Es handelt sich damit bei I um Naringenin-Luteolin-6,6'''-Dimer, d.i., 2,3-Dihydro-3'''-hydroxy-6,6'''-biapigenin.

Aus den ^1H -NMR- (siehe Tabelle II) und ^{13}C -NMR- (siehe Tabelle I) Signalen des Hegoflavons B (II) geht hervor, daß es sich bei II um ein Eriodictyol (IX)-Luteolin-Dimer handelt. Im ^1H -NMR-Spektrum kommen die Signale bei δ 6.74 (2H, br s) und 6.86 (1H, br s) den Protonen des B-Ringes im Flavanon (Eriodictyol)-Molekül zu und die übrigen Signale bei δ 6.64 und 7.15 (je 1H, s) können den *para*-ständigen Protonen an C-5''' und C-2''' des

TABELLE II. ^1H -NMR-Daten (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ -Werte, J in Hz) von I, II, III und V

	2-H	3-H	8-H	2',6'-H	3',5'-H	3''-H	6''-H	8''-H	2'''-H	5'''-H
I	5.42 (dd) ($J=12, 3$)		6.10 (s)	7.29 (d) ($J=9$)	6.77 (d) ($J=9$)	6.00 (s)	5.95 (d) ($J=3$)	6.05 (d) ($J=3$)	7.15 (s)	6.64 (s)
III		6.76 (s) ^{a)}	6.51 (s) ^{a)}	7.89 (d) ($J=9$)	6.88 (d) ($J=9$)	5.94 (s)	5.93 (d) ($J=3$)	6.06 (d) ($J=3$)	7.17 (s)	6.68 (s)
II	5.35 (dd) ($J=12, 2$)		6.10 (s)	6.74 (br s, 2',5'-H) 6.86 (br s, 6'-H)		6.00 (s)	5.95 (d) ($J=3$)	6.06 (d) ($J=3$)	7.15 (s)	6.64 (s)
V			6.40 (s)			6.27 (s)	5.95 (d) ($J=3$)	6.45 (d) ($J=3$)	7.40 (s)	6.96 (s)
	OCH ₃ : 3.95, 3.84, 3.82, 3.81, 3.58, 3.40									
	COCH ₃ : 2.56									

a) Die Zuordnungen sind eventuell austauschbar.

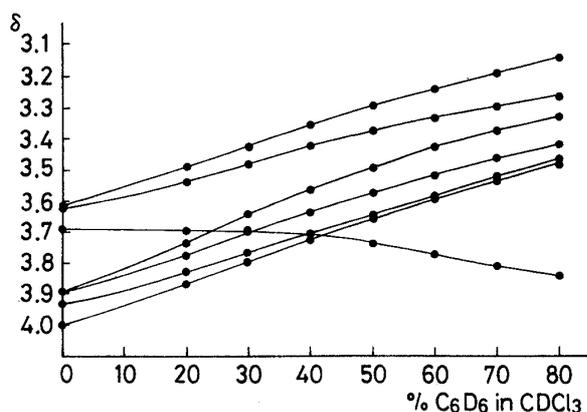


Abb. 2. ^1H -NMR Chemische Verschiebungen der Methoxyprotonen von IV in CDCl_3 mit Zunehmendem C_6D_6

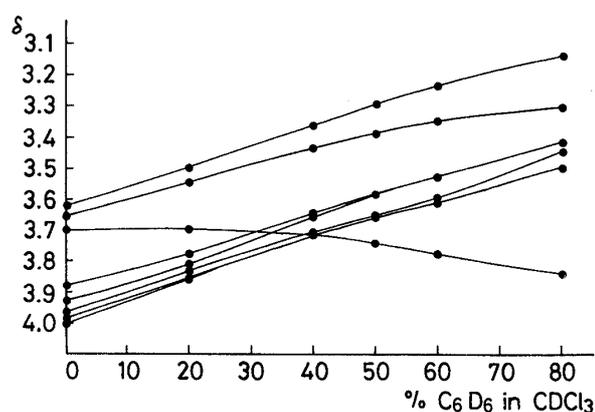


Abb. 3. ^1H -NMR Chemische Verschiebungen der Methoxyprotonen von VII in CDCl_3 mit Zunehmendem C_6D_6

Flavon (Luteolin)-Moleküls zugeordnet werden. Damit beteiligt sich wieder C-6''' des Luteolin-Moleküls an der Dimerisierung. Die BISS ("benzene induced solvent shifts") Experimente an dem Octamethyläther (VII) des Dehydrierungsprodukts (VI) von II (siehe Abb. 3) deuten ebenfalls wie bei I auf die 5,6,7-Substitution im A-Ring des Eriodictyol-Moleküls hin. Daher sind die Molekülhälften über C-6 und C-6''' miteinander verknüpft. Hegoflavon B besitzt demnach die Struktur eines Eriodictyol-Luteolin-6,6'''-Dimers, d.i., 2,3-Dihydro-6,6'''-biluteolins (II), die mit den ^{13}C -NMR-Daten im Einklang stehen (siehe Tabelle I).

Die C-6/C-6'''-verknüpften Biflavonoide wurden in der Natur erstmalig aufgefunden.^{7,12)}

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Techniken sind in einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben.

Isolierung der Flavonoide—1.3 kg oberirdische Teile von *Alsophila spinulosa* TRYON, die im Juli auf der Insel Yaku gesammelt worden waren, wurden mit heißem MeOH (4 l × 3) extrahiert. Der Extrakt wurde über Aktivkohle (130 g) gegeben und nacheinander mit MeOH (20 l), MeOH-CHCl₃ (3:1, 7 l) und CHCl₃ (3 l) eluiert. Die MeOH-CHCl₃-Eluate wurden auf ca. 200 ml eingengt. Nach dem Zusetzen von 500 ml H₂O wurde das Ganze mit CHCl₃ (300 ml × 3) und CH₃COOC₂H₅ (250 ml × 3) ausgeschüttelt. Die CH₃COOC₂H₅-Phase wurde nach dem Eindampfen an einer Polyamidsäule (40 g) mit MeOH-H₂O chromatographiert, wobei die MeOH-H₂O (2:1)-Eluate 120 mg Vitexin und die MeOH-H₂O (10:1)-Eluate 80 mg Flavonoidmischungen ergaben. Die CHCl₃-Eluate bei der Aktivkohlesäulenchromatographie wurden eingedampft und der Rückstand wurde an einer Kieselgelsäule (60 g) mit CHCl₃-MeOH in steigender Polarität chromatographiert. Die CHCl₃-MeOH (44:6)-Eluate lieferten nach Rechromatographie an einer Polyamidsäule (5 g) mit MeOH-H₂O (10:1) 80 mg Flavonoidmischungen. Die vereinigten Flavonoidgemischfraktionen (160 mg) wurden durch HPLC (Säule: Hitachi-Gel 3019, Länge: 50 cm, I.D.: 8 mm, Mobile Phase: MeOH-H₂O (4:1), Flußgeschwindigkeit: 1.3 ml/min., Detektion: UV 230 nm) in Hegoflavon A (55 mg) und Hegoflavon B (28 mg) aufgetrennt.

Hegoflavon A (I)—Gelbe Nadeln aus EtOH-H₂O. Mg/HCl Reaktion: Purpur-rot. Schmp. 224–225 °C (unter Zersetzung) und $[\alpha]_D^{28} + 12.4^\circ$ ($c = 1.78$, MeOH). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3250, 1630, 1610, 1505, 1440, 1350, 1165, 1085, 825. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ): 259 (4.45), 294 (4.34), 343 (4.12). $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{NaOMe}}$ nm: 271, 332, 386 (Δ 43). $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3}$ nm: 276, 298 (sh), 420 (Δ 77). $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3 + \text{HCl}}$ nm: 257, 299 (sh), 382 (Δ 39). $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AcONa}}$ nm: 269 (Δ 10), 333. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AcONa} + \text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 264, 293, 352 (Δ 9). MS m/z : 556.1019 (60%) (M^+ für C₃₀H₂₀O₁₁, Ber. 556.1006), 404 (65%), 285 (55%), 284 (100%), 258 (60%).

Hegoflavon B (II)—Gelbe Nadeln aus EtOH-H₂O. Schmp. 214–215 °C (unter Zersetzung) und $[\alpha]_D^{21} + 7.8^\circ$ ($c = 0.80$, MeOH). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3380, 1630, 1600, 1500, 1430, 1350, 1160, 810. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 258 (4.54), 291 (4.49), 343 (4.22). $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{NaOMe}}$ nm: 270, 332, 394 (Δ 51). $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3}$ nm: 277, 297 (sh), 420 (Δ 77). $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3 + \text{HCl}}$ nm: 258, 298 (sh), 380 (Δ 37). $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AcONa}}$ nm: 269 (Δ 11), 333. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AcONa} + \text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 263, 293, 357 (Δ 14). Anal. Ber. für C₃₀H₂₀O₁₂: C, 62.94; H, 3.52. Gef. C, 62.77; H, 3.57. MS m/z : 572 (M^+), 420, 410, 285, 284, 258.

Vitexin—Gelbe Nadeln aus MeOH. Schmp. 253–255 °C und $[\alpha]_D^{22} - 13.2^\circ$ ($c = 2.78$, Pyridin). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3400, 1650, 1610, 1565, 1505, 1360, 1170, 1090, 830. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, in DMSO-*d*₆): δ 4.65 (1H, d, $J = 9$ Hz), 6.19 (1H, s), 6.65 (1H, s), 6.80 (2H, d, $J = 9$ Hz), 7.82 (2H, d, $J = 9$ Hz). MS m/z : 432, 414, 378, 270. Nach Schmp., IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identisch mit authentischem Material.

Dehydrierung von I—50 mg I in 2 ml CH₃COOH wurden mit 400 mg CH₃COOK (neu geschmolzen) versetzt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und im Verlauf von 1 Stde. 200 mg I₂ in 2 ml CH₃COOH zugetropft. Nach 5 stdg. Erhitzen wurde die Reaktionslösung in 50 ml Eiswasser gegeben und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Phase wurde mit H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde der HPLC (Mobile Phase: MeOH-H₂O (8:1)) unterworfen. 21 mg Biflavon (III) wurden als Sirup von $[\alpha]_D^{25} + 3.01^\circ$ ($c = 1.03$, MeOH) erhalten. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 264 (4.42), 340 (4.42). MS m/z : 554 (M^+), 402, 285, 284.

Methylierung von III—20 mg III wurden in 15 ml trockenem Aceton mit 10 ml CH₃I und 5 g geglühtem K₂CO₃ unter Rückfluß gekocht. Nach 11 Stdn. wurden 5 ml CH₃I und 2 g K₂CO₃ zugesetzt und weitere 9 Stdn. erhitzt. Nach Filtrieren von K₂CO₃ wurde der Eindampfrückstand zunächst an Al₂O₃ säulenchromatographisch (CHCl₃) und dann auf SiO₂-Platten schichtchromatographisch (CHCl₃-CH₃COOC₂H₅, 5:2) gereinigt. Aus Benzol-Hexan kristallisierte IV in farblosen Nadeln vom Schmp. 205–206 °C. Ausbeute: 6 mg. MS m/z : 652.1964 (68% M^+ für C₃₇H₃₂O₁₁, Ber. 652.1945), 637 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 634 (10%, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 622 (17%), 621 (30%, $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - \text{H}$), 620 (17%). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 2930, 2840, 1640, 1600, 1510, 1460, 1350, 1330, 1260, 1160, 1110, 1030, 830. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃): 6.66 (1H, s, 3- oder 8-H), 6.60 (1H, s, 8- oder 3-H), 7.79 (2H, d, $J = 9$ Hz, 2'- und 6'-H), 6.98 (2H, d, $J = 9$ Hz, 3'- und 5'-H), 6.21 (1H, s, 3''-H), 5.77 (1H, d, $J = 3$ Hz, 6''-H), 6.22 (1H, d, $J = 3$ Hz, 8''-H), 7.18 (1H, s,

2'''-H), 6.92 (1H, s, 5'''-H), 4.00 (3H), 3.93 (3H), 3.89 (6H), 3.69 (3H), 3.62 (3H), 3.61 (3H).

Permethylierung von I—100 mg I wurden in 20 ml Aceton mit 28 ml CH_3I und 5 g K_2CO_3 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung und anschließender Säulenchromatographie an Kieselgel mit $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ wurden 94 mg farblose Nadeln (aus $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$) erhalten. Schmp. 185–187 °C (unter Zersetzung). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 10.0^\circ$ ($c = 1.90$, CHCl_3). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 2848, 1642, 1600, 1460, 1330, 1260, 1162, 1030, 825. MS m/z : 654.2122 (M^+ für $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$, Ber. 654.2101), 639, 625, 611, 327. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 5.36 (1H, dd, $J = 3$ und 12 Hz, 2-H), 6.27 (1H, s, 3'-H), 7.36 (2H, d, $J = 9$ Hz, 2'- und 6'-H), 6.91 (2H, d, $J = 9$ Hz, 3'- und 5'-H), 6.19 (1H, s, 8-H), 6.11 (1H, d, $J = 3$ Hz, 6''-H), 6.30 (1H, d, $J = 3$ Hz, 8''-H), 7.19 (1H, s, 2'''-H), 6.85 (1H, s, 5'''-H), 3.98 (3H, s), 3.90 (9H, s), 3.82 (6H, s), 3.80 (3H, s), 2.95 (1H, d, $J = 12$ Hz, 3-H), 2.89 (1H, d, $J = 3$ Hz, 3-H).

Abbau von IV mit Methanolischer $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung—30 mg IV wurden in 25 ml MeOH mit 4.3 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ unter Stickstoff 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 25 ml H_2O versetzt, i. Vak. vom Methanol befreit, mit verd. HCl angesäuert und zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit H_2O gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand durch präp. Dünnschichtchromatographie ($\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 2: 1) aufgetrennt. 4.5 mg *p*-Anissäure und 12 mg V wurden erhalten.

p-Anissäure: Farblose Nadeln aus Ethanol- H_2O . Schmp. 181–183 °C (unter Zersetzung). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3000–2500, 1690, 1608, 1430, 1310, 1305, 1270, 1175, 1030, 845, 775. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 8.01 (2H, d, $J = 9$ Hz), 6.90 (2H, d, $J = 9$ Hz), 3.88 (3H, s). MS m/z : 152, 135, 107. Identisch in allen Eigenschaften mit denen von authent. Material.

Abbauprodukt V: Farblose Nadeln aus MeOH- $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Schmp. 257.5–259 °C. Anal. Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$: C, 64.92; H, 5.26. Gef. 64.84; H, 5.29. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} \text{nm}$ (log ϵ): 249 (4.52), 282 (4.31), 330 (4.17). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3470, 2940, 2840, 1640, 1605, 1458, 1340, 1258, 1210, 1160, 1030, 820. MS m/z : 536, 521, 505, 493, 341.

Dehydrierung von II—32 mg II wurden, wie voranstehend für die Dehydrierung von I beschrieben, aufgearbeitet. 6 mg VI wurden als Sirup erhalten.

Methylierung von VI—6 mg VI wurden, wie oben für die Methylierung von III beschrieben, methyliert. Das Reaktionsprodukt wurde schichtchromatographisch aufgetrennt ($\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$, 35: 1). Ausbeute: 2 mg. MS m/z : 682.2100 (M^+ für $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$, Ber. 682.2050), 667 (19%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 489 (9%), 488 (11%), 477 (12%). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} \text{cm}^{-1}$: 1640, 1600, 1570, 1515, 1455, 1350, 1315, 1265, 1160, 1105, 1010, 850.

Literatur

- 1) LVIII. Mitt. T. Satake, T. Murakami, N. Yokote, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 4175 (1985).
- 2) A. Ueno, N. Oguri, K. Hori, Y. Saiki und T. Harada, *Yakugaku Zasshi*, **83**, 420 (1963).
- 3) R. Seshadri und S. Rangswami, *Indian J. Chem.*, **12**, 783 (1974).
- 4) A. Hiraoka und M. Hasegawa, *Botan. Mag.* (Tokyo), **88**, 127 (1975).
- 5) T. J. Mabry, K. R. Markham und M. B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids," Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970.
- 6) J. B. Harborne, T. J. Mabry und H. Mabry, "The Flavonoids," Chapman und Hall, London, 1975, p. 78.
- 7) J. B. Harborne und T. J. Mabry, "The Flavonoids: Advances in Research," Chapman und Hall, London, New York, 1982, p. 19.
- 8) A. Pelter, R. Warren, K. K. Chexal, B. K. Handa und W. Rahman, *Tetrahedron*, **27**, 1625 (1971).
- 9) K. R. Markham, "Techniques of Flavonoid Identification," Academic Press, London, New York, 1982.
- 10) N. Kawano, *Chem. Pharm. Bull.*, **7**, 821 (1959); T. Kariyone, N. Kawano und H. Miura, *Yakugaku Zasshi*, **79**, 1182 (1959).
- 11) A. Pelter, R. Warren, J. N. Usmani, M. Ilyas und W. Rahman, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 4259.
- 12) H. D. Locksley, "Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe," **30**, Springer-Verlag, Wien, 1973.