

Ludwig Hörhammer, Hildebert Wagner, Gustav Hitzler, Lorand Farkas,
Andreas Wolfner und Mihaly Nógrádi

Synthese von Thalictiin und Azaleatin-3-mono- β -D-galaktosid, zwei natürlichen Flavon-galaktosiden

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

(Eingegangen am 13. August 1968)

Partielle Acetylierung von 7,4'-Dibenzyl-quercetin-3- β -D-galaktosid-tetraacetat, Methylierung der freien C⁵-OH-Gruppe und Entfernung der Schutzgruppen ergab Azaleatin-3- β -D-galaktosid, einen Inhaltsstoff von *Eucryphia glutinosa* und *Ceratostigina willmotianum*. Das bisher noch nicht in der Natur aufgefundene Azaleatin-3-glucosid wurde analog dem Galaktosid synthetisiert. Kupplung von 4'-Benzyl-apigenin mit Acetobromgalaktose, Verseifung und Entbenzylierung führte zum Apigenin-7- β -D-galaktosid Thalictiin, das aus *Thalictrum Thunbergii* isoliert wurde.



Obwohl bis heute mehr als hundert natürliche Flavonglykoside bekannt geworden sind¹⁾, findet man in der Literatur nur sechs Glykoside, die als Zuckerkomponente ausschließlich die Galaktose enthalten²⁾. Kürzlich berichteten wir über die Isolierung und Synthese von Cacticin (Isorhamnetin-3-mono- β -D-galaktosid)³⁾ und über die Synthese des schon lange bekannten Hyperosids (Quercetin-3-mono- β -D-galaktosid⁴⁾). Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese der Galaktoside des Azaleatins und Apigenins.

Über das Vorkommen eines Azaleatin-3-galaktosides (**1**) wurde von *Bate-Smith* und Mitarbb.⁵⁾ in den Blättern von *Eucryphia glutinosa* sowie von *Harborne*⁶⁾ in *Ceratostigina willmotianum* berichtet. In der ersten Arbeit werden keine Angaben über Schmelzpunkt und andere Daten des neuen Glykosides gemacht.

Zur Synthese dieses Galaktosides kuppelten wir 7,4'-Dibenzyl-quercetin (**2**)⁷⁾, das wir schon mehrfach zur Darstellung von Flavonoglykosiden verwendet hatten^{3,4,8)},

1) *J. B. Harborne*, The Comparative Biochemistry of Flavonoids, Academic Press, London 1967.

2) *J. B. Harborne*, The Comparative Biochemistry of Flavonoids, S. 69, 70, Academic Press, London 1967.

3) *L. Hörhammer, H. Wagner, H. G. Arndt* und *L. Farkas*, Chem. Ber. **99**, 1384 (1966).

4) *L. Hörhammer, H. Wagner, H.-G. Arndt, R. Dirscherl* und *L. Farkas*, Chem. Ber. **101**, 450 (1968).

5) *E. C. Bate-Smith, S. B. Harborne* und *S. M. Davenport*, Nature [London] **212**, 1065 (1966).

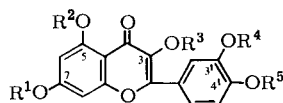
6) *S. B. Harborne*, Privatmitteil.

7) *L. Jurd*, J. org. Chemistry **27**, 1294 (1962).

8) *L. Hörhammer, H. Wagner, H.-G. Arndt, H. Krämer* und *L. Farkas*, Tetrahedron Letters [London] **6**, 567 (1966).

mit Acetobromgalaktose⁹⁾ und erhielten in 44proz. Ausbeute das 3-Tetraacetyl-galaktosid (**3**) von **2**. Partielle Acetylierung nach *Shimokoriyama*¹⁰⁾ ergab ein Produkt mit einer freien Hydroxylgruppe an C-5 (**4**). Wir führten das Pentaacetat durch Methylierung und anschließende Verseifung in **5** über und gewannen nach der Abhydrierung der Benzylgruppen 3,7,3',4'-Tetrahydroxy-5-methoxy-flavon-3- β -D-galaktopyranosid (Azaleatin-3- β -D-galaktosid) (**1**) in hellgelben Nadeln vom Schmp. 196–197°. Methylierung des synthetisierten Glykosides und nachfolgende saure Hydrolyse lieferte den erwarteten 5,7,3',4'-Tetramethyläther des Quercetins. Der chromatographische Vergleich, den *Harborne*⁶⁾ in 4 Laufmittelsystemen mit seinem aus *Ceratostigina willmotianum* isolierten Azaleatin-galaktosid durchführte, ergab übereinstimmendes chromatographisches Verhalten.

Analog wurde das noch unbekannte Azaleatin-3-glucopyranosid (**11**) dargestellt. Das mit 1 Mol Wasser kristallisierende Glykosid schmolz wie das Azaleatin-3-galaktosid bei 195–196°, gab aber mit diesem eine Depression von 25°.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	H	CH ₃	Galaktosyl	H	H
2	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	C ₆ H ₅ CH ₂
3	C ₆ H ₅ CH ₂	H	Tetraacetyl-galaktosyl	H	C ₆ H ₅ CH ₂
4	C ₆ H ₅ CH ₂	H	Tetraacetyl-galaktosyl	CH ₃ CO	C ₆ H ₅ CH ₂
5	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	Galaktosyl	H	C ₆ H ₅ CH ₂
6	CH ₃ CO	CH ₃	Tetraacetyl-galaktosyl	CH ₃ CO	CH ₃ CO
7	C ₆ H ₅ CH ₂	H	Tetraacetyl-glucosyl	H	C ₆ H ₅ CH ₂
8	C ₆ H ₅ CH ₂	H	Tetraacetyl-glucosyl	CH ₃ CO	C ₆ H ₅ CH ₂
9	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	Glucosyl	H	C ₆ H ₅ CH ₂
10	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	Tetraacetyl-glucosyl	CH ₃ CO	C ₆ H ₅ CH ₂
11	H	CH ₃	Glucosyl	H	H
12	CH ₃ CO	CH ₃	Tetraacetyl-glucosyl	CH ₃ CO	CH ₃ CO

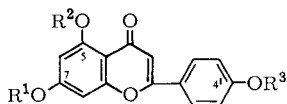
Vor einigen Jahren wurde von *Sekiguchi*¹¹⁾ aus den Blättern von *Thalictrum Thunbergii* DC ein neues Flavonglykosid, Thalictiin genannt, isoliert. Die Hydrolyse des

⁹⁾ M. Bárczai und F. Körössi, Nature [London] **165**, 369 (1950).

¹⁰⁾ M. Shimokoriyama, Bull. chem. Soc. Japan **16**, 284 (1941).

¹¹⁾ H. Sekiguchi, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **80**, 759 (1960), C. A. **54**, 21647a (1960).

freien Glykosids ergab 5.7.4'-Trihydroxy-flavon (Apigenin) und D-Galaktose. Das voll methylierte Thalictiin lieferte das 7-Hydroxy-5.4'-dimethoxy-flavon. Damit kommt dem Thalictiin die Struktur Apigenin-7- β -D-galaktosid (**13**) zu.



	R ¹	R ²	R ³
13	Galaktosyl	H	H
14	H	H	C ₆ H ₅ CH ₂
15	Tetraacetyl- galaktosyl	H	C ₆ H ₅ CH ₂
16	Galaktosyl	H	C ₆ H ₅ CH ₂
17	Tetraacetyl- galaktosyl	CH ₃ CO	CH ₃ CO
18	Tetraacetyl- galaktosyl	H	H
19	H	H	C ₆ H ₅ CO

Zur Synthese von **13** kuppelten wir 5.7-Dihydroxy-4'-benzyloxy-flavon¹²⁾ (**14**) mit α -Acetobromgalaktose⁹⁾ zum 5.7-Dihydroxy-4'-benzyloxy-flavon-7- β -D-galaktopyranosid-tetraacetat (**15**). Verseifung zu **16** und nachfolgende katalytische Entbenzylierung ergab 5.7.4'-Trihydroxy-flavon-7- β -D-galaktopyranosid (**13**). Während der Schmelzpunkt (238–239.5°) mit dem für das Naturprodukt beschriebenen Literaturschmelzpunkt (238–239°) übereinstimmte¹³⁾, wich der Drehwert des Syntheseproduktes ($[\alpha]_D^{25}$: –49.4°) von dem der Literaturangabe ($[\alpha]_D^{25}$: –116 bis –119°) ab.

Auch der Schmelzpunkt des Galaktosid-hexaacetates (**17**) (200–201°) differierte stark von dem des Thalictiin-acetates. **17** wurde auch durch Entbenzylieren von **15** zu **18** und anschließende Acetylierung dargestellt. Das NMR-Spektrum (s. Versuchsteil) des synthetischen Acetats bestätigte völlig dessen Struktur.

Ein anderer Weg zum Apigenin-7- β -D-galaktosid führte über 4'-Benzoyl-apigenin¹⁴⁾ (**19**), eine Verbindung, die wir kürzlich in einem anderen Zusammenhang synthetisierten und für die wir jetzt ein verbessertes Verfahren angeben (s. Versuchsteil). Die Kupplung von **19** mit α -Acetobromgalaktose, Verseifung des Kupplungsproduktes und chromatographische Trennung ergab ein mit dem vorigen Glykosid identisches Produkt (**13**).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir bestens für die großzügige Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

¹²⁾ R. Teoule, J. Chopin und C. Mentzer, Bull. Soc. chim. France **1960**, 2116.

¹³⁾ Ein direkter Vergleich der beiden war nicht möglich, da nach der Information von Dr. H. Sekiguchi (Toxama, Japan) authentisches Thalictiin nicht mehr zugänglich ist.

¹⁴⁾ M. Nógrádi, L. Farkas, H. Wagner und L. Hörhammer, Chem. Ber. **100**, 2783 (1967).

Beschreibung der Versuche¹⁵⁾

3.5.3'-Trihydroxy-7.4'-dibenzyl-oxy-flavon-3-[β -D-galaktopyranosid-tetraacetat] (3): Zur Lösung von 2.0 g 7.4'-Dibenzyl-querletin (2) in 10 ccm Pyridin gaben wir 4 g Calciumsulfat, 2.4 g Silberoxid und 2.1 g α -Acetobromgalaktose, schüttelten das Reaktionsgemisch 2¹/₂ Std., gossen es in 150 ccm eiskalte 15proz. Kaliumchloridlösung und säuerten unter Rühren mit Essigsäure an. Der braune Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, i. Vak. bei 50° getrocknet und in Aceton aufgenommen. Die filtrierte Acetonlösung dampften wir am Rotationsverdampfer ein, nahmen den Rückstand in Toluol/Äthylacetat (5 : 4) auf und chromatographierten an einer Kieselsäule mit dem gleichen Laufmittel. Die erste Fraktion von 50 ccm wurde verworfen, die nächsten 300 ccm wurden zur Trockne eingengt. Den braunen Rückstand brachten wir mit wenig Aceton in Lösung, rührten diese in 200 ccm Wasser ein und filtrierten den hellgelben Niederschlag ab. Nach Trocknung in der Trockenpistole erhielten wir 1.0 g (44%) eines hellgelben chromatogr. einheitlichen Pulvers.

3.5-Dihydroxy-7.4'-dibenzyl-oxy-3'-acetoxy-flavon-3-[β -D-galaktopyranosid-tetraacetat] (4): 2.8 g 3 rührten wir bei Raumtemperatur in 3.5 g Acetanhydrid mit 10 Tropfen Pyridin 10 Min. Die braune Lösung wurde sodann in 200 ccm Eiswasser eingerührt, der ausgefallene gelbe Niederschlag nach einem Tag (Kühlschrank) abgesaugt, mit Wasser pyridinfrei gewaschen und bei 60° getrocknet. Chromatogr. einheitliches Pulver. Ausb. 2.8 g (94%).

3.3'-Dihydroxy-5-methoxy-7.4'-dibenzyl-oxy-flavon-3- β -D-galaktopyranosid (7.4'-Dibenzyl-azaleatin-3- β -D-galaktopyranosid) (5): Zu 2.8 g 4 in 45 ccm trockenem Aceton fügten wir 11 g geglühtes Kaliumcarbonat und 14 ccm Methyljodid hinzu. Die Reaktionsmischung wurde auf einem Magnetrührer 4¹/₂ Std. unter Rückfluß erhitzt und die hellbraune Lösung nach dem Abfiltrieren der anorganischen Salze zu einer braunen, sirupartigen Masse eingengt.

Der Rückstand wurde in 40 ccm Methanol/Aceton (2 : 1) aufgenommen und 15 ccm 10proz. Natriummethylat-Lösung zugegeben. Eine Stde. später wurde mit Eisessig angesäuert und die gebildete hellgelbe, gallertige Masse nach 12stdg. Aufbewahren im Kühlschrank abgesaugt. Den Filtrerrückstand wuschen wir durch Suspendieren in kaltem Wasser säurefrei und trockneten ihn bei 50°. Das gelbe Pulver wurde daraufhin in Dioxan/Äthanol (1 : 7) mit wenig Aktivkohle versetzt und filtriert. Die ausfallenden, farblosen Nadeln wurden erneut in Wasser aufgenommen und abfiltriert. Nach Trocknen Schmp. 239–241°. Ausb. 1.0 g (46%).

Synthet. 3.7.3'.4'-Tetrahydroxy-5-methoxy-flavon-3- β -D-galaktopyranosid (Azaleatin-3- β -D-galaktosid) (1): 0.4 g 5 suspendierten wir in 40 ccm Methanol und hydrierten 5 Stdn. mit Palladium/Aktivkohle. Aus dem Filtrat gewannen wir einen gelben Rückstand, der mit Äther gewaschen wurde. Umkristallisation aus 50proz. Methanol und Wasser ergab hellgelbe, büschelige Nadeln vom Schmp. 196–197°. Ausb. 0.23 g (79%). Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

C₂₂H₂₂O₁₂ (478.4) Ber. C 55.23 H 4.64 1OCH₃ 6.48 Gef. C 54.70 H 4.61 OCH₃ 6.25

UV (Methanol p. a.): λ_{\max} (log ϵ) 253 (4.37), 351 m μ (4.30).

$[\alpha]_D^{25}$: –42.8° (c = 0.65, in Pyridin).

Methylierung von 1 mit Dimethylsulfat und nachfolgende Hydrolyse ergab 3-Hydroxy-5.7.3'.4'-tetramethoxy-flavon vom Schmp. 192–193° (Lit.¹⁶⁾: 192–193°).

¹⁵⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 und TMS als innerem Standard aufgenommen.

¹⁶⁾ A. G. Perkin, J. chem. Soc. [London] 69, 206 (1896).

3.7.3'.4'-Tetrahydroxy-5-methoxy-flavon-3- β -D-galaktopyranosid-heptaacetat (*Azaleatin-3-galaktosid-heptaacetat*) (**6**): 0.1 g **1** wurde in üblicher Weise 3 Stdn. bei 80° acetyliert. Aus Methanol 0.13 g (81%) farblose Nadeln vom Schmp. 201–202°, die bei 80°/15 Torr getrocknet wurden.

$C_{36}H_{36}O_{19}$ (772.6) Ber. C 55.96 H 4.70 1OCH₃ 4.02 7COCH₃ 37.17

Gef. C 56.15 H 4.75 OCH₃ 3.80 COCH₃ 37.12

UV (Methanol p. a.): λ_{\max} (log ϵ) 263 (4.37), 296 (4.10), 330 m μ (4.13).

$[\alpha]_D^{25}$: –88.6° ($c = 1.34$, in Chlf.).

NMR (in CDCl₃): $\delta = 1.91$ ppm (3H); 2.00 (3H); 2.16 (6H) (s), Galaktose-OAc; $\delta = 2.35$ (9H) (s), C^{3'.4'.7}-OAc; $\delta = 3.91$ (breites s), Galaktose-C⁵-H, C⁶-H₂; $\delta = 4.02$ (s) (3H), C⁵-OCH₃; $\delta = 4.9$ –5.9 (m) (4H), Galaktose-C¹C²C³C⁴-H; $\delta = 6.62$ (1H) (d, $J = 2.5$ Hz), C⁶-H; $\delta = 7.01$ (1H) (d, $J = 2.5$ Hz), C⁸-H; $\delta = 7.38$ (1H) (d, $J = 9$ Hz), C^{5'}-H; $\delta = 8.08$ (2H) (m), C^{2'.6'}-H.

3.5-Dihydroxy-7.4'-dibenzylloxy-3'-acetoxy-flavon-3- β -D-glucopyranosid-tetraacetat (**8**): 2.0 g 3.5.3'-Trihydroxy-7.4'-dibenzylloxy-flavon-3-[β -D-glucopyranosid-tetraacetat] (**7**), dargestellt durch Kupplung von **2** mit *a*-Acetobromglucose wie für **3** beschrieben, wurden in 2.5 g Acetanhydrid bei Raumtemperatur mit 5 Tropfen Pyridin versetzt. Wir rührten das Reaktionsgemisch 10 Min. und gossen in 100 ccm Eiswasser. Hellgelbe Ausfällung. Ausb. 2.0 g (94%).

3.3'-Dihydroxy-5-methoxy-7.4'-dibenzylloxy-flavon-3- β -D-glucopyranosid (7.4'-Dibenzyl-azaleatin-3- β -D-glucopyranosid) (**9**): Zu 2.0 g **8** gaben wir in 40ccm trockenem Aceton 8 g geglähtes Kaliumcarbonat und 10 ccm Methyljodid. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 3½ Stdn. gerührt und unter Rückfluß erhitzt. Die erhaltene sirupöse Masse wurde wie oben verseift und das Glykosid durch Neutralisieren der Lösung als farbloser Niederschlag erhalten. Aus Dioxan/Methanol/Wasser (1 : 10 : 1) und aus Äthylacetat/Äthanol (1 : 1) feine, seidig glänzende Nadeln vom Schmp. 206–207°. **9** enthält 1 Mol Kristallwasser, das auch bei Trocknung i. Hochvak. nicht entfernt werden kann. Ausb. 1.1 g (71%).

$C_{36}H_{34}O_{12} \cdot H_2O$ (676.6) Ber. C 63.90 H 5.36 1OCH₃ 4.59

Gef. C 63.76 H 5.25 OCH₃ 4.74

UV (Methanol p. a.): λ_{\max} (log ϵ) 253 (4.35), 343 m μ (4.21).

3-Hydroxy-5-methoxy-7.4'-dibenzylloxy-3'-acetoxy-flavon-3- β -D-glucopyranosid-tetraacetat (**10**): 0.3 g **9** wurden in 5 ccm Acetanhydrid suspendiert. Nach Zusatz von 10 Tropfen Pyridin und 0.3 g Natriumacetat erhitzen wir das Reaktionsgemisch 1 Stde. auf 80°. Übliche Aufarbeitung und Umkristallisation aus Methanol ergab farblose Nadeln vom Schmp. 173–174°, die bei 100°/15 Torr getrocknet wurden.

$C_{46}H_{44}O_{17}$ (868.8) Ber. C 63.59 H 5.10 1OCH₃ 3.57 5COCH₃ 24.73

Gef. C 63.78 H 5.01 OCH₃ 3.82 COCH₃ 23.61

UV (Methanol p. a.): λ_{\max} (log ϵ) 265 (4.41), 333 m μ (4.35).

3.7.3'.4'-Tetrahydroxy-5-methoxy-flavon-3- β -D-glucopyranosid (*Azaleatin-3- β -D-glucosid*) (**11**): 1.0 g **9** in 50 g Dioxan/Methanol (1 : 5) wurde mit Palladiumkohle 20 Stdn. hydriert. Hellgelbe Nadeln aus Äthanol. Das Glucosid enthält 1 Mol Kristallwasser, das durch Trocknen i. Hochvak. nicht entfernt werden kann. Schmp. 195–196°. Ausb. 0.6 g (80%). Getrocknet wurde bei 100° i. Hochvak.

$C_{22}H_{22}O_{12} \cdot H_2O$ (496.4) Ber. C 53.22 H 4.87 1OCH₃ 6.25

Gef. C 53.12 H 4.90 OCH₃ 6.53

$[\alpha]_D^{25}$: –24.4° ($c = 1.04$, in Pyridin).

UV (Methanol p. a.): λ_{\max} (log ϵ) 253 (4.39), 349 m μ (4.31).

3.7.3'.4'-Tetrahydroxy-5-methoxy-flavon-3- β -D-glucopyranosid-heptaacetat (*Azaleatin-3- β -D-glucosid-heptaacetat*) (**12**): 0.3 g **11** wurden in 5 ccm *Acetanhydrid* mit 10 Tropfen Pyridin und 0.3 g Natriumacetat versetzt und 1 Stde. auf 80° erhitzt. Aus Methanol/Äthylacetat farblose Nadeln vom Schmp. 229–231°, die bei 100°/15 Torr getrocknet wurden.

$C_{36}H_{36}O_{19}$ (772.7) Ber. C 55.96 H 4.70 1OCH₃ 4.02 7COCH₃ 37.17
Gef. C 55.49 H 4.53 OCH₃ 4.32 COCH₃ 37.45

UV (Methanol p. a.): λ_{\max} (log ϵ) 264 (4.55), 330 m μ (4.30).

$[\alpha]_D^{25}$: –88.35° ($c = 1.023$, in Chlf.).

5.7-Dihydroxy-4'-benzyloxy-flavon-7-[β -D-galaktopyranosid-tetraacetat] (**15**): Eine Lösung von 0.75 g 5.7-Dihydroxy-4'-benzyloxy-flavon (**14**)¹² in 15 ccm absol. Pyridin wurde 4 Stdn. mit 2.4 g aktivem Silberoxid¹⁶) und 1.25 g 2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- α -D-galaktopyranosylbromid⁹) geschüttelt. Die filtrierte Lösung wurde in 230 ccm 5proz. Essigsäure eingerührt, das ausgefallene Produkt abgenutscht, getrocknet und in 50 ccm Aceton gelöst. Man filtrierte die unlöslichen Silberoxide ab, engte das Filtrat ein und kristallisierte das Rohprodukt (1 g) aus Äthanol, wäbr. Essigsäure und nochmals aus Äthanol. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 147 bis 148°, Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid in Äthanol violett.

$C_{36}H_{34}O_{14}$ (690.7) Ber. C 62.66 H 4.97 Gef. C 62.68 H 5.32

5.7-Dihydroxy-4'-benzyloxy-flavon-7- β -D-galaktopyranosid (**16**): Eine Lösung von 2.0 g rohem **15** in 15 ccm Aceton und 10 ccm Methanol wurde mit 2 ccm 10proz. wäbr. *Kalilauge* versetzt. Nach einer Stde. neutralisierte man mit Essigsäure, dampfte die Lösung i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand auf Kieselgel (Merck) mit Äthylacetat/Methanol/Wasser (100 : 20 : 14). Es wurden 0.41 g (20%) freies Glykosid erhalten. Aus Äthanol/Dioxan blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 256–258°. $[\alpha]_D^{25}$: –23.4° ($c = 0.69$, in Pyridin).

$C_{28}H_{26}O_{10}$ (522.5) Ber. C 64.36 H 5.02 Gef. C 64.14 H 4.91

Synthet. 5.7.4'-Trihydroxy-flavon-7- β -D-galaktopyranosid (*Thalictiin*) (**13**)

a) 280 mg **16** wurden in Äthanol mit Palladiumkohle hydriert. Wiederholtes Umkristallisieren des Rohproduktes aus wäbr. Methanol ergab kleine, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 238–239.5°. Lit.¹⁰): Schmp. 238–239°.

$[\alpha]_D^{25}$: –49.4° ($c = 0.48$, in Pyridin/Äthanol (9 : 1)). Lit.¹¹): $[\alpha]_D^{25}$: –116 bis –119° ($c = 0.28$, in Pyridin/Äthanol (9 : 1)).

$C_{21}H_{20}O_{12} \cdot 2.5 H_2O$ (477.4) Ber. C 52.95 H 5.24 Gef. C 52.40 H 4.34

b) Eine Lösung von 0.76 g **19** in 8 ccm absol. Pyridin wurde 4 Stdn. mit 2.4 g aktivem Silberoxid und 1.0 g 2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- α -D-galaktopyranosylbromid geschüttelt. Die filtrierte Reaktionslösung rührte man in 200 ccm 5proz. wäbr. Essigsäure ein, trennte die Fällung ab, löste sie in Aceton und engte die filtrierte Acetonlösung ein. Der Rückstand wurde mit methanolischer *Kalilauge* verseift und das Produkt auf Kieselgel mit Äthylacetat/Methanol/Wasser (100 : 20 : 14) chromatographiert. Kristallisation der Glykosidfraktion aus wäbr. Methanol ergab 30 mg **13** vom Schmp. 238–239°, in jeder Hinsicht identisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt.

5.7.4'-Trihydroxy-flavon-7- β -D-galaktopyranosid-hexaacetat (**17**)

a) 100 mg **13** wurden mit einem Gemisch von 2 ccm *Acetanhydrid* und 2 ccm Pyridin 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen und danach 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Eindampfen und Kristallisieren aus Äthanol/Chloroform ergab 70 mg des *Acetates* (Schmp. 197–200°). Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 200–201°.

$C_{33}H_{32}O_{16}$ (684.6) Ber. C 57.89 H 4.71 Gef. C 57.68 H 4.90

NMR (in CDCl_3): $\delta = 2.04, 2.07, 2.10$ (9H) und 2.20 (3H) (s) Galaktose-OAc; $\delta = 2.35$ (3H) (s) C^4 -OAc; $\delta = 2.44$ (3H), C^5 -OAc; $\delta = 4.23$ (3H) (breites s), Galaktose- C^5 -H und C^6 - H_2 ; $\delta = 5.05 - 5.65$ (4H) (m), Galaktose- $\text{C}^1\text{C}^2\text{C}^3\text{C}^4$ -H; $\delta = 6.62$ (1H), C^3 -H; $\delta = 6.73$ (1H) (d, $J = 2.5$ Hz), C^6 -H; $\delta = 7.05$ (1H) (d, $J = 2.5$ Hz), C^8 -H; $\delta = 7.28$ (2H) (d, $J = 8.5$ Hz), C^3 -H, C^5 -H; $\delta = 7.88$ (2H), C^2 -H, C^6 -H.

b) Eine Lösung von 246 mg **15** in Dioxan wurde mit Palladiumkohle hydriert. Eindampfen der filtrierten Lösung ergab **18** als amorphes Pulver vom Schmp. $140 - 145^\circ$. Bei Versuchen zur Kristallisation fiel dieses stets als Gel an. Acetylierung von **18** ergab ein Acetat vom Schmp. $200 - 201^\circ$, in jeder Hinsicht identisch mit dem Produkt nach a).

5,4'-Dihydroxy-7-benzoyloxy-flavon: 6.4 g *4'-Benzyloxy-5,7-dibenzoyloxy-flavon*¹⁴⁾ wurde 10 Min. mit 136 ccm einer 3.3proz. Lösung von *Bromwasserstoffsäure* in Eisessig gekocht. Man verdünnte mit Eiswasser, filtrierte den Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus wenig Methanol. Das Produkt (4.2 g, 95%) vom Schmp. $235 - 237^\circ$ war mit einer authent. Probe¹⁴⁾ identisch.

Die Umlagerung zu **19** mit *Silbercarbonat* in Pyridin erfolgte wie bereits beschrieben.

[375/68]