

Werner Herz, P. S. Santhanam, Hildebert Wagner, Reimer Höer,
Ludwig Hörhammer und Lorand Farkas*)

Isolierung, Struktur und Synthese von 5.6.7.4'-Tetrahydroxy-3'-methoxy-flavon (Batatifolin), einem neuen Flavon aus *Mikania batatifolia* D.C.

Aus dem Department of Chemistry, Florida State University, Tallahassee
und dem Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München

(Eingegangen am 29. Januar 1970)

Aus *Mikania batatifolia* D.C. (*Compositae*) wurde das Flavon Batatifolin isoliert und ihm durch Synthese der Isomeren 5.6.7.4'-Tetrahydroxy-3'-methoxy-flavon (1) und 5.6.3'.4'-Tetrahydroxy-7-methoxy-flavon (5, Pedalitin) die Struktur 1 zugeordnet.

Isolation, Structure, and Synthesis of 5,6,7,4'-Tetrahydroxy-3'-methoxyflavone (Batatifoline), a new Flavone from *Mikania batatifolia* D.C.

The flavone batatifoline has been isolated from *Mikania batatifolia* D.C. (*Compositae*). Its structure has been confirmed as 5,6,7,4'-tetrahydroxy-3'-methoxyflavone (1) by synthesis of the isomers 1 and 5,6,3',4'-tetrahydroxy-7-methoxyflavone (5, Pedalitin).

Im Rahmen unserer phytochemischen Arbeiten über Compositen der westlichen Hemisphäre hatten wir Gelegenheit, die westindische Art *Mikania batatifolia* D.C. (Tribus *Eupatoriae*), deren Vorkommen in den USA auf Süd-Florida und die Florida Keys beschränkt ist, zu untersuchen. Wir isolierten daraus neben Taraxasterol-acetat sowie einer Mischung von Mikanolid und Dihydromikanolid^{1, 2)} ein neues Flavon, das wir Batatifolin nannten⁴⁾. Wir identifizierten es bereits als 5.6.7.4'-Tetrahydroxy-3'-methoxy-flavon (1) und synthetisierten es⁴⁾.

Batatifolin, C₁₆H₁₂O₇, enthält eine Methoxygruppe und liefert ein UV-Spektrum mit Maxima bei 256, 274 und 351 m μ . Die Bildung eines Tetraacetates sprach in Verbindung mit der empirischen Formel für ein Flavonoid mit 4 Hydroxylgruppen

*) Ständige Adresse: Hungarian Academy of Science, Budapest (Hungary).

1) W. Herz, P. S. Santhanam, P. S. Subramaniam und J. J. Schmid, Tetrahedron Letters [London] 1967, 3111; W. Herz, P. S. Subramaniam, P. S. Santhanam, K. Aota und A. L. Hall, J. org. Chemistry, im Druck.

2) *Mikania cordata* (Burm. f.) B. L. Robinson, die einzige³⁾ früher schon untersuchte *Mikania*-Spezies, lieferte Mikanin (3.5-Dihydroxy-6.7.4'-trimethoxy-flavon), Epifriedelanol und Fumarsäure.

3) A. K. Kiang, K. Y. Sim und J. Goh, J. chem. Soc. [London] 1965, 6371.

4) W. Herz, P. S. Santhanam, H. Wagner, R. Höer, L. Hörhammer und L. Farkas, Tetrahedron Letters [London] 1969, 3419.

und einer Methoxygruppe. Die Verteilung der funktionellen Gruppen im Ring B von **1** ergab sich aus dem NMR-Spektrum. Es erscheint das typische AB-System von 5'- und 6'-H bei $\delta = 6.97$ und 7.48 ppm. Das letzte Signal ist infolge der *meta*-Kopplung mit 2'-H (s 7.45 ppm) verbreitert. Zwei Singulets bei 6.62 und 6.72 ppm können den Protonen 8- und 3-H zugeordnet werden⁵⁻⁷). Der endgültige Substitutionstyp konnte durch Methylierung mit Dimethylsulfat festgelegt werden. Es entstand ein Pentamethyläther, der in jeder Hinsicht mit dem bekannten 5.6.7.3'.4'-Pentamethoxyflavon (**2**) (Sinensetin) identisch war. Sinensetin ist erstmals aus Orangenschalen-Öl isoliert^{8,9}) und schon früher vollsynthetisch dargestellt worden¹⁰).

Da Batatifolin eine positive Eisen(III)-chlorid-Reaktion gab und nicht mit dem bekannten 5.7.3'.4'-Tetrahydroxy-6-methoxy-flavon (**3**)¹¹) identisch war, sollte es sich bei dem neuen Flavon entweder um den 7- oder 3'-Monomethyläther des 6-Hydroxy-luteolins¹⁶) (**4**) handeln.

Wir synthetisierten zunächst den 7-Methyläther **5** des 5.6.7.3'.4'-Pentahydroxyflavons (**4**) ausgehend von 2.5-Dihydroxy-4.6-dimethoxy-acetophenon¹⁷). Durch Acylierung mit 3.4-Dibenzoyloxy-benzoesäurechlorid¹⁸) wurde 4.6-Dimethoxy-2.5-bis-[3.4-dibenzoyloxy-benzoyloxy]-acetophenon und durch nachfolgende Baker-Venkataraman-Umlagerung^{19, 20}) und Cyclisierung mit äthanolischer Schwefelsäure 5.7-Dimethoxy-3'.4'-dibenzoyloxy-6-[3.4-dibenzoyloxy-benzoyloxy]-flavon erhalten. Nach Hydrolyse mit Natriummethylat resultierte das 6-Hydroxy-Derivat. Anschließend katalytische Entbenzylierung und partielle Entmethylierung mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol lieferte schließlich das gewünschte 5.6.3'.4'-Tetrahydroxy-7-methoxy-flavon (**5**).

Das synthetisierte Flavon war nicht mit dem natürlichen Batatifolin identisch. Übereinstimmung bestand aber mit den in der Literatur für Pedalitin der alten Struktur (**3**)^{12, 13, 14}) angegebenen Daten.

Auch das von *Krishnaswami* und Mitarbb.¹⁵) unabhängig von uns und auf anderem Wege synthetisierte **5** erwies sich mit unserem Syntheseprodukt als identisch.

⁵) C. A. Henrick und P. R. Jeffries, *Tetrahedron Letters* [London] **18**, 935 (1965).

⁶) W. Herz und Y. Sumi, *J. org. Chemistry* **29**, 3438 (1964).

⁷) L. Farkas, M. Nogradi, V. Sudarsanam und W. Herz, *J. org. Chemistry* **31**, 3228 (1966).

⁸) R. Born, *Chem. and Ind.* **1960**, 264.

⁹) L. J. Swift, *J. Food Sci.* **29**, 766 (1964).

¹⁰) T. A. Geissman und I. E. Gillet, *Angew. Chem.* **69**, 697 (1957).

¹¹) Vor der Isolierung von Batatifolin wurde die Struktur **3** dem Pedalitin¹²) (Schmp. 300 bis 301°) aus *Sesamum indicum* zuerkannt. In der Zwischenzeit wurde **3** auch als Hydrolyseprodukt eines Glykosids aus *Rosmarinus off.* erhalten^{13, 14}) und als das 5.6.3'.4'-Tetrahydroxy-7-methoxy-flavon (**5**) erkannt. *Krishnaswami* und Mitarbb.¹⁵) kamen unabhängig davon durch Synthese zu dem gleichen Ergebnis.

¹²) N. Morita, *Chem. pharmac. Bull.* [Tokyo] **8**, 60 (1960).

¹³) C. H. Brieskorn und H. Michel, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 3447.

¹⁴) K. Fukui, M. Nakayama und T. Horie, *Experientia* [Basel] **25**, 355 (1969).

¹⁵) N. R. Krishnaswami, T. R. Seshadri und P. J. Tahir, *Indian J. Chem.* **6**, 676 (1968).

¹⁶) A. Oliverio, G. B. Marini-Bettolo und G. Bargellini, *Gazz. chim. ital.* **78**, 363 (1948).

¹⁷) V. D. Nageswara Sastri und T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sci.* **23A**, 262 (1946).

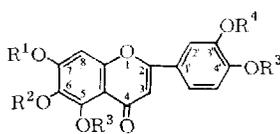
¹⁸) H. Pacheco und A. Grouiller, *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 783.

¹⁹) W. Baker, *J. chem. Soc.* [London] **1933**, 1381; **1934**, 1953.

²⁰) H. S. Mahal und K. Venkataraman, *J. chem. Soc.* [London] **1934**, 1767; **1935**, 868.

Zur Synthese des isomeren 3'-Monomethyläthers von **4** wurde das aus Sinensetin durch Entmethylierung zugängliche **4** in das Pentaacetat **6**¹⁶⁾ übergeführt, dieses in 7- und 4'-Stellung partiell nach *Jurd*²¹⁾ benzyliert und mit Natriummethylat zu 5.6.3'-Trihydroxy-7.4'-dibenzyloxy-flavon verseift.

Durch Methylierung mit Dimethylsulfat entstand ein Gemisch aus Mono- und Dimethylprodukten, wobei, wie *Jurd*²¹⁾ zeigte, bevorzugt das 3'-Hydroxyl reagiert. Nach katalytischer Entbenzylierung wurde das Gemisch an einer Cellulosesäule aufgetrennt. Wir erhielten das 5.6.7.4'-Tetrahydroxy-3'-methoxy-flavon (**1**) in 15proz. Ausbeute. Es schmolz bei 260–262° und zeigte im Misch-Schmelzpunkt mit natürlichem Batatifolin (Schmp. 250–253°) keine Depression. Auch das Tetraacetat **7** des synth. Batatifolins stimmte im Schmp. mit dem natürlichen Batatifolin-tetraacetat überein.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	H	H	H	CH ₃
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
3	H	CH ₃	H	H
4	H	H	H	H
5	CH ₃	H	H	H
6	CH ₃ CO	CH ₃ CO	CH ₃ CO	CH ₃ CO
7	CH ₃ CO	CH ₃ CO	CH ₃ CO	CH ₃
8	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃

Über die Struktur der Dimethyl-Verbindung von **4** berichten wir in einer anderen Mitteilung.

Nach Abschluß unserer Arbeiten erhielten wir Kenntnis von der Isolierung eines Flavons aus *Lippia nodiflora* (*Verbenaceae*)²²⁾, dem die gleiche Struktur wie Batatifolin zuerkannt wurde. Da aber physikalische Daten und eine Testsubstanz für Vergleiche fehlen, ist die Identität dieses Flavons (Nodifloretin A) mit Batatifolin nicht gesichert.

Diese Arbeit wurde teilweise gefördert durch einen Grant des *U.S. Public Health Service* (RG—GM—05814).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fond der Chemie* für Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche²³⁾

Isolierung von Batatifolin (1) aus Mikania batatifolia D.C.: Die oberirdischen Teile der Pflanze, durch Mr. G. Avery im Juni und Juli 1965 in den Florida Keys gesammelt, Gewicht 4,5 kg, wurden zerkleinert und mit Chloroform 4 Tage lang extrahiert. Der Extrakt wurde zur Trockne gebracht, der gummiartige Rückstand in 1,5 l Äthanol aufgenommen und mit einer Lösung von 40 g Bleiacetat in 1,5 l Wasser und 10 ccm Essigsäure vermischt. Nach 5 Tagen wurde die überstehende Lösung durch Glaswolle filtriert, der Rückstand zweimal mit Äthanol gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. teilweise abgezogen. Die verbleibende

²¹⁾ *L. Jurd*, *J. org. Chemistry* **27**, 1294 (1962).

²²⁾ *A. K. Barua, P. Chakrabarti und P. K. Sanyal*, *J. Indian chem. Soc.* **46**, 271 (1969).

²³⁾ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 gemessen.

wäßrige Lösung wurde erschöpfend mit Chloroform extrahiert und der Auszug nach Trocknung filtriert. Beim Einengen der Chloroform-Lösung auf ein kleines Volumen entstand ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und mit Methanol extrahiert wurde. Hieraus kristallisierte das *Batatifolin*. Aus Methanol/Chloroform/Hexan 0.125 g vom Schmp. 250–253°.

$C_{16}H_{12}O_7$ (316.3) Ber. C 60.76 H 3.82 Gef. C 60.91 H 3.98

NMR $[(CD_3)_2SO]$: $\delta = 3.79$ (1 OCH₃), 6.62 s (8-H), 6.72 s (3-H), 6.97 d (halbes AB-q, $J = 8.5$ Hz, 5'-H), 7.45 d (2'-H), 7.48 ppm m (halbes AB-q, $J = 8.5$ Hz, 6'-H).

UV (absol. Äthanol): λ_{max} (lg ϵ) 256 (4.10), 274 (4.12) und 351 μ . (4.28); in Äthanol/Na-Acetat 277 (4.31) und 393 μ . (4.24); in Äthanol/Na-Acetat/Borsäure 268 (4.34) und 376 μ . (4.36); in Äthanol/Natriumäthylat 267 (4.25) und 410 μ . (4.44); in Äthanol/Aluminiumchlorid 276 (4.30), 302 (4.08), 342 (3.89) und 431 μ . (4.43).

Batatifolin gibt mit *Eisen(III)-chlorid* eine Grünfärbung. Die Gossypeton-Reaktion ist negativ.

Aus dem Chloroform-Überstand wurde *Taraxasterol-acetat* (Schmp. 246–248°) und eine Mischung von *Mikanolid* und *Dihydromikanolid* gewonnen.

Untersuchungen von 1

a) 20 mg **1** wurden mit 0.2 g *Na-Acetat* und 4 ccm *Acetanhydrid* 4 Stdn. in üblicher Weise acetyliert und aufgearbeitet. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton/Hexan Ausb. 12 mg *Batatifolin-tetraacetat* (**7**) vom Schmp. 201°.

$C_{24}H_{20}O_{11}$ (484.4) Ber. C 59.50 H 4.16 Gef. C 59.32 H 3.98

Hydrolyse von 12 mg **7** mit einer Mischung von 3 ccm Äthanol, 0.06 ccm *Schwefelsäure* und 0.06 ccm Wasser lieferte 3 mg **1** vom Schmp. 250–253° zurück.

b) Eine Lösung von 12 mg **1** in 15 ccm Aceton wurde mit 1 g wasserfreiem *Kaliumcarbonat* und 0.5 ccm *Dimethylsulfat* 6 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, anschließend die Lösung stark eingengt und in Eiswasser gegeben. Die wäßrige Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, der gewaschene und getrocknete Auszug i. Vak. konzentriert, der gummiartige Rückstand über eine Säule mit saurem Aluminiumoxid mit 5% Äther/Chloroform chromatographiert. Der erhaltene *Batatifolin-tetramethyläther* (**2**) schmolz bei 166–168° und gab im Misch-Schmp. mit authent. *Sinensetin*^{10,24} keine Depression. Die IR-Spektren waren deckungsgleich.

NMR (CDCl₃): $\delta = 3.90$ (1 OCH₃), 3.93 (2 OCH₃) und 3.98 (2 OCH₃), 6.52 (8-H), 6.67 s (3-H), 6.92 d ($J = 8.5$ Hz, 5'-H), 7.30 d ($J = 2$ Hz, 2'-H) und 7.43 ppm q ($J_o = 8.5$, $J_m = 2.0$ Hz, 6'-H).

c) 20 mg **1** wurden in 70 ccm Aceton mit *Äthyljodid* und *Kaliumcarbonat* in der üblichen Weise äthyliert. Nach Chromatographie über eine Kieselsäure-Säule mit Chloroform 15 mg *Batatifolin-tetraäthyläther* (**8**), aus Aceton/Hexan Schmp. 138–141°.

NMR (CDCl₃): $\delta = 1.35$ –1.7 m (12 H, 4 CH₃-Tripletts), 3.90 (OCH₃), 4.19 q (8 H, Äthyl-CH₂-), 6.50 (8-H), 6.61 (3-H), 6.98 d ($J = 8.5$ Hz, 5'-H), 7.30 ($J = 2.0$ Hz, 2'-H), 7.45 ppm m ($J = 8.5$ Hz, 6'-H).

Synthese von 5.6.3'.4'-Tetrahydroxy-7-methoxy-flavon (*Pedalin*) (**5**)

4.6-Dimethoxy-2.5-bis-[3.4-dibenzyloxy-benzoyloxy]-acetophenon: 11.5 g 2.5-Dihydroxy-4.6-dimethoxy-acetophenon¹⁷) wurden mit 38.2 g 3.4-Dibenzyloxy-benzoesäurechlorid¹⁸) in 40 ccm *Pyridin* suspendiert und 10 Min. im Ölbad auf 110° erhitzt. Die dunkelbraune Lösung

²⁴) *Sinensetin* wird in der Literatur als dimorph beschrieben. Die von Prof. *Geissman* zur Verfügung gestellte natürliche Probe schmolz nach Rechromatographie bei 166–168°.

wurde dann in 300 ccm 5proz. Salzsäure gegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 147–149°, Ausb. 24 g (52%).

$C_{52}H_{44}O_{11}$ (844.9) Ber. C 73.92 H 5.25 $2OCH_3$ 7.35 Gef. C 73.70 H 5.25 OCH_3 7.90

5.7-Dimethoxy-3'.4'-dibenzoyloxy-6-[3.4-dibenzoyloxy-benzoyloxy]-flavon: 20.0 g 4.6-Dimethoxy-2.5-bis-[3.4-dibenzoyloxy-benzoyloxy]-acetophenon wurden in 150 ccm Pyridin mit 3.5 g pulverisiertem Kaliumhydroxid 3 Stdn. bei 60° gerührt und dann in 700 ccm 20proz. Essigsäure gegossen. Das hierbei ausfallende Keton wurde abfiltriert, getrocknet und in einer Mischung von 2 l Äthanol und 56 ccm Schwefelsäure suspendiert. Es wurde unter Rückfluß bis zur völligen Lösung gekocht (3 Stdn.), dann auf Eis gegossen, das ausgefallene Flavon abfiltriert und aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 176–178°, Ausb. 6.6 g (33%).

$C_{52}H_{42}O_{10}$ (826.9) Ber. C 75.53 H 5.12 $2OCH_3$ 7.51 Gef. C 76.00 H 4.90 OCH_3 7.64

6-Hydroxy-5.7-dimethoxy-3'.4'-dibenzoyloxy-flavon: 6.4 g 5.7-Dimethoxy-3'.4'-dibenzoyloxy-6-[3.4-dibenzoyloxy-benzoyloxy]-flavon wurden mit Natriummethylat-Lösung hydrolysiert. Nach Verdünnen der Lösung mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure fiel das Reaktionsprodukt aus, das abfiltriert und aus Aceton/Wasser umkristallisiert wurde. Hcllgelbe Nadeln vom Schmp. 174–176°, Ausb. 3.5 g (88%).

$C_{31}H_{26}O_7$ (510.5) Ber. C 72.93 H 5.13 $2OCH_3$ 12.16 Gef. C 73.0 H 4.93 OCH_3 12.31

6.3'.4'-Trihydroxy-5.7-dimethoxy-flavon: 3.2 g 6-Hydroxy-5.7-dimethoxy-3'.4'-dibenzoyloxy-flavon wurden in 250 ccm Methanol suspendiert, mit zwei Spatelspitzen Palladium/Kohle (10proz.) versetzt und 14 Stdn. unter Rühren mit Wasserstoff hydriert. Nach Filtrieren wurde eingeeignet und das ausgefallene Reaktionsprodukt aus Methanol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 252–254°, Ausb. 1.5 g (72%).

$C_{17}H_{14}O_7$ (330.3) Ber. C 61.82 H 4.27 $2OCH_3$ 18.79 Gef. C 61.53 H 4.27 OCH_3 18.32

UV (Äthanol): λ_{max} (lg ϵ) 242 (4.07), 276 (4.12), 335 $m\mu$ (4.41).

NMR [(CD_3) $_2$ SO]: δ = 3.84 s (1 OCH_3), 4.00 s (1 OCH_3), 6.53 s (3-H), 6.87 d (J = 8.0 Hz, 5'-H), 7.11 s (8-H), 7.42 ppm d (J = 8.0 Hz, 2'-H, 6'-H).

5.7-Dimethoxy-6.3'.4'-triacetoxy-flavon: 6.3'.4'-Trihydroxy-5.7-dimethoxy-flavon wurde mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 240–242°.

$C_{23}H_{20}O_{10}$ (456.4) Ber. C 60.52 H 4.42 $2OCH_3$ 13.60 $3COCH_3$ 28.30

Gef. C 60.40 H 4.39 OCH_3 13.87 $COCH_3$ 27.90

Synthetisches Pedalitin, 5.6.3'.4'-Tetrahydroxy-7-methoxy-flavon (5): 0.50 g 6.3'.4'-Trihydroxy-5.7-dimethoxy-flavon wurden in 20 ccm Nitrobenzol mit 500 mg Aluminiumchlorid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Nitrobenzol durch Ausschütteln mit Petroläther entfernt, der Rückstand mit 20 ccm Wasser/Schwefelsäure/Eisessig (100:4:10) 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, die Lösung dann mit Wasser verdünnt und abgekühlt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 50 ccm Wasser versetzt und auf dem Dampfbad erhitzt. Nach 10 Min. wurde heiß filtriert. Aus dem Filtrat schied sich 5 in amorpher Form ab. Aus Methanol gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 302–304° (Lit.¹²⁾: 300–301°, Ausb. 50 mg (10%).

$C_{16}H_{12}O_7$ (316.3) Ber. C 60.76 H 3.82 $1OCH_3$ 9.81 Gef. C 60.90 H 3.90 OCH_3 9.66

UV (Äthanol): λ_{max} (lg ϵ) 285 (4.25), 345 $m\mu$ (4.39).

Synthese von 5.6.7.4'-Tetrahydroxy-3'-methoxy-flavon (Batatifolin) (1)

5.6.7.3'.4'-Pentahydroxy-flavon (6-Hydroxy-luteolin) (4): 1.0 g 5.6.7.3'.4'-Pentamethoxy-flavon¹⁶⁾ (Sinensetin, 2) wurde zu 6.0 g geschmolzenem Pyridin-hydrobromid gegeben und die

Schmelze 5 Min. gerührt. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig Wasser hinzugegeben, wobei sich das Flavon abschied. Es wurde auf dem Dampfbad 15 Min. erhitzt, das Entmethylierungsprodukt abgesaugt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Gelbe Kristalle, die sich ab 330° zersetzten (Lit.¹⁶): Zers.-P. 325°). Ausb. 0.71 g (85%).

5.6.7.3'.4'-Pentaacetoxy-flavon (6): 5.0 g **4** wurden mit *Acetanhydrid* und *Pyridin* acetyliert. Aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 241–243° (Lit.¹⁶): 246°), Ausb. 7.6 g (90%).

7.4'-Dibenzyloxy-5.6.3'-triacetoxy-flavon: 2.8 g **6** wurden mit 0.6 g *Kaliumjodid*, 7 g wasserfreiem *Kaliumcarbonat* und 2.8 ccm *Benzylchlorid* in 60 ccm trockenem Aceton 64 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren der heißen Lösung fiel das Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln aus. Aus Aceton Schmp. 209–211°, Ausb. 1.9 g (57%).

$C_{35}H_{28}O_{10}$ (608.6) Ber. C 69.07 H 4.64 Gef. C 69.30 H 4.53

5.6.3'-Trihydroxy-7.4'-dibenzyloxy-flavon: 3.7 g *7.4'-Dibenzyloxy-5.6.3'-triacetoxy-flavon* wurden bei Raumtemp. und Stickstoffbegasung mit 50 ccm 1*n* *Natriummethylat*-Lösung gerührt. Nach 1/2 Stde. wurde mit 10proz. methanolischer *Essigsäure* angesäuert, nach Abfiltrieren des Natriumacetats das Filtrat eingeengt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 123–125° und 173–175° (dimorph), Ausb. 2.65 g (90%).

$C_{29}H_{22}O_7$ (482.5) Ber. C 72.19 H 4.60 Gef. C 72.30 H 4.74

UV (Äthanol): λ_{\max} (lg ϵ) 245 (3.82), 283 (4.17), 340 m μ . (4.36).

Batatifolin (1): 2.0 g *5.6.3'-Trihydroxy-7.4'-dibenzyloxy-flavon* wurden in 100 ccm trockenem Aceton mit 0.6 g wasserfreiem *Kaliumcarbonat* und 0.53 g *Dimethylsulfat* 6 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Die Trennung des entstandenen Gemisches aus *5.6-Dihydroxy-3'-methoxy-7.4'-dibenzyloxy-flavon*, einem Dimethylprodukt und Ausgangsstoff gelang nach Entbenzylierung mit *Wasserstoff* und *Palladium/Kohle* durch Säulenchromatographie (Cellulose/Äthylacetat), wobei **1** mit Schmp. 260–262° (isoliertes *Batatifolin* 250–253°) erhalten wurde. Aus Eisessig 0.20 g (15%), im UV-Spektrum mit natürlichem *Batatifolin* übereinstimmend.

Das mit *Acetanhydrid/Pyridin* dargestellte *Batatifolin-tetraacetat (7)* schmolz nach Kristallisation aus Äthanol bei 199–201° (natürl. Tetraacetat 201°). Im Misch-Schmp. entstand keine Depression. Das NMR-Spektrum in $CDCl_3$ stimmte mit dem des natürlichen Tetraacetats vollkommen überein.

NMR ($CDCl_3$): δ = 2.32 s (3 COCH₃); 2.42 s (1 COCH₃); 3.90 s (1 OCH₃); 6.60 s (3-H); 7.15 d (J = 8.0 Hz, 5'-H); 7.42 ppm m (J = 8.0 Hz, 2'-H, 6'-H, 8-H).

[34/70]