

Nirmal Kumar Sen*), Phakir Chandra Ghosh*), Amit B. Kundu und Asima Chatterjee

Vogelin, ein neues Flavonoid-Glykosid aus *Polygonum recumbens* (Fam. *Polygonaceae*)

Aus dem Department of Chemistry, University College of Science, Calcutta-9, Indien
(Eingegangen am 16. Juni 1971)

Aus *Polygonum recumbens* wird Vogelin (1), ein neues Flavonoid-Glykosid, als Pentaacetat (2) isoliert und in der Struktur als Vogetetin-4'-*O*- β -rhamnosid aufgeklärt.

Vogelin, a New Flavonoid-Glycoside from *Polygonum recumbens* (Family *Polygonaceae*)

Vogelin (1), a new flavonoid-glycoside, is isolated as pentaacetate (2) from *polygonum recumbens* and is shown to have the structure vogetetin-4'-*O*- β -rhamnoside.

Für chemotaxonomische Untersuchungen der Familie *Polygonaceae* ist es von Bedeutung, daß die Pflanzen häufig Flavonoid-Glykoside¹⁾ enthalten. Im Zusammenhang mit unseren Studien über die Chemotaxonomie von *Polygonaceae*²⁾ — eine ganze Anzahl von Arten ist in Indien beheimatet — haben wir die Pflanze *P. recumbens* untersucht und ein neues Flavonoid-Glykosid, das *Vogelin* (1), isoliert.

Die ganze feinpulverisierte Pflanze wurde mit Petroläther und anschließend mit Chloroform extrahiert. Aus dem verbleibenden Material gewannen wir einen Äthanol-Auszug, dessen Rückstand nach Acetylierung an Silicagel chromatographiert wurde. Elution mit Benzol/Chloroform lieferte Vogelin (1) als Pentaacetat (2). Elementaranalyse und Massenspektrum ($M^+ m/e$ 672) bestätigen die Summenformel $C_{32}H_{32}O_{16}$.

Das UV-Spektrum von 2 (in Äthanol, λ_{\max} 336, 270 nm; $\lg \epsilon$ 4.25, 4.46), das sich in Gegenwart von wasserfreiem $AlCl_3$ verschiebt (λ_{\max} 394, 280 nm; $\lg \epsilon$ 4.42, 4.64), ist typisch für Flavonoide³⁾ mit freier 3-Hydroxy-Gruppe. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 1650 (Flavon-Carbonyl), 3400 (chelat. OH) und 1755/cm (Ester-Carbonyl). Im NMR-Spektrum finden sich außer den Signalen für die Rhamnosyl-Protonen⁴⁾ zwei Dubletts für vier aromatische Protonen bei δ 7.88 und 7.22 (je 2H, jedes $J = 10$ Hz, *p*-disubstituierter Phenylkern), Singulett für fünf Acetoxy-Gruppen im Bereich δ 2.0—2.36 (15H), ein Methoxy-Singulett bei δ 3.90 (3H) und ein Singulett bei δ 6.45 für das Proton im Chromonring. Ferner zeigt das NMR-Spektrum ein

*) State Forensic Science Laboratory, Medical College, Calcutta-12, Indien.

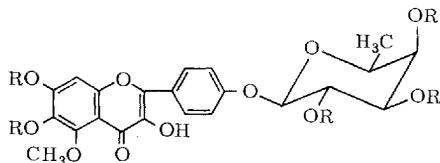
1) L. Hörhammer und H. Wagner, Chemistry of Natural Phenolic Compounds, Herausgeber W. D. Ollis, S. 185, Pergamon, Oxford 1961.

2) T. A. Geissman, Chemistry of Flavonoid Compounds, Pergamon, Oxford 1962.

3) L. Jurd in l. c. 2), S. 122.

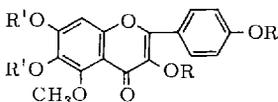
4) T. J. Mabry, J. Kagen und H. Roslet, Nuclear Magnetic Resonance Analysis of Flavonoids, Nr. 289, Texas-Univ., Texas 1964.

scharfes Ein-Proton-Singulett bei sehr niedrigem Feld (δ 13.10) für das Proton der 3-Hydroxy-Gruppe, das eine sehr starke Brücke zum C-4-Carbonyl ausbildet. Das Ausbleiben der Acetylierung dieses Hydroxyls ist der sterischen Hinderung durch den sperrigen Rhamnoseteil in 4'-Stellung zuzuschreiben. Dies wird dadurch bestätigt, daß die 3-Hydroxyl-Gruppe sich glatt acetylieren läßt, wenn der Rhamnoseanteil entfernt ist.



1: R = H

2: R = COCH₃

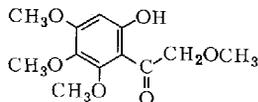


3: R = R' = H

4: R = R' = COCH₃

5: R = R' = CH₃

6: R = H; R' = CH₃



7

Hydrolyse von **2** mit 2*n* HCl ergibt ein Aglykon (**3**) und einen Zucker, der durch sein Osazon als Rhamnose identifiziert wurde. Das Aglykon bildet ein Tetraacetat (**4**) und einen Tetramethyläther (**5**).

Ein Vergleich der spektroskopischen Daten und physikalischen Konstanten des Aglykons und seines Tetraacetats sowie Tetramethyläthers mit den bereits für Vogelin und den entsprechenden Derivaten angegebenen Werten⁵⁾ deutet auf seine Identität mit Vogelin (**3**) hin. Ein zwingender Beweis für die Struktur des Aglykons ist die Isolierung von Anissäure und des Ketoäthers **7** nach Hydrolyse des Aglykon-tetramethyläthers mit äthanolischer KOH-Lösung. Außerdem ergab das Aglykon bei der Spaltung mit HJ/Acetanhydrid 3.5.6.7.4'-Pentahydroxy-flavon⁶⁾. Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß das Aglykon die Struktur **3** haben muß und daß Vogelin das Rhamnosid von Vogelin ist. Auf folgende Weise wurde die 4'-Stellung des Rhamnoseteils in **2** festgelegt:

Bei milder alkalischer Hydrolyse ergab Vogelin-pentaacetat (**2**) Vogelin (**1**), das nicht kristallisierte. Methylierung von **1** in trockenem Aceton mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat ergab ein Produkt, das nach Hydrolyse die Tri-*O*-methyl-Verbindung **6** lieferte. Da sich deren UV-Spektrum auf Natriumacetat-Zusatz nicht ändert, steht keine freie Hydroxy-Gruppe in 7-Stellung.

⁵⁾ S. Rangaswami und K. H. Rao, Proc. Indian Acad. Sci. **49A**, 241 (1959).

⁶⁾ H. Wagner, L. Hörhammer, G. Hitzler und L. Farkas, Tetrahedron Letters [London] **43**, 3849 (1965).

Bei Anwesenheit von Borsäure verschiebt sich das UV-Spektrum von Vogelin. Dies bestätigt das Vorhandensein von *o*-Hydroxy-Gruppen⁷⁾ an C-6 und C-7.

Der Struktur **2** für Vogelin-pentaacetat entspricht auch die massenspektrometrische Fragmentierung. Neben dem Molekül-Ion bei *m/e* 672 traten Peaks bei *m/e* 400, 358, 316 und 287 auf, deren zugehörige Bruchstücke aus dem Aglykonteil stammen, während die Peaks bei *m/e* 273 (Basispeak), 213, 171, 153, 111, 83 und 43 Bruchstücke aus dem Rhamnoseteil darstellen.

Wie bei fast allen in der Natur vorkommenden Flavonoid-Glykosiden⁸⁾ dürfte das Glykosid in der β -Konfiguration vorliegen, was auch mit dem IR⁹⁾- und NMR-¹⁰⁾ Spektrum übereinstimmt (drei starke Banden im Bereich 1100–1010 und eine schwache Absorption bei 860/cm sowie δ 5.08, 1 H, d, $J = 10$ Hz für $\text{Ar}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}$).

Die Verfasser sprechen Herrn Dr. *Anil B. Ray*, Ohio State University, USA, ihren herzlichen Dank für das NMR-Spektrum aus und danken ferner dem *Council of Scientific and Industrial Research* (Indien) für die Verleihung der Mitgliedschaft an einen von ihnen (P.C.G.).

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. wurden auf dem Kofler-Block ermittelt und sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden in 95proz. Äthanol (aldehyd-frei) und die IR-Spektren in Nujol gemessen. Die analytischen Proben wurden 24 Stdn. bei 80° über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet. Für die Säulen- und Dünnschichtchromatographie wurde Silicagel verwendet.

Isolierung von Vogelin-pentaacetat (2): 500 g der feinpulverisierten Pflanze von *Polygonum recumbens* wurden im Soxhlet mit Petroläther (60–80°) und dann mit CHCl₃ extrahiert. Das verbleibende Material wurde nun an der Luft getrocknet und 30 Tage mit Äthanol extrahiert. Der Rückstand des Äthanol-Extrakts wurde bei Raumtemp. mit *Acetanhydrid*/Pyridin acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielten wir einen gummiartigen Rückstand. Säulenchromatographie mit Benzol/Chloroform (1:1) lieferte ein gelbes Öl, das langsam erstarrte. Aus Äther/Petroläther (60–80°) 400 mg gelbe Nadeln, Schmp. 157°. $[\alpha]_D^{25}$: –146.6° ($c = 2.0$, CHCl₃). — MS: M⁺ *m/e* 672.

C₃₂H₃₂O₁₆ (672.6) Ber. C 57.15 H 4.76 O 38.09 1 OCH₃ 4.61
Gef. C 58.50 H 4.55 O 37.00 OCH₃ 4.51

Vogelin (1): 100 mg **2** wurden mit 3proz. äthanol. KOH-Lösung hydrolysiert, wobei 50 mg einer gummiartigen Masse erhalten wurden, die nicht kristallisierten. — Farbe auf Papier im UV: blau, nach NH₃-Behandlung violett, nach AlCl₃-Behandlung hellviolett. Im System BuOH: AcOH: H₂O (4:1:2) bei 29° R_F 0.78.

UV: In Äthanol: λ_{max} 370, 280 nm; in Äthanol + 10proz. wäßr. AlCl₃-Lösung: λ_{max} 435, 270 nm; in Äthanol + 5% NaOAc: λ_{max} 332, 282, 245 nm (sh); in Äthanol + 5% H₃BO₃ + 5% NaOAc: λ_{max} 386, 280 nm.

⁷⁾ L. Jurd in l. c. 2), S. 129.

⁸⁾ F. M. Dean, Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds, S. 301, Butterworth, London 1963.

⁹⁾ I. P. Kovalev und V. I. Litvinenko, Khim. Priordon. Soedin., Akad. Nauk Uz. SSR 4, 235 (1965), C. A. 64, 3671 b (1966).

¹⁰⁾ P. Oelrichs, J. T. B. Marschall und D. H. Williams, J. chem. Soc. [London] C 1968, 941.

Vogelein (3): 200 mg **2** wurden mit 2*n* HCl/CH₃OH (1:1) 6 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, wobei sich seidige gelbe Nadeln abschieden. Aus Methanol 93 mg gelbe Nadeln, Schmp. 282–283° (Lit.⁵): 283–284°).

UV: λ_{\max} 277, 330 nm ($\lg \epsilon$ 4.30, 4.15).

IR: 1640 (chel. Carbonyl), 3400 (chel. OH), 3600/cm (OH).

C₁₆H₁₂O₇ (316.3) Ber. C 59.22 H 3.95 O 36.84 1 OCH₃ 10.20
Gef. C 60.27 H 4.00 O 35.00 OCH₃ 9.25

Die wäbr. Mutterlauge von **3** wurde mit NaHCO₃ neutralisiert und zu einer dicken Masse konzentriert, aus der dann die *Rhamnose* isoliert und durch Bildung ihres *Osazons* (46 mg) aufgrund von Schmp., Misch-Schmp., Dünnschichtchromatogramm und IR-Spektrum identifiziert wurde.

Vogelein-tetraacetat (4): Acetylierung von 30 mg *Vogelein* (3) mit *Acetanhydrid*/Pyridin ergab eine farblose Verbindung. Aus Äthylacetat 41 mg farblose Nadeln, Schmp. 209–210° (Lit.⁵): 210–212°).

UV: λ_{\max} 315, 266 nm ($\lg \epsilon$ 4.47, 4.54).

IR: 1650 (Flavon-Carbonyl), 1735, 1740, 1235/cm (Ester-Carbonyl).

C₂₄H₂₀O₁₁ (484.4) Ber. C 59.51 H 4.13 O 36.37 Gef. C 60.56 H 4.33 O 35.86

Vogelein-tetramethyläther (5): Nach Methylierung von 20 mg *Vogelein* (3) mit 1.5 ccm *Dimethylsulfat* und 2 g wasserfreiem K₂CO₃ in 10 ccm trockenem Aceton aus Äthylacetat und Äther 25 mg farblose Nadeln, Schmp. 150–152° (Lit.⁵): 151–153°).

UV: λ_{\max} 309, 270 nm ($\lg \epsilon$ 4.39, 4.58).

IR: 1646/cm (Flavon-Carbonyl).

C₂₀H₂₀O₇ (420.4) Ber. C 64.52 H 5.38 O 30.11 Gef. C 64.87 H 5.40 O 29.26

3.5.6.7.4'-Pentahydroxy-flavon: Zu einer Mischung von 150 mg *Vogelein* (3) in 15 ccm *Acetanhydrid* wurden 8 ccm 57proz. *Jodwasserstoffsäure* gegeben und 1 Stde. unter Rückfluß auf 150–160° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung ergab 65 mg *3.5.6.7.4'-Pentahydroxy-flavon*, Schmp. >325° (Lit.⁶): 320° (Zers.).

C₁₅H₁₀O₇ (240.2) Ber. C 59.60 H 3.30 Gef. C 59.65 H 3.78 OCH₃ 0

Alkalische Hydrolyse von Vogelein-tetramethyläther (5): 150 mg **5** wurden in 5 ccm absol. Äthanol mit 0.6 g KOH 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde verdünnt, mit verd. Salzsäure (1:1) angesäuert, mit Äther extrahiert und die Äther-Schicht mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Natronlauge geschüttelt. Der Carbonat-Auszug gab nach üblicher Behandlung aus Äthanol 50 mg farblose Prismen, die als *Anissäure* (Schmp., Misch-Schmp.) identifiziert wurden.

Der phenolische Teil (in der Natronlauge-Fraktion) wurde aus Benzol/Petroläther (60–80°) kristallisiert, 90 mg hellgelbe Mikronadeln von *3.4.5-Trimethoxy-2-methoxyacetyl-phenol* (7), Schmp. 72–73° (Lit.⁵): 71–72°).

3.4'-Dihydroxy-5.6.7-trimethoxy-flavon (6): Eine Mischung von 150 mg *Vogelin* (1), 7 ccm *Dimethylsulfat* und 10 g wasserfreiem K₂CO₃ in 40 ccm trockenem Aceton wurde 10 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Lösungsmittel entfernt und das verbleibende Produkt mit 2*n* HCl hydrolysiert, wobei ein gelber Stoff ausfiel. Aus Methanol/Chloroform 95 mg orangegelbe Nadeln, Schmp. 185°.

UV: λ_{\max} 316, 270 nm ($\lg \epsilon$ 3.98, 4.27).

IR: 1635 (Flavon-Carbonyl) und 3500/cm (OH).

[229/71]