

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 (chel. 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.

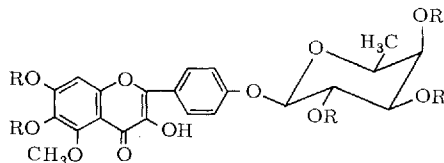
¹⁾ L. Hörhammer und H. Wagner, Chemistry of Natural Phenolic Compounds, Herausgeber W. D. Ollis, S. 185, Pergamon, Oxford 1961.

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

³⁾ L. Jurd in l. c.²⁾, S. 122.

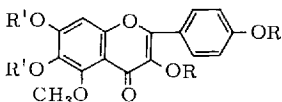
⁴⁾ T. J. Mabry, J. Kagen und H. Roslet, Nuclear Magnetic Resonance Analysis of Flavonoids, Nr. 289, Texas-Univ., Texas 1964.

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

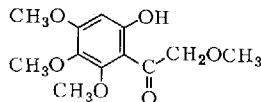


3: R = R' = H

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 Rhamnose teil 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. wäbr. 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. Prirodn. 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]