

Ergebnis. 500 ml Hexan eluieren 70 mg (0,07 %) Kristalle vom Schmp. 154–156° (2 × aus CH_2Cl_2 – CH_3OH), die sich mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ orangegelb färben und laut Massenspektrum (Molekülpeak bei m/e 410) die Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ besitzen. Dieser Triterpenkohlenwasserstoff konnte aus Substanzmangel noch nicht identifiziert werden. 500 ml Hexan–Benzol (1:1) eluieren von der Säule 50 mg (0,05 %) Kristalle vom Schmp. 251–253° (Blättchen aus CH_2Cl_2 – CH_3OH), die dem Massenspektrum nach (Molekülpeak bei m/e 428) die Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$ haben und im IR-Spektrum mit 22-Hopanol identisch sind. 500 ml Benzol eluieren schließlich 20 mg (0,02 %) β -Sitosterin vom Schmp. 135–136°.

22-Hopanol ist auch aus den beiden Farnen *Diplopterygium glaucum* und *Cyathea manniana* bekannt.¹

Farn. Gymnocarpium dryopteris (L.) Newm.

Herkunft. Thüringer Wald, in Mischwald zwischen Atzerode und Trusental, 700 m ü.M., im Juli 1968 gesammelt.

Aufarbeitung. 500 g getrocknete und gemahlene Farnwedel werden mit Hexan extrahiert, der Extrakt eingedampft, mit MeOH–Kalilauge verseift und der Neutralanteil in 200 ml Hexan über Nacht bei 20° aufbewahrt. Das danach ausgeschiedene Produkt (A) wird abgesaugt und das Filtrat über 200 g Al_2O_3 (Akt. II, neutral) chromatographiert.

Ergebnis. 6000 ml Hexan eluieren 1,0 g (0,2 %) *Wachs* in farblosen Blättchen vom Schmp. 63–68°, 3000 ml Benzol 2,0 g (0,4 %) *Wachs* in farblosen Blättchen vom Schmp. 62–63° und 1000 ml Benzol–Äther (8:2) 0,2 g (0,04 %) β -Sitosterin vom Schmp. 136–137°. A liefert aus Methanol ein Carotinoid in orangeroten Kristallen vom Schmp. 182–183°; Ausb.: 20 mg (0,004 %). Triterpene wurden nicht gefunden.

Anmerkung—Herrn Prof. Dr. G. Follmann, Kassel, danke ich für die Beschaffung von *D. canariensis* und Herrn Dr. G. Ohloff, Genf, für die Aufnahme der Massenspektren.

¹ G. BERTI und F. BOTTARI, Constituents of Ferns, in *Progress in Phytochemistry*, Vol. 1, S. 589, Interscience, New York (1968).

GYMNOSPERMAE

CYCADACEAE

ÜBER 2,3-DIHYDROBIFLAVONE IN *CYCAS REVOLUTA**

HANS GEIGER und WALTER DE GROOT PFLEIDERER

Lehrstuhl für organische Chemie der Universität 7000 Stuttgart-Hohenheim, Germany

(Received 6 January 1971)

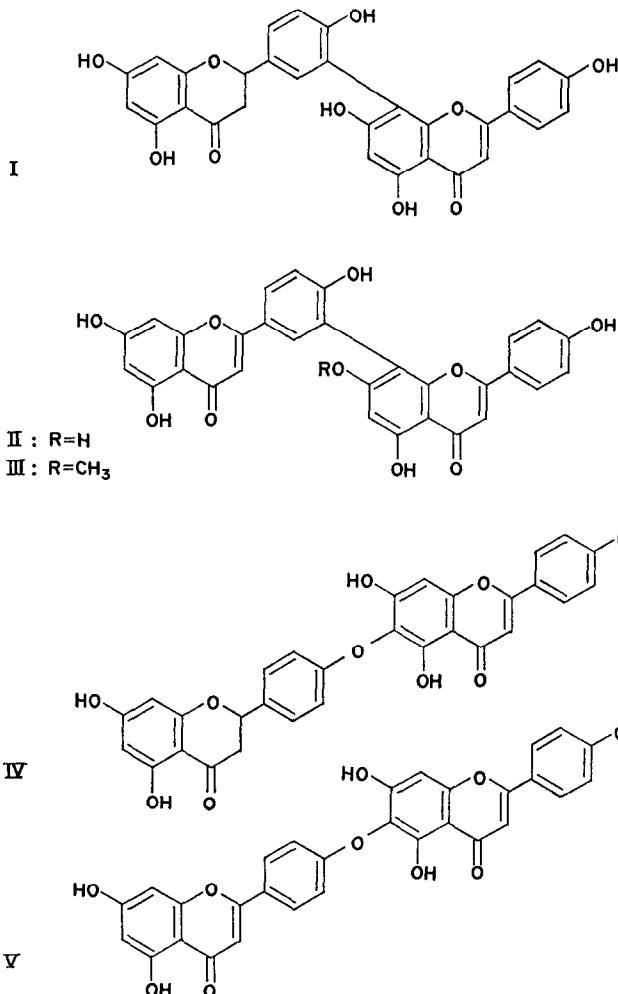
Zusammenfassung—Aus Blättern von *Cycas revoluta* wurden 2,3-Dihydroamentoflavon und 2,3-Dihydrohinokiflavon, sowie Amentoflavon isoliert. Sotetsuflavon und Hinokiflavon wurden chromatographisch nachgewiesen.

Abstract—2,3-Dihydroamentoflavone, 2,3-dihydrohinokiflavone and amentoflavone have been isolated from *Cycas revoluta* leaf. Hinokiflavone and sotetsuflavone have been detected by TLC.

* Herrn Professor Dr. S. Beckmann zum 65. Geburtstag gewidmet.

NACHDEM wir kürzlich in *Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng verschiedene 2,3-Dihydrobiflavone aufgefunden haben,¹ schien es wünschenswert festzustellen, ob derartige Verbindungen auch in anderen biflavanoführenden Pflanzen vorkommen.

Als Erstes haben wir *Cycas revoluta* Thunb., eine *Metasequoia glyptostroboides* ziemlich fernstehende Pflanze, untersucht. Dabei ergab sich, daß auch diese Pflanze Dihydrobiflavone und zwar 2,3-Dihydroamentoflavon (I) sowie 2,3-Dihydrohinokiflavon (IV) enthält.



Ausserdem konnten wir noch Amentoflavon (II) isolieren, und Sotetsuflavon (III) sowie Hinokiflavon (V) chromatographisch nachweisen.

II and IV sind in jeder Hinsicht identisch mit den entsprechenden Präparaten aus *Metasequoia*.¹ Die Struktur von I ergab sich aus der Elementaranalyse und der Methylierung zu dem bekannten 2,3-Dihydroamentoflavonhexamethyläther.¹

¹ S. BECKMANN, H. GEIGER und W. DE GROOT PFLEIDERER, *Phytochem.* vorstehend.

Die Tatsache, daß wir Sotetsuflavon nur spurenweise gefunden haben, während es anderen Angaben zufolge das Hauptbiflavon von *Cycas revoluta* ist,² dürfte damit zusammenhängen, daß wir im Gegensatz zu den japanischen Autoren mit hier gewachsenem Gewächshausmaterial arbeiteten.

Das Auftreten von 2,3-Dihydrobiflavonen in zwei so verschiedenen Gymnospermen wie Cycas und Metasequoia lässt vermuten, daß sie auch in weiteren biflavonführenden Pflanzen enthalten sind und nur wegen ihrer geringen Kristallisationsfreudigkeit bislang noch nicht isoliert werden konnten.

EXPERIMENTELLER TEIL

400 g feingemahlene, mit Petrolather vorextrahierte Blattfiedern von *Cycas revoluta* Thunb. wurden in einem Durchflussextraktor mit dem Methyläthylketon–H₂O–Azeotrop 2 Tage extrahiert. Der 1.Vak. vom Lösungsmittel befreite Extrakt wurde wie früher³ beschrieben, an einer Polyamidsäule (Polyamid 6 von Machery, Nagel u.Co., Duren) mit H₂O, dem steigende Mengen Aceton zugefügt wurden, chromatographiert. Nach einem grösseren Vorlauf erschienen mit geringer Überlappung nacheinander I–III, II, IV und V im Eluat, dessen Fraktionen dunnschichtchromatographisch untersucht wurden. (Schicht: Polyamid DC 66 von Machery, Nagel u.Co., Duren; Fließmittel: Methanol–Nitromethan (3:4); in diesem System¹ hat I ungefähr denselben *R_f*-Wert wie V; die übrigen *R_f*-Werte finden sich *loc. cit.*¹

Zur weiteren Trennung wurden entsprechende Fraktionen vereinigt und an Sephadex LH 20 mit Aceton–MeOH–H₂O (2:1:1) chromatographiert (Reihenfolge: I–III, IV, II und V). Im einzelnen wurden erhalten: 210 mg 2,3-Dihydroamentoflavon (I). Aus wasserhaltigem MeOH gelbe Kristallaggregate vom Schmp. 216–218°, die zur Analyse bei 100° 10^{–2} Torr getrocknet wurden. (C₃₀H₂₀O₁₀ (540,5) Ber. C, 66,65; H, 3,73; Gef. C, 66,24; H, 3,91 %.) Der in üblicher Weise dargestellte Hexamethylather ist in jeder Hinsicht mit dem *loc. cit.*¹ beschriebenen I-Hexamethylather identisch.

390 mg Amentoflavon (II), das aus MeOH in mikroskopisch kleinen, gelben Kristallen mit 2,5 Mol H₂O erhalten wird. Schmp. und Mischschmp. 250–260°.

120 mg 2,3-Dihydrohinokiflavon (IV). Aus Pyridin–ÄtOH blassgelbe Nadeln, die 1 Mol Pyridin und 0,5 Mol H₂O enthalten. Schmp. und Mischschmp. 314–315°.

III und V konnten nur chromatographisch nachgewiesen werden, für eine präparative Abtrennung waren die Mengen zu gering.

Anmerkung—Herrn A. Schöchle, dem ehemaligen Direktor der Stuttgarter Wilhelma sind wir für die Überlassung von Pflanzenmaterial zu grossem Dank verpflichtet.

² T. KARIYONE und T. SAWADA, *J. Pharm. Soc. Japan* **78**, 1013 (1958).

³ S. BECKMANN und H. GEIGER, *Phytochem.* **7**, 1667 (1968).