

Phytochemistry, 1973 Vol. 12, pp. 465 to 466. Pergamon Press. Printed in England.

## DIE BIFLAVONE VON *TAXODIUM DISTICHUM*

H. GEIGER und W. DE GROOT-PFLEIDERER\*

Abteilung Organische Chemie der Universität (LH) Hohenheim, D-7000-Stuttgart-70, Deutschland

(Eingegangen 16. September 1972. Angenommen 5. Oktober 1972)

**Key Word Index**—*Taxodium distichum*; Taxodiaceae; biflavones; amentoflavone; hinokiflavone.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Biflavone der Taxodiaceen haben wir nach *Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng<sup>1</sup> zunächst die ebenfalls laubabwerfende Art *Taxodium distichum* Rich. untersucht, nachdem orientierende Versuche ergeben hatten, daß diese Pflanze ausser dem schon früher aufgefundenen Hinokiflavon<sup>2</sup> noch beträchtliche Mengen weiterer Biflavone enthält. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

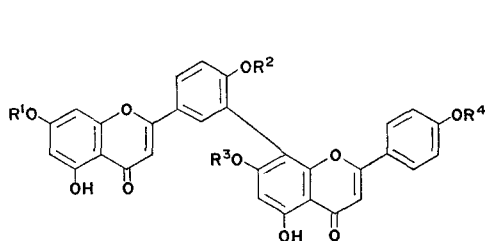
TABELLE 1. AUSBEUTEN UND  $R_f$ -WERTE DER FLAVONOIDE AUS *Taxodium distichum*

Verbindung	$\mu\text{g/g}$	$R_f$ -Wert		Verbindung	$\mu\text{g/g}$	$R_f$ -Wert	
		A	B			A	B
Amentoflavon (I)	90	0,05	0,21	Hinokiflavon (V)	815	0,11	0,18
Bilobetin (II)	245	0,27	0,38	Isocryptomerin (VI)	160	0,43	0,27
Amentoflavon-7,4''-dimethyläther (III)	890	0,62	0,54	Cryptomerin A (VII)	680	0,36	0,24
Sciadopitysin (IV)	70	0,87	0,68	Cryptomerin B (VIII)	265	0,73	0,35
				Apigenin (IX)	95		0,34

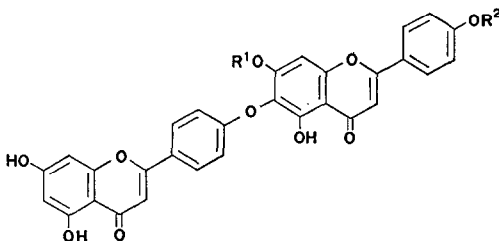
A: Fließmittel = Nitromethan-MeOH (7:3); Schicht Polyamid 66.

B: Fließmittel = MeOH-HOAc (9:1); Schicht = Polyamid 66.

Die Identifizierung der einzelnen Verbindungen durch Derivate und Abbauprodukte erfolgte wie früher beschrieben. Sämtliche Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen; die Zahl der -OMe-Gruppen wurde dem NMR-Spektrum entnommen. I, III, IV, V, VI und IX wurden ausserdem noch direkt mit authentischem Material verglichen (Misch-Schmp., DC). Zu den Schmelzpunkten (vgl. Experimentelles) ist zu bemerken, daß mit Ausnahme von III, das zwei Schmelzpunkte hat, alle Verbindungen ihr Kristalllösungsmittel vor dem Schmelzen abgeben und damit nur der Schmelzpunkt der solvatfreien Verbindungen beobachtet wurde.



- (I)  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$   
 (II)  $R^1 = R^3 = R^4 = H$ ;  $R^2 = Me$   
 (III)  $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 = R^4 = Me$   
 (IV)  $R^1 = R^2 = R^4 = Me$ ;  $R^3 = H$



- (V)  $R^1 = R^2 = H$   
 (VI)  $R^1 = Me$ ;  $R^2 = H$   
 (VII)  $R^1 = H$ ;  $R^2 = Me$   
 (VIII)  $R^1 = R^2 = Me$

\* Neue Anschrift: Facultad de Ciencias U.M.S.A., Departamento de Química, Casilla Nr. 303, La Paz, Bolivia.

<sup>1</sup> S. BECKMANN, H. GEIGER und W. DE GROOT-PFLEIDERER, *Phytochem.* **10**, 2465 (1971).

<sup>2</sup> T. SAWADA, *J. Pharm. Soc. Japan* **78**, 1023 (1958).

Ein Vergleich der Biflavon Ausstattung von *Metasequoia* und *Taxodium* zeigt eine weitgehende Übereinstimmung des Musters. Ob Dihydrobiflavone in *Taxodium distichum* tatsächlich fehlen, oder ob sie nur in dem von uns untersuchten Herbstlaub nicht mehr vorhanden waren, wird noch untersucht. Im übrigen ist der Unterschied gering. In der Amentoflavongruppe beschränkt er sich auf die Monomethyläther: Bilobetin bei *Taxodium* und Sotetsuflavon bei *Metasequoia*. Da aber diese Verbindungen Vorstufen der beiden Pflanzen gemeinsamen Di- und Trimethyläther III und IV sind, besteht in dieser Hinsicht kein Unterschied in der Synthesefähigkeiten beider Pflanzen. In der Hinokiflavongruppe dagegen besitzt *Taxodium* zusätzlich die Fähigkeit die 4''-Stellung zu methylieren, wodurch in dieser Pflanze zusätzlich zu den auch in *Metasequoia* vorkommenden Verbindungen V und VI noch VII und VIII zu finden sind. Andere Biflavontypen, z.B. Cupressu- oder Agathisflavon, wurden weder in *Metasequoia* noch in *Taxodium* aufgefunden.

#### EXPERIMENTELLES

1 kg lufttrockenes, feingemahlendes und mit Petrol. (Sdp. 60–90°) vorextrahiertes Herbstlaub von *Taxodium distichum*, das im Herbst 1969 im Exotischen Garten in Stuttgart-Hohenheim gesammelt worden war, wurde 3 Tage mit Ät<sub>2</sub>O extrahiert. Das aus dem Ätherextrakt wie früher beschrieben<sup>1</sup> abgetrennte rohe Biflavongemisch wurde zunächst durch Craigverteilung in dem *loc. cit.*<sup>1</sup> beschriebenen Phasensystem grob aufgetrennt. Nach 290 Überführungen wurde eine Fraktion entnommen, die alles IV und einen Teil VIII enthielt; nach 440 Überführungen wurde in 4 Fraktionen unterteilt. Die erste, langsamste enthielt nur I, die zweite I, II, V, VI und IX, die dritte III, V, VI und VII und die vierte VIII. Die weitere Auftrennung und Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Sephadex LH20-Me<sub>2</sub>CO-MeOH-H<sub>2</sub>O;<sup>1</sup> Reihenfolge der Elution: IV, III+VIII, VI+VII+IX, II, I, V) und Umkristallisieren. Ausschliesslich durch Umkristallisieren mussten VI und VII getrennt werden, denn diese beiden Verbindungen sind in den meisten Lösungsmitteln so schwer löslich, daß die Suche nach geeigneten chromatographischen Systemen wenig aussichtsreich erschien. Es wurde aber gefunden, daß VI in DMF-ÄtOH (1:1) und VII in DMF-Me<sub>2</sub>CO (1:1) besonders schwer löslich sind; ihre Trennung gelingt durch häufiges Umkristallisieren aus diesen beiden Lösungsmittelgemischen. Auch die Trennung von IV und VIII gelingt ausser durch Chromatographie durch Umkristallisieren; beim Stehenlassen einer Lösung des Gemischs in DMF in einer feuchten Atmosphäre kristallisiert hauptsächlich VIII aus, während in DMF-Me<sub>2</sub>CO (1:1) IV schwerer löslich ist als VIII. Durch geeignete Kombination der angegebenen Methoden wurden erhalten: Amentoflavon (I). Aus H<sub>2</sub>O-haltigem Me<sub>2</sub>CO gelbes Kristallpulver (Sesterhydrat). Schmp. 252–260°. (Lit: 260–262°).<sup>3</sup> Bilobetin (II). Aus H<sub>2</sub>O-haltigem Me<sub>2</sub>CO als Sesquihydrat in Form gelber Kriställchen vom Schmp. 316–319° (Zers.) (Lit: für Sesterhydrat 320° (Zers.)).<sup>4</sup> Amentoflavon-7'',4''-dimethyläther (III). Das Monohydrat wird aus feuchtem Me<sub>2</sub>CO in zitronengelben kleinen Prismen erhalten, die erst bei 220° schmelzen, dann bei 240–250° wieder erstarren um dann bei 318–320° zu schmelzen.<sup>1</sup> Sciadopitysin (IV). Aus DMF-Me<sub>2</sub>CO kleine, gelbe Prismen vom Schmp. 288–289°. Hinokiflavon (V). Aus DMF-Me<sub>2</sub>CO gelbe Nadeln, die 2 Mol DMF enthalten und sich oberhalb 330° zersetzen.<sup>1</sup> Isocryptomerin (VI). Aus DMF-Me<sub>2</sub>CO blassgelbe, seidenglanzende Nadeln, die 2 Mol DMF enthalten. Schmp. 308–310° (Zers.) (Lit: 310° (Zers.)).<sup>1,5</sup> Cryptomerin A (VII). Aus feuchtem DMF-Me<sub>2</sub>CO Drusen von gelben Lanzetten (Monohydrat). Schmp. 306–308° (Zers.) (Lit.: 308–310° (Zers.)).<sup>6</sup> Cryptomerin B (VIII). Blassgelbe seidenglanzende Nadeln, die 0,5 Mol DMF enthalten. Schmp. 305–307° (Zers.) (Lit.: 302–303° (Zers.)).<sup>6</sup> Apigenin (IX). Aus ÄtOH-H<sub>2</sub>O, gelbe Blättchen vom Schmp. 348–350°.

*Anerkennungen*—Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Gewährung von Sachmitteln, Herrn Professor Dr. G. Buchloh, Hohenheim für die Überlassung von Pflanzenmaterial und dessen Identifizierung.

<sup>3</sup> G. DI MODICA, P. R. ROSSI und A. M. RIVERO, *Rend. Acad. Naz. Lincei* **27**, 127 (1959).

<sup>4</sup> W. BAKER, A. C. M. FINCH, W. D. OLLIS und K. W. ROBINSON, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1477 (1963).

<sup>5</sup> H. MIURA und N. KAWANO, *Chem. Pharm. Bull. Japan* **15**, 232 (1967).

<sup>6</sup> H. MIURA, N. KAWANO und A. C. WAISS, JR., *Chem. Pharm. Bull. Japan* **14**, 1404 (1966).