

Hildebert Wagner, Heinz Danninger, Otto Seligmann, Mihaly Nogradi<sup>\*)</sup>,  
Lorand Farkas<sup>\*)</sup> und Norman Farnsworth

Synthese von Glucuroniden der Flavonoid-Reihe, II<sup>1)</sup>

## Isolierung von Kämpferol-3- $\beta$ -D-glucuronid aus *Euphorbia esula* L. und seine Synthese

Aus dem Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München und dem  
Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, University of Pittsburg, Pa.

(Eingegangen am 17. Juli 1970)

■  
Aus den oberirdischen Teilen von *Euphorbia esula* L. (*Euphorbiaceae*) wurde ein Flavon-glykosid isoliert und als 3,5,7,4'-Tetrahydroxy-flavon(Kämpferol)-3- $\beta$ -D-glucuronid (**8**) identifiziert. Seine Struktur wurde durch Kupplung von 7,4'-Dibenzyl-kämpferol mit  $\alpha$ -Acetobromglucuronsäure-methylester, Darstellung des Vollacetats, Entbenzylierung und Verseifung zu **8** bewiesen.

Synthesis of Glucuronides in the Flavonoid-Series, II<sup>1)</sup>

Isolation of Kaempferol-3- $\beta$ -D-glucuronide from *Euphorbia esula* L.

From the aerial parts of *Euphorbia esula* L. (*Euphorbiaceae*) a flavone-glycoside was isolated and identified as 3,5,7,4'-tetrahydroxyflavone(kaempferol)-3- $\beta$ -D-glucuronide (**8**). Its structure was confirmed by coupling of 7,4'-dibenzylkaempferol with methyl(tri-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl bromide)-uronate, followed by total acetylation, debenzylation and saponification to **8**.

■  
Kürzlich berichteten wir über das erste Ergebnis einer phytochemischen und biologischen Untersuchung von *Euphorbia esula* L., über die Isolierung von  $\beta$ -Sosterol, 24-Methylen-cycloartanol sowie verschiedener Alkane und Alkanole aus dem Hexanextrakt (A) der oberirdischen Teile<sup>2)</sup>. Eine Weiterextraktion der Droge mit Methanol und Fraktionierung mit verschiedenen Lösungsmitteln lieferte eine flavonhaltige Fraktion (C-4), aus der wir jetzt durch Polyamid-Säulenchromatographie das Hauptflavon von Schmp. 177.5—178° isolieren konnten. Das UV-Spektrum war durch zwei Banden bei 266 und 354 m $\mu$ , das IR-Spektrum durch zwei Carbonylbanden bei 1645 und 1725/cm charakterisiert.

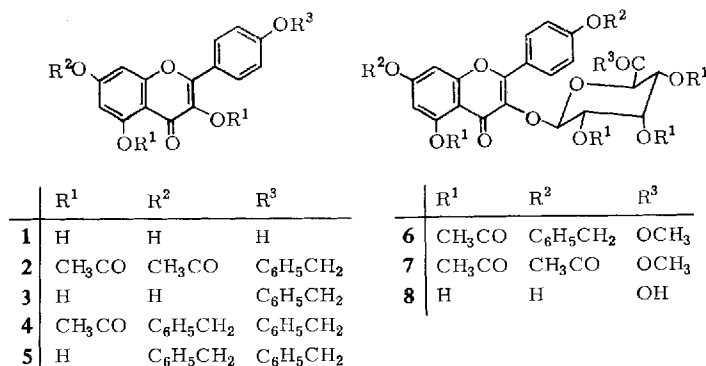
<sup>\*)</sup> Ständige Adresse: Hungarian Academy of Science, Budapest (Hungary).

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. Wagner, H. Danninger, O. Seligmann und L. Farkas, Chem. Ber. 103, 3674 (1970), vorstehend.

<sup>2)</sup> N. R. Farnsworth, H. Wagner, L. Hörhammer, H. P. Hörhammer und H. H. S. Fong, J. pharmac. Sci. 57, 933 (1968).

Das Flavon gab nach einstdg. Hydrolyse mit 6proz. Salzsäure Kämpferol (3.5.7.4'-Tetrahydroxy-flavon) (1) und Glucuronsäure. Die Identifizierung der Spaltprodukte erfolgte durch dünn- und papierchromatographischen Vergleich mit Testsubstanzen. Nach dem UV-spektroskopischen Verhalten im Na-Acetat-Medium (Verschiebung der Bande I von 354 nach 370 m $\mu$ ), den Farbreaktionen und der relativ leichten Hydrolysierbarkeit<sup>3)</sup> mußte die Glucuronsäure mit dem C-3-Hydroxyl verknüpft sein. Da nach dem IR-Spektrum und Chromatogrammvergleich Identität mit einem von *Stadtmann* und *Pohl*<sup>4)</sup> aus *Euphorbia cyparissias* L. isolierten Flavonolglykosid gleicher Struktur bestand, sollte es sich bei dem Glykosid um das Kämpferol-3- $\beta$ -D-glucuronid (8) handeln.

Dieses Glucuronid ist erstmals von *Harborne*<sup>3)</sup> als Inhaltsstoff von *Phaseolus vulgaris* L. und von *Egger* und *Keil*<sup>5)</sup> als Flavonbestandteil von *Anemone alpina* L. beschrieben worden. In kristalliner Form dürfte es erstmals von *Stadtmann* und *Pohl*<sup>4)</sup> aus *Euphorbia cyparissias* L. und von *Dumkow*<sup>6)</sup> aus *Euphorbia lathyris* L. isoliert worden sein. Der Schmelzpunkt wird mit 187–188° bzw. 189–190.5° angegeben. Die optische Drehung, NMR-Daten und Derivate von 8 wurden nicht mitgeteilt.



Zum Strukturbeweis von 8 synthetisierten wir das Glucuronid aus 7.4'-Dibenzyl-kämpferol (5) und  $\alpha$ -Acetobromglucuronsäure-methylester.

Zur Darstellung von 5 gingen wir von 2.4.6-Trihydroxy- $\omega$ -benzoyloxy-acetophenon<sup>7)</sup> aus und kondensierten dieses mit 4-Benzoyloxy-benzoesäureanhydrid<sup>8)</sup> nach einem von *Kuhn* und *Löw*<sup>9)</sup> modifizierten *Allan-Robinson*-Verfahren<sup>10)</sup> zum 4'-Benzyl-kämpferol (3). Benzylisierung des Triacetats von 3 (2) und nachfolgende Verseifung lieferte das zur Glykosidierung erforderliche 7.4'-Dibenzyl-kämpferol (5). Dieses kuppelten wir mit  $\alpha$ -Acetobromglucuronsäure-methylester<sup>11)</sup> nach einer von uns

<sup>3)</sup> J. B. Harborne, *Phytochemistry* **4**, 107 (1965).

<sup>4)</sup> H. Stadtmann und R. Pohl, *Naturwissenschaften* **53**, 362 (1966), und H. Stadtmann, Dissertation, Univ. Freiburg 1967.

<sup>5)</sup> K. Egger und M. Keil, *Ber. dtsch. bot. Ges.* **78**, 153 (1965).

<sup>6)</sup> K. Dumkow, *Z. Naturforsch.* **24b**, 358 (1969).

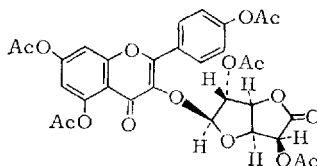
<sup>7)</sup> T. Heap und R. Robinson, *J. chem. Soc. [London]* **1926**, 2336.

<sup>8)</sup> H. Pacheco und A. Grouiller, *Bull. Soc. chim. France* **3**, 779 (1965).

<sup>9)</sup> H. Kuhn und I. Löw, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **77**, 196 (1944).

<sup>10)</sup> J. Allan und R. Robinson, *J. chem. Soc. [London]* **125**, 2192 (1925).

<sup>11)</sup> G. N. Bollenback, J. W. Long, D. G. Benjamin und I. A. Lindquist, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3310 (1954).



9

modifizierten *Koenigs-Knorr-Methode*<sup>12)</sup> in Pyridin und mit Silberoxid als Katalysator. Wir reinigten das Kupplungsprodukt an einer Kieselgelsäule und über das Vollacetat (6) und erhielten nach katalytischer Entbenzylierung und Acetylierung das 3-Hydroxy-5.7.4'-triacetoxylavon-3-[β-D-glucuronid-methylester-triacetat] (7). Aus diesem erhielten wir nach vorsichtiger Verseifung mit *n* NaOH in der Kälte 8 vom Schmp. 180–182° und der optischen Drehung  $[\alpha]_D^{25}$ : –52.4° (in Pyridin/Wasser 1 : 1). Im Misch-Schmelzpunkt und in allen anderen Daten war das synth. Glucuronid identisch mit der aus *Euphorbia esula* L. und *Euphorbia cyparissias* L.<sup>4)</sup> isolierten Verbindung. Acetylierung von synth. 8 lieferte das Pentaacetat des Kämpferol-3-[β-D-glucuronid-γ-lactons] (9), dessen Zuckeranteil wie bei dem, in der vorangegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> dargestellten Quercetin-3-[β-D-glucuronid-γ-lacton]-hexaacetat in der Furanoseform vorliegen dürfte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Sachbeihilfen.

Für die Überlassung von natürlichem Kämpferol-3-glucuronid haben wir Herrn Prof. Dr. R. Pohl, Freiburg, herzlich zu danken.

### Beschreibung der Versuche<sup>13)</sup>

*Isolierung von Kämpferol-3-β-D-glucuronid aus Euphorbia esula* L.: Die oberirdischen Teile von *Euphorbia esula* L. wurden im Sommer 1964 in Greensburg, Pennsylvania (USA), gesammelt. Ein Drogen-Muster wurde im Carnegie Museum (Pittsburgh) und im Department for Pharmacognosy der Universität Pittsburgh hinterlegt.

Das gepulverte Pflanzenmaterial (27.57 kg) wurde zunächst mit Skellysolv B (n-Hexan) 72 Stdn. im Lloyd-Extraktor ausgezogen und der Extrakt zur Isolierung von Terpenen und Kohlenwasserstoffen verwendet<sup>2)</sup>.

Anschließende Extraktion mit Methanol für 27 Stdn., Konzentration auf 4 l, Zugabe von 4 l Wasser, Abdestillation des Methanols i. Vak. und Gefriertrocknung der wäßrigen Phase lieferten 1688 g eines dunkelgrünen Pulvers (Fraktion C). Davon wurden 500 g in etwa 2 l Wasser unter Erwärmen gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad auf etwa 1 l eingengt und 24 Stdn. bei +5° aufbewahrt. Von dem grünen Niederschlag wurde abfiltriert und die klare, braune Lösung nochmals mit Chloroform extrahiert; Trockenrückstand des Chloroform-Auszugs 6.78 g (Fraktion C-1). Nachfolgende Ätherextraktion lieferte nach Trocknung 2.97 g der Fraktion C-2. Eine dritte Fraktion (C-3, 19.50 g) wurde durch mehrmalige Äthylacetat-Ausschüttelung der wäßrigen Phase erhalten. Nachfolgende mehrmalige Äthylacetat/

<sup>12)</sup> E. Koenigs und L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 974 (1901).

<sup>13)</sup> Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 aufgenommen.

Methanol (9 : 1)-Extraktion ergab 5.93 g der flavonhaltigen *Fraktion C-4*. Die gesamte Menge von C-4 wurde in etwa 30 ccm Methanol an einer Polyamidsäule (200 g) mit Methanol als Elutionsmittel chromatographiert. Es wurden insgesamt 85 Fraktionen zu 50 ccm aufgefangen. Nach der Polyamid-DC enthielten die Fraktionen 30–85 ein einziges Hauptflavon. Diese Fraktionen wurden vereinigt, i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand in wenig heißem Methanol aufgenommen. Das bei Raumtemp. ausgefallene hellgelbe Flavon wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.187 g. Nach Trocknung bei 100° i. Vak. Schmp. 177.5–178°.

UV (Methanol p. a.):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 266 (4.30), 354 m $\mu$  (4.20). — In Na-Acetat-Lösung: 266, 370 m $\mu$ .

IR (KBr):  $\nu_{\text{CO}}$  1645 und 1725/cm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$  (462.4) Ber. C 54.55 H 3.92 Gef. C 54.40 H 3.98

Einstdg. Hydrolyse von **8** mit 6proz. *Salzsäure* lieferte als Aglykon 3.5.7.4'-*Tetrahydroxyflavon* (*Kämpferol*), identifiziert durch DC-Vergleich mit authent. Kämpferol (Polyamid + 20% Cellulose, Benzol/Dioxan/Ameisensäure 4 : 5 : 1,  $R_F$  0.40).

Im Hydrolysat wurde nach Neutralisation mit *Bariumhydroxid* durch PC *Glucuronsäure* nachgewiesen (Pyridin/Äthylacetat/Eisessig/Wasser 5 : 5 : 1 : 3,  $R_F$  0.32, Sichtbarmachung mit Anilinthalatatlösung).

*Synth.* 4'-Benzyloxy-3.5.7-triacetoxy-flavon (4'-Benzyl-kämpferol-triacetat) (**2**): 2.0 g 2.4.6-Trihydroxy- $\omega$ -benzoyloxy-acetophenon<sup>7)</sup>, 12.5 g 4-Benzyloxy-benzoesäureanhydrid<sup>8)</sup> und 4 ccm Triäthylamin wurden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt<sup>9,10)</sup>. Das Reaktionsgemisch gossen wir in eine Mischung aus 200 ccm Methanol und 8 ccm 60proz. *Kalilauge*, erhitzen weitere 30 Min. unter Rückfluß, gaben dann 200 ccm Wasser hinzu, dampften i. Vak. bei 30° das Methanol ab, gaben nochmals 1 l Wasser hinzu, filtrierten und neutralisierten das Filtrat mit *Kohlendioxid*. Die Ausfällung wurde abfiltriert, getrocknet und über eine Kieselgelsäule mit Toluol/Äthylacetat (5 : 4) als Eluiermittel gereinigt. Wir acetylierten das gereinigte Produkt mit *Acetanhydrid*/Pyridin nach der üblichen Methode und kristallisierten aus Äthanol um. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 149–150°, Ausb. 1.33 g (38%). DC (Kieselgel, Toluol/Äthylacetat 5 : 4):  $R_F$  0.6.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS): 3-, 5-, 7- $\text{CH}_3\text{CO}$   $\delta$  2.2–2.55;  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  5.13 (s); 6-H 6.85 (d,  $J = 2.3$  Hz); 3', 5'-H 7.08 (d,  $J = 9$  Hz); 8-H 7.32 (d,  $J = 2.3$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.4 (s); 2', 6'-H 7.82 (d,  $J = 9$  Hz).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_9$  (502.5) Ber. C 66.93 H 4.41 3  $\text{COCH}_3$  25.70

Gef. C 67.20 H 4.40  $\text{COCH}_3$  25.69

*Synth.* 3.5.7-Trihydroxy-4'-benzyloxy-flavon (4'-Benzyl-kämpferol) (**3**): 2.0 g **2** wurden in 200 ccm Äthanol/Aceton (1 : 1) mit 50 ccm 3proz. *Natronlauge* unter Rückfluß erhitzt. Wir versetzten mit 60 ccm heißem Wasser, säuerten mit 5proz. *Salzsäure* an und ließen auskristallisieren. Aus Äthanol kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 220–222°, Ausb. 1.4 g (93%). DC (Kieselgel, Toluol/Äthylacetat 5 : 4):  $R_F$  0.74.

UV (Methanol p. a.):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 267 (4.29), 364 (4.33); Infl. 322 m $\mu$  (4.11).

NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , int. TMS):  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$   $\delta$  5.22 (s); 6-H 6.28 (d,  $J = 2$  Hz); 8-H 6.51 (d,  $J = 2$  Hz); 3', 5'-H 7.2 (d,  $J = 9.5$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.49 (s); 2', 6'-H 8.18 (d,  $J = 9.5$  Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (376.4) Ber. C 70.21 H 4.29 Gef. C 70.00 H 4.21

*Synth.* 7.4'-Dibenzyloxy-3.5-diacetoxy-flavon (7.4'-Dibenzyl-kämpferol-diacetat) (**4**): 2.0 g **2**, 0.9 g *Benzylchlorid*, 0.44 g *Kaliumjodid* und 4 g geglühtes *Kaliumcarbonat* wurden in 50 ccm

trocknem Aceton 35 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Wir filtrierten, wuschen den Rückstand mit Aceton und dampften das Filtrat i. Vak. bei 30° zur Trockne ein. Aus Äthanol/Chloroform Nadeln vom Schmp. 171–173°, Ausb. 1.4 g (64%). DC (Kieselgel; Toluol/Äthylacetat 5 : 4):  $R_F$  0.65.

NMR ( $CDCl_3$ , int. TMS): 3-, 5- $CH_3CO$   $\delta$  2.22–2.5;  $-O-CH_2-C_6H_5$  5.15 (s); 6-H 6.72 (d,  $J = 2.5$  Hz); 8-H 6.91 (d,  $J = 2.5$  Hz); 3'-, 5'-H 7.08 (d,  $J = 9$  Hz); 2  $C_6H_5$  7.42 (s); 2'-, 6'-H 7.8 (d,  $J = 9$  Hz).

$C_{33}H_{26}O_8$  (550.5) Ber. C 71.99 H 4.76 Gef. C 71.85 H 4.65

*Synth. 3,5-Dihydroxy-7,4'-dibenzoyloxy-flavon (7,4'-Dibenzyl-kämpferol) (5):* 2.0 g **4** wurden nach der zur Darstellung von **3** beschriebenen Methode verseift. Nach Umkristallisieren aus Äthanol kleine, gelbe, quadratische Kristalle vom Schmp. 157–159°, Ausb. 1.7 g (92%). DC (Kieselgel, Toluol/Äthylacetat 5 : 4):  $R_F$  0.86.

UV (Methanol p. a.):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 217 (4.34), 354 (4.34); Infl. 322 m $\mu$ . (4.13).

NMR ( $(CD_3)_2SO$ , int. Stand.):  $-O-CH_2-C_6H_5$   $\delta$  5.22 (s); 6-H 6.45 (d,  $J = 2.3$  Hz); 8-H 6.84 (d,  $J = 2.3$  Hz); 3'-, 5'-H 7.2 (d,  $J = 9$  Hz);  $C_6H_5$  7.47 (s); 2'-, 6'-H 8.19 (d,  $J = 9$  Hz); 3-OH 9.61 (s); 5-OH 12.5 (s).

$C_{29}H_{22}O_6$  (466.5) Ber. C 74.67 H 4.75 Gef. C 74.52 H 4.56

*Synth. 3-Hydroxy-7,4'-dibenzoyloxy-5-acetoxy-flavon-3-[\beta-D-glucuronid-methylester-triacetat] (7,4'-Dibenzyl-5-acetyl-kämpferol-3-[\beta-D-glucuronid-methylester-triacetat] (6):* 1.5 g **5** und 1.6 g nach Bollenback und Mitarbb.<sup>11)</sup> hergestellter  $\alpha$ -Acetobromglucuronsäure-methylester wurden mit 1.5 g wasserfreiem Calciumsulfat und 1.8 g Silberoxid in 30 ccm Pyridin 2 Stdn. unter Lichtabschluß geschüttelt<sup>12)</sup>. Anschließend rührten wir das Reaktionsgemisch langsam in 100 ccm 10proz. Kaliumchloridlösung ein, säuerten mit 10proz. Essigsäure an, filtrierten und wuschen die Fällung mehrmals mit Wasser nach. Wir nahmen wieder mit Aceton auf, zentrifugierten, dampften die Lösung ein und reinigten über eine Kieselgelsäule (23  $\times$  7 cm) mit Toluol/Äthylacetat (5 : 4). Die das Kupplungsprodukt enthaltenden Fraktionen wurden eingedampft und in üblicher Weise mit Acetanhydrid/Natriumacetat acetyliert. Rohausb. 1.2 g (45%). Aus Äthanol/Chloroform kleine Nadeln vom Schmp. 197–199°. DC (Kieselgel, Toluol/Äthylacetat 5 : 4):  $R_F$  0.63.

NMR ( $CDCl_3$ , int. TMS):  $\delta$  1.97–2.2 (3 Zucker-Acetyl); 5-Acetyl 2.45;  $-Aglykon: -O-CH_2-C_6H_5$  5.19 (s); 6-H 6.7 (d,  $J = 2.5$  Hz); 8-H 6.9; (d,  $J = 2.5$  Hz); 3'-, 5'-H 7.1 (d,  $J = 9$  Hz);  $C_6H_5$  7.43 (s); 2'-, 6'-H 8.04 (d,  $J = 9$  Hz);  $-Zucker: -OCH_3$  3.59 (s); 5-H 3.82–4.1; 2-, 3-, 4-H 4.97–5.4; 1-H 5.55–5.85.

$C_{44}H_{40}O_{16}$  (824.8) Ber. C 64.07 H 4.89 Gef. C 64.35 H 4.98

*Synth. 3-Hydroxy-5,7,4'-triacetoxy-flavon-3-[\beta-D-glucuronid-methylester-triacetat] (5,7,4'-Triacetyl-kämpferol-3-[\beta-D-glucuronid-methylester-triacetat]) (7):* 0.25 g **6** wurden in Methanol mit Palladium/Kohle unter Wasserstoff-Atmosphäre 5 Stdn. hydriert. Wir dampften das Filtrat bei 30° zur Trockne ein und acetylierten mit Acetanhydrid/Natriumacetat. Aus Äthanol/Chloroform lange Nadeln vom Schmp. 201–203°, Ausb. 170 mg (77%). DC (Kieselgel; Toluol/Äthylacetat 5 : 4):  $R_F$  0.3.

NMR ( $CDCl_3$ , int. TMS):  $\delta$  1.93–2.2 (3 Zucker-Acetyl); 5-, 7-, 4'-Acetyl 2.27–2.55;  $-Aglykon: 6-H$  6.85 (d,  $J = 2.5$  Hz); 3'-, 5'-H 7.25 (d,  $J = 9$  Hz); 8-H 7.3 ( $d, J = 2.5$  Hz); 2'-, 6'-H 8.1 (d,  $J = 9$  Hz);  $-Zucker: -OCH_3$  3.6 (s); 5-H 3.79–4.18; 1-, 2-, 3-, 4-H 5.1–5.78.

$C_{34}H_{32}O_{18}$  (728.6) Ber. C 56.05 H 4.42 Gef. C 55.95 H 4.48

*Synth. 3.5.7.4'-Tetrahydroxy-flavon-3-β-D-glucopyranosuronid (Kämpferol-3-β-D-glucuronid) (8):* 0.28 g **7** wurden in 100 ccm Aceton/Wasser (1 : 1) gelöst und langsam unter Rühren im Eisbad mit 20 ccm 1 *n* NaOH versetzt. Nach 2 Stdn. Rühren neutralisierten wir mit 1 *n* HCl, dampften das Aceton i. Vak. bei 30° ab, säuerten mit 1 *n* HCl bis pH 3 an und schüttelten zehnmal mit 25 ccm Äthylacetat aus. Die vereinigten Auszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. bei 30° abgedampft. Wir nahmen den Rückstand mit wenig Äthanol auf, erwärmten und gaben solange Benzol zu, bis **8** langsam auszufallen begann. Mikrokristalliner, hellgelber Niederschlag vom Schmp. 180–182°, Ausb. 120 mg (68%).  $[\alpha]_D^{30}$ :  $-52.4^\circ$  ( $c = 0.995$ , in Pyridin/Wasser 1 : 1).

DC (Polyamid + 20% Zellulose): Äthylacetat/Ameisensäure/Wasser (10 : 2 : 3):  $R_F$  0.64. Butanol/Eisessig/Wasser (6 : 1 : 2):  $R_F$  0.34.

Im IR- und UV-Spektrum sowie chromatographisch stimmte das synth. **8** mit den zur Verfügung stehenden Testsubstanzen (Farnsworth und Pohl) überein.

UV (Methanol p. a.):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 266 (4.31), 352 m $\mu$  (4.22).

NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, int. TMS): Aglykon: 6-H  $\delta$  6.24 (d,  $J = 2$  Hz); 8-H 6.46 (d,  $J = 2$  Hz); 3'-, 5'-H 6.9 (d,  $J = 9$  Hz); 2'-, 6'-H 8.07 (d,  $J = 9$  Hz); 5-OH 12.6 (s); 4'-, 7-OH 8.3–11.6 (br.); — Zucker: 2-, 3-, 4-, 5-H 3.15–3.85; 1-H, OH 5.15–5.8; CO<sub>2</sub>H 8.3–11.6 (br).

IR: 1645 Flavonolcarbonyl, 1725/cm Säurecarbonyl.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>12</sub> (462.4) Ber. C 54.55 H 3.92 Gef. C 54.75 H 4.34

*Synth. 3-Hydroxy-5.7.4'-triacetoxylavon-3-[β-D-glucuronid-γ-lacton-diacetat] (Kämpferol-3-[β-D-glucuronid-γ-lacton]-pentaacetat) (9):* 0.11 g **8** acetylierten wir mit Acetanhydrid/Natriumacetat 1 Stde. auf dem Dampfbad. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 208–210°, Ausb. 90 mg (56%). DC (Kieselgel, Toluol/Äthylacetat (5 : 4):  $R_F$  0.38.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. TMS):  $\delta$  1.95–2.21 (2 Zucker-Acetyl); 5-, 7-, 4'-Acetyl 2.25–2.55; — Aglykon: 6-H 6.85 (d,  $J = 2.5$  Hz); 3'-, 5'-H 7.3 (d,  $J = 9$  Hz); 8-H 7.35 (d,  $J = 2.5$  Hz); 2'-, 6'-H 8.0 (d,  $J = 9$  Hz); — Zucker: 5-H 4.17–4.38; 1-, 2-, 3-, 4-H 4.72–5.96.

IR: 1630 Flavonolcarbonyl, 1730 Estercarbonyl, 1810/cm Lactoncarbonyl.

C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O<sub>16</sub> (654.5) Ber. C 56.88 H 4.00 Gef. C 56.78 H 4.30

[249/70]