

Loránd Farkas, Gabriella Mezey-Vándor und Mihály Nógrádi

## Notiz über die Struktur von Sorbifolin, Ladanetin und Ladanein

Aus der Forschungsgruppe für Alkaloidchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften

(Eingegangen am 10. Mai 1971)

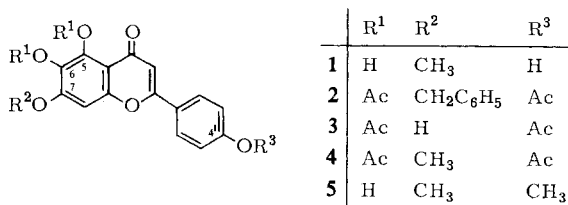
Unlängst wurde fast gleichzeitig über die Isolierung des 7-*O*-Methyl-scutellareins (**1**) aus zwei verschiedenen Pflanzen berichtet.

Gritzenko, Litvinenko und Kovalev<sup>1)</sup> erhielten aus *Galeopsis ladanum* L. (Labiatae) eine als *Ladanetin* bezeichnete Substanz, der sie die Konstitution **1** zuschreiben. Arisawa, Takakuwa und Nakaoki<sup>2)</sup> gewannen **1** mit Schmp. 290–292° aus *Sorbaria stellipila*, Schneid (Rosaceae) und bezeichneten es als *Sorbifolin*. Die erstgenannten Autoren leiteten die Struktur ihres Produktes vorwiegend von spektroskopischen Beobachtungen ab. Die japanische Arbeitsgruppe stützte sie auch durch einen Alkaliabbau und die Synthese des Triäthyläthers von **1**.

Wir führten nun eine eindeutige Synthese (s. Versuchsteil) des 5,6,4'-Trihydroxy-7-methoxyflavons (**1**) und seines Triacetats **4** aus. Synthetisches **1** war mit natürlichem Sorbifolin, **4** mit dessen Triacetat in jeder Hinsicht (Schmp., Misch-Schmp., IR-Spektren) identisch<sup>3)</sup>.

Gritzenko und Mitarbb. beschrieben<sup>1)</sup> auch die Isolierung von 7,4'-Di-*O*-methyl-scutellarein (**5**), das sie *Ladanein* nannten. **5** vom Schmp. 211–213° wurde erstmals von Sastri und Seshadri<sup>4)</sup> 1946 und später mit dem gleichen Schmp. von uns<sup>5)</sup> hergestellt. Die aus *G. Ladanum* isolierte Substanz schmilz bei 310–313°.

So bedarf die Struktur von Ladanetin und Ladanein weiterer Untersuchung.



<sup>1)</sup> E. N. Gritzenko, V. I. Litvinenko und I. P. Kovalev, Dokl. Akad. Nauk Azerb. S. S. R. **25**, 55 (1969), C. A. **73**, 63 168 (1970).

<sup>2)</sup> M. Arisawa, T. Takakuwa und T. Nakaoki, Chem. Pharm. Bull. [Tokyo] **18**, 916 (1970).

<sup>3)</sup> Für die Überlassung von natürlichem Sorbifolin und Sorbifolin-acetat sind wir Herrn Dr. Munehisa Arisawa dankbar. Natürliches Ladanetin und Ladanein waren nicht zugänglich.

<sup>4)</sup> V. D. N. Sastri und T. R. Seshadri, Proc. Indiana Acad. Sci. **24A**, 248 (1946).

<sup>5)</sup> L. Farkas, M. Nógrádi, V. Sudarsanam und W. Herz, J. org. Chemistry **31**, 3228 (1966).

### Beschreibung der Versuche <sup>6)</sup>

*7-Benzylxy-5.6.4'-triacetoxy-flavon (2)*: Eine Lösung von 1.0 g *5.6.7.4'-Tetraacetoxy-flavon*<sup>7)</sup> in 50 ccm trockenem Aceton wurde mit 2.5 g wasserfreiem Kaliumcarbonat, 0.1 g Kaliumjodid und 1.1 ccm Benzylchlorid auf dem Magnetrührer 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren, Eindampfen und Umkristallisieren aus Äthanol wurden 0.6 g **2** als farblose Nadeln vom Schmp. 189–192° erhalten.

NMR:  $\delta$  2.27, 2.32 und 2.45 (5.6.4'-OAc), 5.18 (s, Benzyl-CH<sub>2</sub>), 6.53 (s, 3-H), 6.98 (s, 8-H), 7.27 (d,  $J = 8$  Hz, 3'.5'-H), 7.40 (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und 7.82 ppm (d,  $J = 8$  Hz, 2'.6'-H).

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub> (502.5) Ber. C 66.93 H 4.41 Gef. C 66.72 H 4.20

*7-Hydroxy-5.6.4'-triacetoxy-flavon (3)*: Katalytische Hydrierung von 0.94 g **2** mit Palladiumkohle ergab 0.6 g (78%) an chromatographisch reinem Rohprodukt. Hellgelbe Nadeln (aus Äthanol/Chloroform (7:3)), Schmp. 234–236°.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> (412.3) Ber. C 61.17 H 3.91 Gef. C 61.07 H 3.87

*7-Methoxy-5.6.4'-triacetoxy-flavon, Synthet. Sorbifolin-triacetat (4)*: Eine Lösung von 0.40 g **3** in Dioxan wurde mit einem Überschuß an äther. Diazomethan-Lösung versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Eindampfen und wiederholtes Kristallisieren aus Äthanol ergab 0.20 g farblose Nadeln vom Schmp. 227.5–229°. Lit.-Schmp. für *Sorbifolin-triacetat*<sup>2)</sup> 226–228°.

Der Misch-Schmp. mit dem Acetat des natürlichen Sorbifolins war ohne Depression.

NMR:  $\delta$  2.35 (9H, 5.6.4'-OAc), 4.60 (OCH<sub>3</sub>), 6.60 (s, 3-H), 6.97 (s, 8-H), 7.30 (d,  $J = 8$  Hz, 3'.5'-H) und 7.90 ppm (d,  $J = 8$  Hz, 2'.6'-H).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> (426.4) Ber. C 61.97 H 4.26 Gef. C 62.43 H 4.43

*5.6.4'-Trihydroxy-7-methoxy-flavon, Synthet. Sorbifolin (1)*: Eine Lösung von 230 mg *Sorbifolin-triacetat (4)* in 50 ccm Methanol wurde mit 0.3 ccm konz. Salzsäure versetzt und 24 Stdn. stehengelassen. Umkristallisieren aus wäßr. Methanol und aus Methanol ergab **1** als hellgelbe Nadeln vom Schmp. 290–292°. Lit.-Schmp.<sup>2)</sup> für *Sorbifolin* 290–292°. Der Misch-Schmp. mit natürlichem Sorbifolin blieb ohne Depression.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03 Gef. C 63.92 H 4.11

<sup>6)</sup> Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert, die NMR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer R 12 Instrument in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

<sup>7)</sup> G. Zemplén, L. Farkas und R. Rakusa, Acta chim. Acad. Sci. hung. **16**, 445 (1958).

[173/711]