

Synthese von Glucuroniden der Flavonoid-Reihe, V¹⁾

Erste Synthese eines natürlich vorkommenden Flavonoid-diglucuronids (Apigenin-4',7-di-O- β -D-glucuronid) und Synthese von Chrysoeriol-7-mono-O- β -D-glucuronid

Hildebert Wagner*, Heinz Danninger, Otto Seligmann und Lorand Farkas*)

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München,
D-8000 München 2, Karlstraße 29

Eingegangen am 24. April 1973

Durch Kupplung von Apigenin mit α -Acetobromglucuronsäure-methylester, Chromatographie an Kieselgel, Darstellung des Vollacetates und anschließende Verseifung wurden natürlich vorkommendes 4',5,7-Trihydroxyflavon(Apigenin)-4',7-di-O- β -D-glucuronid (**2**) und auf ähnlichem Wege 4',5,7-Trihydroxy-3'-methoxyflavon(Chrysoeriol)-7-mono-O- β -D-glucuronid (**7**) synthetisch dargestellt und in ihrer Struktur bewiesen.

Synthesis of Glucuronides in the Flavonoid-Series, V¹⁾

The First Synthesis of a Naturally Occurring Flavonoid-diglucuronide (Apigenin-4',7-di-O- β -D-glucuronide) and the Synthesis of Chrysoeriol-7-mono-O- β -D-glucuronide

The synthesis and thereby confirmation of the structure of natural 4',5,7-trihydroxyflavone-(apigenin)-4',7-di-O- β -D-glucuronide (**2**) was achieved by coupling apigenin with methyl (tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl bromide)uronate, chromatography on silicagel, followed by total acetylation of the product and subsequent removal of the protecting groups. Similarly natural 4',5,7-trihydroxy-3'-methoxyflavone(chrysoeriol)-7-mono-O- β -D-glucuronide (**7**) was synthesized.

Neben den zahlreichen bisher in der Natur aufgefundenen Mono-O-glucuroniden der Flavonoidreihe²⁾ sind in letzter Zeit auch Diglucuronide aufgefunden worden. Harborne³⁾ isolierte aus den Blüten von *Antirrhinum majus* (Scrophulariaceae) ein Apigeninglycosid, das sich als sehr säurestabil erwies und durch β -Glucuronidase in Apigenin und 2 mol Glucuronsäure gespalten wurde. Da nach Methylierung des Glycosids und anschließender Hydrolyse der Apigenin-5-O-methyläther erhalten wurde, sollte das bisher nicht beschriebene Apigenin-4',7-diglucuronid (**2**) vorliegen.

Zum Strukturbeweis von **2** kuppelten wir Apigenin mit einem Überschuß von α -Acetobromglucuronsäure-methylester⁴⁾ nach einer von uns modifizierten Koenigs-

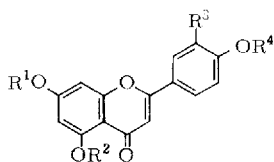
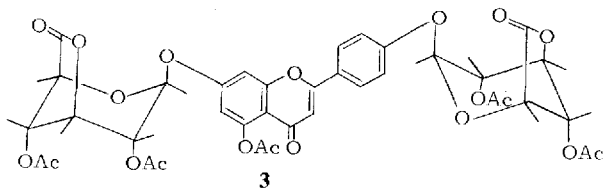
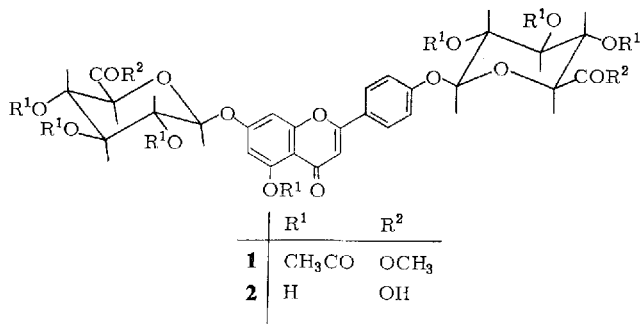
* Ständige Adresse: Hungarian Academy of Science, Budapest (Hungary).

¹⁾ IV. Mitteil.: H. Wagner, G. Aurnhammer, H. Danninger, O. Seligmann, L. Pallos und L. Farkas, Chem. Ber. **105**, 257 (1972).

²⁾ J. B. Harborne, Comparative Biochemistry of Flavonoids, S. 48, Academic Press, London und New York 1967.

³⁾ J. B. Harborne, Phytochemistry **2**, 327 (1963).

⁴⁾ G. N. Bollenback, J. W. Long, D. G. Benjamin und I. A. Lindquist, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3310 (1955).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
4	H	H	OCH ₃	H
5	Glucuronsäure-methylester-triacetat	CH ₃ CO	H	CH ₃ CO
6	Glucuronsäure-methylester-triacetat	CH ₃ CO	OCH ₃	CH ₃ CO
7	Glucuronsäure	H	OCH ₃	H
8	Glucuronsäure-3,6-lacton-diacetat	CH ₃ CO	OCH ₃	CH ₃ CO
9	CH ₃ CO	CH ₃ CO	OCH ₃	Glucuronsäure-methylester-triacetat
10	Glucuronsäure-methylester-triacetat	CH ₃ CO	OCH ₃	Glucuronsäure-methylester-triacetat

*Knorr-Methode*⁵⁾ in Chinolin und mit Silbercarbonat als Katalysator. Durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule wurden zwei partiell acetylierte Kupplungs-

⁵⁾ E. Koenigs und L. Knorr, Ber. Deut. Chem. Ges. **34**, 974 (1901).

produkte erhalten. Die eine Verbindung lieferte bei der Weiteracetylierung das Pentaacetat des Apigenin-7-*O*- β -D-glucuronsäure-methylesters (**5**), das von uns erst kürzlich auch auf einem anderen Wege hergestellt worden war⁶⁾. Das zweite Glycosid-vollacetat, ein Heptaacetat (**1**) vom Schmp. 255–258°C, ließ sich zu einem Diglycosid verseifen, das sich chromatographisch und spektroskopisch mit dem von Harborne³⁾ isolierten Diglucuronid als identisch erwies. Bei der Reacetylierung wurde, wie das NMR-Spektrum auswies, Apigenin-4',7-di-*O*-(β -D-glucuronid-3,6-lacton)-pentaacetat (**3**) erhalten. Damit ist gleichzeitig bewiesen, daß auch in diesem Diglucuronid die Glucuronsäure wie in den bisher isolierten in der Pyranose-Form vorliegt. Die synthetisierte Verbindung stellt das erste synthetische Diglucuronid dar.

Neben **2** konnte Harborne³⁾ aus *Antirrhinum majus* ein zweites Glucuronid isolieren und als Chrysoeriol-7-glucuronid (**7**) identifizieren.

Dieses Glucuronid ist in der Zwischenzeit von Harborne und Mitarbb. noch in *Triticum*-Arten⁷⁾ (*Gramineae*), in *Medicago sativa*²⁾ (*Fabaceae*) und in *Tanacetum*-Arten⁸⁾ (*Asteraceae*) gefunden worden. Saleh und Mitarbb.⁹⁾ isolierten das gleiche Glucuronid aus *Stipa lemmonii* (*Poaceae*) und kürzlich ist es auch von uns aus *Grindelia squarrosa*¹⁰⁾ (*Asteraceae*) erhalten und erstmals durch Schmelzpunkt und optische Drehung sowie über das Acetat und das NMR-Spektrum eindeutig identifiziert worden.

Zum Strukturbeweis von **7** kuppelten wir Chrysoeriol (**4**) wie im vorangegangenen Falle mit α -Acetobromglucuronsäure-methylester. Das entstandene Gemisch von Kupplungsprodukten wurde vorgereinigt, in üblicher Weise acetyliert und das Acetategemisch durch präparative DC an Kieselgel getrennt. Das isolierte Hauptprodukt war Chrysoeriol-7-*O*-(β -D-glucuronid-methylester)-pentaacetat (**6**). Die Nebenprodukte wurden als Chrysoeriol-4'-*O*-(β -D-glucuronid-methylester)-pentaacetat (**9**) und als Chrysoeriol-4',7-di-*O*-(β -D-glucuronid-methylester)-heptaacetat (**10**) identifiziert. Aus **6** wurde durch vorsichtiges Verseifen **7** erhalten. Das synthetische Glucuronid stimmte in allen Daten mit dem Naturstoff aus *Grindelia squarrosa*¹⁰⁾ überein.

Die Reacetylierung lieferte das 3,6-Lacton des Chrysoeriol-7-*O*-(β -D-glucuronid)-tetraacetates (**8**).

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

Für den PC-Vergleich unseres synthet. Apigenindiglucuronids mit dem isolierten Naturstoff danken wir Herrn Prof. Dr. J. B. Harborne, Reading, herzlich.

⁶⁾ H. Wagner, H. Danninger, M. A. Iyengar, O. Seligmann, L. Farkas, S. S. Subramanian und A. G. Nair, Chem. Ber. **104**, 2681 (1971).

⁷⁾ J. B. Harborne und E. Hall, Phytochemistry **3**, 421 (1964).

⁸⁾ J. B. Harborne, V. H. Heywood und N. A. M. Saleh, Phytochemistry **9**, 2011 (1970).

⁹⁾ N. A. M. Saleh, B. A. Bohm und I. R. Maze, Phytochemistry **10**, 490 (1971).

¹⁰⁾ H. Wagner, M. A. Iyengar, O. Seligmann, L. Hörhammer und W. Herz, Phytochemistry **11**, 2350 (1972).

Experimenteller Teil¹¹⁾

5-Acetoxy-4',7-dihydroxyflavon-4',7-di-O-(2,3,4-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosiduronsäure-methylester) [Apigenin-4',7-di-O-(β -D-glucuronid-methylester)-heptaacetat] (1): 0.55 g Apigenin und 2 g 2,3,4-Tri-O-acetyl-1-brom-1-desoxy- α -D-glucopyranuronsäure-methylester⁴⁾ wurden mit 0.8 g Silbercarbonat und 1.2 g wasserfreiem Calciumsulfat in 30 ml Chinolin unter Lichtabschluß 12 h geschüttelt. Anschließend gaben wir 1 g 2,3,4-Tri-O-acetyl-1-brom-1-desoxy- α -D-glucopyranuronsäure-methylester, 0.4 g Silbercarbonat und 0.6 g Calciumsulfat in 10 ml Chinolin zu und schüttelten 5 h. Die Reaktion wurde chromatographisch (DC-Kieselgel, Benzol/Pyridin/Ameisensäure 72:18:10) verfolgt. Nun rührten wir das Reaktionsgemisch langsam in 700 ml 10proz. Kaliumchloridlösung ein, säuerten mit 25 ml Eisessig an und ließen über Nacht stehen. Nach dem Abfiltrieren wuschen wir mehrmals mit Wasser nach. Den Rückstand nahmen wir mit Aceton auf, zentrifugierten, dampften die Lösung am Rotationsverdampfer ein und chromatographierten an einer Kieselgelsäule (60 cm \times 6 cm) mit dem Laufmittel Benzol/Äthanol (9:1). Die Fraktionen 42–50 (je 25 ml) wurden zur Trockene gebracht und mit Acetanhydrid/Natriumacetat acetyliert. Wir erhielten aus Äthanol/Chloroform lange farblose Nadeln vom Schmp. 235–237°C. Nach dem NMR-Spektrum handelte es sich um Apigenin-7-O-(β -D-glucopyranosiduronsäure-methylester)-pentaacetat (5)⁶⁾.

Die Fraktionen 26–35, die das Hauptprodukt enthielten, wurden im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand nach der üblichen Methode mit Acetanhydrid/Natriumacetat acetyliert. Aus Äthanol/Chloroform lange, dünne, farblose Nadeln mit dem Schmp. 255–258°C, Ausb. 0.3 g (16%). DC (Kieselgel, Benzol/Äthanol 9:1), R_F 0.40.

NMR ($CDCl_3$, int. TMS): Zucker: 2-, 3-, 4- und 2', 3', 4'-Acetyl δ 2.09 ppm (s); OCH_3 und OCH_3' 3.76 (s); 5-H und 5'-H 4.17–4.54 (m); 1-, 2-, 3-, 4-H und 1', 2', 3', 4'-H 5.20 bis 5.58 (m). — Aglycon: 5-Acetyl 2.47 (s); 3-H 6.53 (s); 6-H 6.70 (d, $J = 2$ Hz); 8-H 7.0 (d, $J = 2$ Hz); 3', 5'-H 7.12 (d, $J = 8.5$ Hz); 2', 6'-H 7.80 (d, $J = 8.5$ Hz).

$C_{43}H_{44}O_{24}$ (944.8) Ber. C 54.66 H 4.69 Gef. C 54.50 H 4.66

4',5,7-Trihydroxyflavon-4',7-di-O-(β -D-glucopyranosiduronsäure) [Apigenin-4',7-di-O- β -D-glucuronid] (2): 0.44 g des Heptaacetats 1 wurden in einer Mischung von 100 ml Aceton und 50 ml Wasser langsam unter Rühren im Eisbad mit 20 ml 1 N NaOH versetzt. Nach 5 min setzten wir nochmals 50 ml Wasser zu. Der Ablauf der Reaktion wurde chromatographisch (DC-Kieselgel, Äthylacetat/Ameisensäure/Wasser 10:2:3) verfolgt. Nach $1/2$ h gaben wir 50 ml Wasser zu und dampften das Aceton bei Raumtemp. am Rotationsverdampfer i. Vak. ab. Nach einer weiteren Zugabe von 100 ml Wasser fügten wir 20 ml Ionenaustauscher I (stark saurer Kationenaustauscher, Merck 4765) unter Rühren zu. Nach $1/2$ h filtrierten wir ab, wuschen gut mit Wasser nach und engten das Filtrat am Rotationsverdampfer i. Vak. ein. Aus Wasser gallertiger, blaßgelber Niederschlag vom Zers.-P. 185°C, Ausb. 0.2 g (64%). DC (Kieselgel, Äthylacetat/Ameisensäure/Wasser 10:2:3) R_F 0.42. Die Papier-Chromatographie der Verbindung mit dem natürlichen Diglucuronid, ausgeführt von Prof. Harborne in 6 verschiedenen Systemen, ergab in jedem Fall gleichen R_F -Wert. $[\alpha]_D^{25}$: -142.3° ($c = 0.39$ in Pyridin/Wasser 1:1).

IR (KBr): 1640 Flavoncarbonyl, 1710 cm^{-1} Säurecarbonyl. — UV (Methanol p.a.): λ_{max} 268 nm ($lg \epsilon$ 4.35); 320 (4.30). — NMR ($(CD_3)_2SO$, int. TMS): Zucker: 2-, 3-, 4-H

¹¹⁾ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 aufgenommen.

und 2', 3', 4'-H δ 3.2–3.8 ppm (m); 5-H und 5'-H 3.85–4.35 (br); 1-H und 1'-H 5.30 (br); — Aglycon: 6-H 6.52 (d, $J = 2$ Hz); 8-H 6.91 (d, $J = 2$ Hz); 3-H 6.94 (s); 3', 5'-H 7.26 (d, $J = 9$ Hz); 2', 6'-H 8.1 (d, $J = 9$ Hz); 5-OH 13.0 (s).

Nach Trocknung im Exsikkator über Phosphorpentoxid und Calciumchlorid Wassergehalt nach Karl Fischer: Ber. 10.40%, Gef. 10.32% (= 4 mol Kristallwasser).

$C_{27}H_{26}O_{17} \cdot 4 H_2O$ (694.5) Ber. C 46.69 H 4.93 Gef. C 46.30 H 4.32

5-Acetoxy-4',7-dihydroxyflavon-4',7-di-O-(2,4-di-O-acetyl- β -D-glucopyranosiduronsäure-3,6-lacton) [Apigenin-4',7-di-O-(β -D-glucuronid-3,6-lacton)-pentaacetat] (3): 0.1 g **2** wurden mit 10 ml Acetanhydrid und 0.15 g Natriumacetat nach der üblichen Methode acetyliert. Nach der Aufarbeitung erhielten wir aus Äthanol/Chloroform lange farblose Nadeln vom Schmp. 154–156°C, Ausb. 55 mg (48%). DC (Kieselgel, Benzol/Äthanol 9:1) R_F 0.35.

IR (KBr): 1640 Flavoncarbonyl, 1740 Estercarbonyl, 1800 cm^{-1} Lactoncarbonyl. — NMR ($CDCl_3$, int. TMS): Zucker: 2-, 4- und 2', 4'-Acetyl δ 2.20 ppm, 2.25 (s); 5-H 4.38 (m); 2-, 3-, 4- und 2', 3', 4'-H 4.90–5.60 (m); 1-H und 1'-H 5.78 (s); — Aglycon: 5-Acetyl 2.45 (s); 3-H 6.59 (s); 6-H 6.79 (d, $J = 2$ Hz); 8-H 7.13 (d, $J = 2$ Hz); 3', 5'-H 7.18 (d, $J = 9$ Hz); 2', 6'-H 7.85 (d, $J = 9$ Hz).

$C_{37}H_{32}O_{20}$ (796.6) Ber. C 55.78 H 4.05 Gef. C 55.60 H 4.40

4',5-Diacetoxy-7-hydroxy-3'-methoxyflavon-7-O-(2,3,4-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosiduronsäure-methylester) [Chrysoeriol-7-O-(β -D-glucuronid-methylester)-pentaacetat] (6): Wir lösten 0.5 g Chrysoeriol (**4**) und 0.75 g 2,3,4-Tri-O-acetyl-1-brom-1-desoxy- α -D-glucopyranuronsäure-methylester⁴⁾ in 30 ml Chinolin und schüttelten nach Zugabe von 0.6 g Silbercarbonat und 0.9 g Calciumsulfat unter Lichtabschluß. Die Reaktion konnte chromatographisch (DC-Kieselgel, Benzol/Pyridin/Ameisensäure 72:18:10) verfolgt werden. Nach 2 h gossen wir zwei dieser Ansätze langsam unter Rühren in 1 Liter 10proz. Kaliumchloridlösung und fügten 60 ml Eisessig zu. Nach 12stdg. Stehenlassen nutschten wir das Reaktionsgemisch ab, wuschen mit Wasser gut nach und nahmen den Rückstand in Aceton auf. Wir filtrierten durch eine Glasfritte, dampften das Aceton am Rotationsverdampfer i. Vak. ab und trockneten über Nacht im Exsikkator. Das Gemisch der Kupplungsprodukte (1.7 g) wurde mit 25 ml Acetanhydrid und 2 g Natriumacetat nach der üblichen Weise acetyliert. Nach der Aufarbeitung erhielten wir 1.4 g eines Gemisches von drei Vollacetaten (A, B und C).

Die präparative Trennung des Gemisches erfolgte auf 140 DC-Kieselgelplatten (20 \times 20 cm/0.25 mm) durch zweimalige Entwicklung im System Benzol/Äthylmethylketon (75:25). Die Substanzen wurden aus dem Kieselgel mit Chloroform eluiert. Die Zone mit dem R_F 0.31 lieferte als Hauptprodukt das Pentaacetat des Chrysoeriol-7-O-(β -D-glucuronid-methylesters) (6) (A). Schmp. 220–222°C, Ausb. 0.24 g (10.3%). DC (Kieselgel, Benzol/Äthylmethylketon 75:25) R_F 0.31.

NMR ($CDCl_3$, int. TMS): Zucker: 2-, 3-, 4-Acetyl δ 2.08 ppm (s); OCH_3 3.73 (s); 5-H 4.20–4.55 (m); 1-, 2-, 3-, 4-H 5.20–5.60 (m); — Aglycon: 4'-Acetyl 2.34 (s); 5-Acetyl 2.45 (s); 3'- OCH_3 3.93 (s); 3-H 6.57 (s); 6-H 6.72 (d, $J = 2.5$ Hz); 8-H 7.04 (d, $J = 2.5$ Hz); 5'-H 7.18 (d, $J = 8$ Hz); 2', 6'-H 7.47 (m).

$C_{33}H_{32}O_{17}$ (700.6) Ber. C 56.57 H 4.60 Gef. C 56.20 H 4.52

5,7-Diacetoxy-4'-hydroxy-3'-methoxyflavon-4'-O-(2,3,4-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosiduronsäure-methylester) [Chrysoeriol-4'-O-(β -D-glucuronid-methylester)-pentaacetat] (9): Die Zone mit dem R_F 0.26 lieferte als 1. Nebenprodukt die Verbindung **9** (B). Schmp. 223–225°C, Ausb. 0.1 g (4.3%). DC (Kieselgel, Benzol/Äthylmethylketon 5:25) R_F 0.26.

NMR (CDCl_3 , int. TMS): Zucker: 2-, 3-, 4-Acetyl δ 2.05 ppm (s) und 2.10 (s); OCH_3 3.75 (s); 5-H 4.19 (m); 1-, 2-, 3-, 4-H 5.06–5.60 (m); — Aglycon: 7-Acetyl 2.35 (s); 5-Acetyl 2.45 (s); 3'- OCH_3 3.93 (s); 3-H 6.60 (s); 6-H 6.88 (d, $J = 2.5$ Hz); 5'-H 7.24 (d, $J = 8$ Hz); 8-H 7.31 (d, $J = 2.5$ Hz); 2', 6'-H 7.41 (m).

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_{17}$ (700.6) Ber. C 56.57 H 4.60 Gef. C 56.10 H 4.71

5-Acetoxy-4',7-dihydroxy-3'-methoxyflavon-4',7-di-O-(2,3,4-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosiduronsäure-methylester) [*Chrysoeriol-4',7-di-O-(β -D-glucuronid-methylester)-heptaacetat*] (**10**): Die Zone mit dem R_F 0.13 lieferte als zweites Nebenprodukt die Verbindung **10** (C). Schmp. 244–246°C, Ausb. 0.1 g (3.0%). DC (Kieselgel, Benzol/Äthylmethylketon 75:25) R_F 0.13.

NMR (CDCl_3 , int. TMS): Zucker: 2-, 3-, 4- und 2', 3', 4'-Acetyl δ 2.09 ppm (s); OCH_3 und OCH_3' 3.74 (s) und 3.76 (s); 5-H und 5'-H 4.10–4.50 (m); 1-, 2-, 3-, 4-H und 1', 2', 3', 4'-H 5.10–5.62 (m); — Aglycon: 5-Acetyl 2.45 (s); 3'- OCH_3 3.94 (s); 3-H 6.56 (s); 6-H 6.71 (d, $J = 2.5$ Hz); 8-H 7.04 (d, $J = 2.5$ Hz); 2', 5', 6'-H 7.15–7.60 (m).

$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_{25}$ (974.8) Ber. C 54.21 H 4.76 Gef. C 53.20 H 4.77

4',5,7-Trihydroxy-3'-methoxyflavon-7-O-(β -D-glucopyranosiduronsäure) [*Chrysoeriol-7-O- β -D-glucuronid*] (**7**): 0.1 g **6** wurden in einer Mischung von 75 ml Aceton und 25 ml Wasser unter Rühren im Eisbad langsam mit 5 ml N NaOH versetzt. Der Ablauf der Reaktion wurde chromatographisch (DC-Kieselgel, Äthylacetat/Ameisensäure/Wasser 10:2:3) verfolgt. Nach $\frac{1}{2}$ h gaben wir nochmals 20 ml Wasser zu. Nach einer weiteren h neutralisierten wir die Lösung mit 3.5 ml N HCl, dampften das Aceton am Rotationsverdampfer i. Vak. ab, säuerten die wäbr. Lösung durch Zugabe von 3 ml N HCl bis pH 3 an und schüttelten 10mal mit je 25 ml Äthylacetat aus. Die Äthylacetatphasen wurden gesammelt, mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockene gebracht. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Cyclohexan erhielten wir eine blaßgelbe Substanz vom Zers.-P. 189–190°C, Ausb. 0.05 g (70%). DC (Kieselgel, Äthylacetat/Ameisensäure/Wasser 10:2:3) R_F 0.69. $[\alpha]_D^{25}$: -105° ($c = 0.679$ in Pyridin/ H_2O 1:1). Das Syntheseprodukt stimmte in allen Daten mit dem Naturstoff aus *Grindelia squarrosa*¹⁰⁾ überein.

IR (KBr): 1655 Flavoncarbonyl, 1730 Säurecarbonyl, 2300–3500 cm^{-1} Säurehydroxyl- und OH-Gruppen. — UV (Methanol p.a.): λ_{max} 250 nm ($\lg \epsilon$ 4.25); 268 (4.20); 344 (4.31). — NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, int. TMS): Zucker: 2-, 3-, 4-H δ 3.20–3.80 ppm (m); 5-H 3.95–4.25 (br); 1-H 5.20 (br); 2-, 3-, 4-OH 5.0–5.8 (br); — Aglycon: 3'- OCH_3 3.92 (s); 6-H 6.52 (d, $J = 2$ Hz); 8-H 6.90 (d, $J = 2$ Hz); 3-H 6.98 (s); 5'-H 6.97 (d, $J = 8$ Hz); 2', 6'-H 7.59 (m); 4'-OH 10.0 (br); 5-OH 13.0 (s).

4',5-Diacetoxy-7-hydroxy-3'-methoxyflavon-7-O-(2,4-di-O-acetyl- β -D-glucopyranosiduronsäure-3,6-lacton) [*Chrysoeriol-7-O-(β -D-glucuronid-3,6-lacton)-tetraacetat*] (**8**): 0.04 g **7** wurden mit 5 ml Acetanhydrid und 0.05 g Natriumacetat nach der üblichen Methode acetyliert. Nach der Aufarbeitung wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 185–187°C, Ausb. 0.035 g (70%). DC (Kieselgel, Benzol/Äthylmethylketon 75:25) R_F 0.39.

IR (KBr): 1640 Flavoncarbonyl, 1740 Estercarbonyl, 1800 cm^{-1} Lactoncarbonyl. — NMR (CDCl_3 , int. TMS): Zucker: 2-, 4-Acetyl δ 2.09 ppm (s); 2.14 (s); 5-H 4.26 (d, $J = 4$ Hz); 4-H 4.98 (t, $J = 4$ Hz); 3-H 5.15 (t, $J = 4$ Hz); 2-H 5.31 (d, $J = 4$ Hz); 1-H 5.68 (s); — Aglycon: 4'-Acetyl 2.25 (s); 5-Acetyl 2.34 (s); 3'- OCH_3 3.85 (s); 3-H 6.55 (s); 6-H 6.68 (d, $J = 2.5$ Hz); 8-H 7.01 (d, $J = 2.5$ Hz); 5'-H 7.22 (d, $J = 9$ Hz); 2', 6'-H 7.38 (m).

[157/73]