

Über 2"-Gluco-isovitexin aus Sauerklee (*Oxalis acetosella* L.)

Rudolf Tschesche* und Klaus Struckmeyer

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Max-Planck-Str., D-5300 Bonn

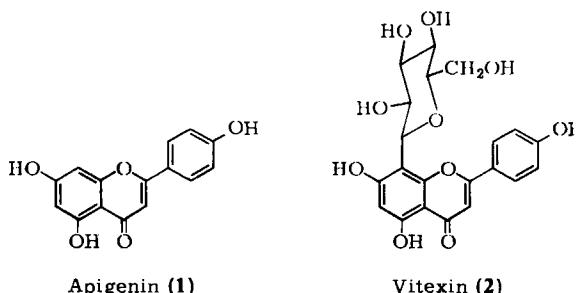
Eingegangen am 14. Januar 1976

Aus den oberirdischen Pflanzenteilen des Sauerklees (*Oxalis acetosella* L.) wurde 2"-Gluco-isovitexin (4) in 0.85 proz. Ausbeute isoliert. Die Konstitution konnte für diese Verbindung als 2"-O-(β -D-Glucopyranosyl)isovitexin gesichert werden.

On 2"-Gluco-isovitexin from Wood Sorrel (*Oxalis acetosella* L.)

From the above ground parts of wood sorrel (*Oxalis acetosella* L.) 2"-gluco-isovitexin (4) was isolated in a yield of 0.85 %. The constitution has been secured as 2"-O-(β -D-glucopyranosyl)isovitexin.

Bereits 1898 wurde von Perkin¹⁾ aus dem Holz von *Vitex lucens* T. Kirk das C-Glycosid Vitexin (2) isoliert, das sich vom Apigenin (1) ableitet. Das zu 2 isomere Isovitekin (Saponarin) (3) kommt in der gleichen Pflanze vor²⁾, kann aber auch durch milde Säurehydrolyse aus dem Saponarin³⁾ und aus 2 durch Ringsomerisierung nach Wessely-Moser⁴⁾ gewonnen werden. 1964 gelang es Horowitz und Gentili⁵⁾ durch Ozonid- und Perjodatabbau sowie durch NMR-spektroskopische Untersuchungen die Konstitutionen von 2 und 3 zu klären. 2 identifizierten sie als 8-C-(β -D-Glucopyranosyl)apigenin, 3 als 6-C-(β -D-Glucopyranosyl)apigenin.



Apigenin (1)

Vitexin (2)

¹⁾ A. Perkin, J. Chem. Soc. **73**, 1019 (1898).

²⁾ L. H. Briggs und R. C. Cambie, Tetrahedron **2**, 269 (1958).

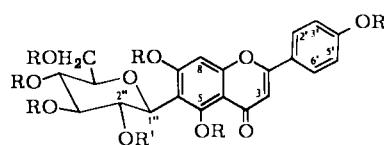
³⁾ B. Barger, J. Chem. Soc. **89**, 1210 (1906).

⁴⁾ F. Wessely und G. H. Moser, Monatsh. Chem. **56**, 97 (1930).

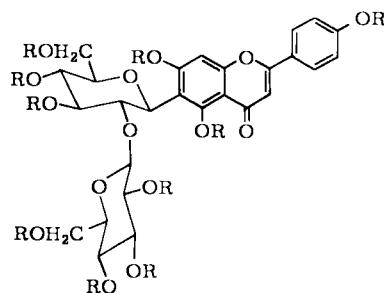
⁵⁾ R. M. Horowitz und B. Gentili, Chem. and Ind. **1964**, (12), 498.

Im Verlauf unserer Arbeiten über antibiotisch aktive Substanzen des Sauerklees (*Oxalis acetosella* L.) isolierten wir u. a. eine Verbindung, die durch enzymatische Hydrolyse in D-Glucose und Isovitexin (3) gespalten wurde. Es mußte sich also um ein Glucosid von 3 handeln. Wir haben diese Substanz nach Konstitutionsbestimmung 2"-Gluco-isovitexin (4) genannt.

Als Ausgangsmaterial dienten die frisch gepflückten oberirdischen Teile des Sauerklees, die mit 80proz. wäßrigem Aceton extrahiert wurden. Die nach Entfernen des organischen Lösungsmittels anfallende wäßrige Phase wurde durch Extraktion mit Chloroform von den lipophilen Inhaltsstoffen befreit und an Polyamid mit Wasser als Laufmittel chromatographiert. Durch anschließende Chromatographie an Kieselgel ließ sich 4 als gelbliches Pulver gewinnen, das bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.



	R	R'
Isovitexin	3	H H
Isovitexin-heptaacetat	3a	CH ₃ CO CH ₃ CO
Isovitexin-heptamethyläther	3b	CH ₃ CH ₃
Isovitexin-hexamethyläther	3c	CH ₃ H
Hexamethylisovitexin-acetat	3d	CH ₃ CH ₃ CO



	R
2''-Gluco-isovitexin	4 H
2''-Gluco-isovitexin-decaacetat	4a CH ₃ CO
2''-Gluco-isovitexin-decamethyläther	4b CH ₃

Durch Acetylierung von 4 erhielt man das Peracetat (4a), durch Methylierung den Permethyläther (4b). Die saure Hydrolyse des Glucosids 4 lieferte Vitexin (2), Isovitexin (3) und Glucose, während eine β -Glucosidase aus *Aspergillus wentii* 4 nur in 3 und Glucose spaltete, wie die chromatographische Kontrolle zeigte.

Die Produkte der enzymatischen Hydrolyse wurden durch Gelchromatographie an Sephadex LH-20 im Molverhältnis 1:1 isoliert. Die D-Glucose wurde durch Drehwertmessung und papierchromatographisch, das Isovitetxin anhand seiner chromatographischen und spektroskopischen Daten sowie durch seine Isomerisierung im Sauren zu Vitexin identifiziert.

Durch Acetylierung von **3** gewann man das Acetat (**3a**), durch Methylierung den Methyläther (**3b**).

Die weitere Konstitutionsaufklärung des Glucosids **4** erfolgte mittels physikalischer Methoden. Die folgende Tabelle zeigt die NMR-Daten der Acetate **3a** und **4a** sowie der Methyläther **3b** und **4b**.

Tab.: Protonenresonanzen von **3a**, **3b**, **3d**, **4a** und **4b** (δ -Werte; J in Hz), TMS als interner Standard; $\delta = 0$ (Meßtemp. 35°C); 60 MHz; **3a** bei 90 MHz; Lösungsmittel CDCl_3

	3-H	8-H	2'-H, 6'-H	3'-H, 5'-H	1"-H	2"-H	CH_3O - und Zuckerprot.	CH_3CO
3a	s 6.68 (1H)	s 7.42 (1H)	d 7.89 (2H) $J = 9$	d 7.31 (2H) $J = 9$	d 4.91 (1H) $J = 10$		3.75 – 5.92 (7H)	1.82; 2.02; 2.05; 2.07; 2.39; 2.44; 2.49; 7s (21 H)
3b	s 6.49 (1H)	s 6.67 (1H)	d 7.71 (2H) $J = 9$	d 6.90 (2H) $J = 9$	d 4.84 (1H) $J = 10$		3.05 – 4.25 (27 H)	
3d	s 6.47 (1H)	s 6.62 (1H)	d 7.69 (2H) $J = 9$	d 6.89 (2H) $J = 9$	d 4.85 (1H) $J = 10$	m 5.67 (1H)	3.25 – 4.00 (23 H)	s 1.79 (3H)
4a	s 6.46 (1H)	s 7.26 (1H)	d 7.75 (2H) $J = 9$	d 7.16 (2H) $J = 9$			3.20 – 5.25 (14 H)	1.84; 1.88; 1.90; 1.96; 2.00; 2.03; 2.09; 2.30; 2.35; 2.43; 10s (30 H)
4b	s 6.46 (1H)	s 6.58 (1H)	d 7.69 (2H) $J = 9$	d 6.89 (2H) $J = 9$	d 4.79 (1H) $J = 10$		2.80 – 4.65 (43 H)	

Im Spektrum des Acetates **4a**, das im Bereich der aromatischen und olefinischen Protonen dem Spektrum von Isovitetxin-heptaacetat (**3a**) entspricht, sind zwischen $\delta = 2.43$ und 1.84 ppm zehn Acetylsignale als Singulets zu beobachten, während von $\delta = 3.20 – 5.25$ ppm die Signale von 14 Zuckerprotonen sichtbar werden. Hieraus ist zu schließen, daß das Glucosid **4** nur eine O-glycosidisch gebundene Glucose enthält, wie bereits das Ergebnis der enzymatischen Hydrolyse von **4** vermuten läßt.

Dieser Befund wird durch das Massenspektrum von **4a** gestützt, in dem zwar nicht das berechnete M^+ -Ion bei $m/e = 1014$ erscheint, sondern der Peak höchster Masse bei $m/e = 972$ registriert wird, der dem $\text{M}^+ - 42$ -Ion entspricht. Bei dem Permethyläther **4b** ist dagegen das berechnete Molekül-Ion bei $m/e = 734$ sichtbar mit der Zusammensetzung $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_{15}$. Aus dem Auftreten der drei Singulets bei $\delta = 2.30$, 2.35 und 2.43 ppm, die drei phenolischen Acetylgruppen zuzuordnen sind und den Signalen bei $\delta = 2.39$, 2.44 und 2.49 ppm im NMR-Spektrum von **3a** analog sind, ist zu folgern, daß die O-glycosidisch verknüpfte Glucose in **4** nicht über eine phenolische OH-Gruppe, sondern über eine Hydroxylgruppe des Kohlenhydratteils von **3** gebunden ist.

Um die Verknüpfungsstelle festzulegen, wurde der Permethyläther **4b** sauer hydrolysiert und der neben 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-glucose entstehende Isovitetxin-hexamethyläther (**3c**) zur Verbindung **3d** acetyliert.

Im NMR-Spektrum von **3d**, das dem Spektrum des Permethyläthers **3b** im Bereich der aromatischen und olefinischen Protonen entspricht, wird ein Acetylsignal bei $\delta = 1.79$ ppm registriert. Dieses Singulett liegt ebenso wie eines der Acetylsignale von **3a** ($\delta = 1.82$ ppm) bei anomal hohem Feld. Nach *Horowitz* und *Gentili*⁶⁾ sollte es sich dabei um die Acetylgruppe am C-2" handeln, deren Methylgruppe in den diamagnetischen Bereich oberhalb bzw. unterhalb des aromatischen Ringes A gelangt. Die endgültige Bestätigung dafür, daß in **3d** die Acetylgruppe und somit im Glucosid **4** die *O*-glycosidische Glucose an das C-2" des Isovitetins gebunden sind, erfolgte durch Entkopplungsexperimente.

Im Spektrum von **3d** verursacht das Proton am C-1" ein Dublett bei $\delta = 4.85$ ppm ($J_{1''-2''} = 10$ Hz) ganz analog zu dem Permethyläther **3b** ($\delta = 4.84$ ppm; $J_{1''-2''} = 10$ Hz). Bei $\delta = 5.67$ ppm ist ein Multiplett sichtbar, das dem Proton des C-Atoms in **3d** zuzuordnen ist, dessen Hydroxylgruppe acetyliert wurde. Durch Entkopplung beider Signalgruppen ließ sich das Dublett bei $\delta = 4.85$ ppm zu einem Singulett vereinfachen. Hiermit ist bewiesen, daß die *O*-glycosidische Glucose in **4** an das C-2" des Isovitetins gebunden ist. Aus dem Ergebnis der enzymatischen Hydrolise von **4** mit β -Glucosidase folgt die β -glycosidische Verknüpfung dieses Zuckers. Demnach ist 2"-Gluco-isovitexin das 2"-*O*-(β -D-Glucopyranosyl)isovitexin.

Diese zu Saponarin³⁾ bzw. Isosaponarin⁷⁾ isomere Verbindung ist analog zu dem von *Horowitz* und *Gentili*⁶⁾ isolierten 2"-*O*-(β -D-Xylosyl)vitexin gebaut, das ebenfalls ein *C*-glycosidisch gebundenes Disaccharid enthält.

Dem *Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. G. Legler (Köln) für die Überlassung der Enzympräparate. Außerdem gilt unser Dank dem *Fruit and Vegetable Chemistry Laboratory, Agriculture Research Service, U. S. Department of Agriculture*, Pasadena, California, U. S. A., das uns Apigenin, Vitexin und Isovitetin zur Verfügung stellte, und der *Stiftung Volkswagenwerk* für die zur Anschaffung des Massenspektrometers bereitgestellten Mittel.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch nach Kofler-Weygand. — Optische Drehung: Perkin-Elmer-Polarimeter 141. — IR-Spektren: Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 221. — Kernresonanzspektren: Geräte Varian A 60 bzw. HX 90 der Bruker Physik. — Massenspektren: CH 4 der M. A. T. (Elektronenenergie 70 eV) und MS 9 der A. E. I. (Hochauflösung). — UV-Spektren: Gerät Cary 14.

Zur Papierchromatographie verwendete man das Papier Whatman Nr. 1; die Chromatogramme wurden absteigend entwickelt. Zur Dünnsschichtchromatographie an Cellulose wurden Fertigfolien der Fa. Schleicher und Schüll (Nr. F 1440) benutzt. Die Substanzen ließen sich identifizieren durch: 1. ihre Fluoreszenz im UV-Licht (254 nm), 2. Ansprühen mit Aluminiumchlorid⁸⁾, 3. Ansprühen mit Anilinphthalat^{9, 10)}.

Als Fließmittel dienten: A: Essigester/Ameisensäure/Wasser (66:14:20), B: 10proz. Essigsäure⁶⁾, C: 30proz. Essigsäure⁶⁾, D: Pyridin/Essigester/Eisessig/Wasser (5:5:1:3)¹¹⁾, E: n-Butanol/Eisessig/Wasser (20:6:15)⁶⁾.

Zur Säulenchromatographie verwendete man ungesiebtes Kieselgel der Fa. Gebr. Herrmann, Köln, zur präparativen Schichtchromatographie Kieselgel PF₂₅₄ der Fa. Merck und zur Dünn-

⁶⁾ B. Gentili und R. M. Horowitz, J. Org. Chem. **33** (4), 1571 (1968).

⁷⁾ L. Jurd, T. A. Geissman und M. K. Seikel, Arch. Biochem. Biophys. **67**, 284 (1957).

⁸⁾ T. G. Gage, C. D. Douglas und S. H. Wender, Anal. Chem. **23**, 1582 (1951).

⁹⁾ S. M. Partridge, Nature (London) **164**, 443 (1949).

¹⁰⁾ W. Peschke, J. Chromatogr. **20**, 572 (1965).

¹¹⁾ F. G. Fischer und H. Dörfler, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **301**, 224 (1955).

schichtchromatographie an Kieselgel Fertigfolien der Fa. Schleicher und Schüll (Nr. F 1500). Die Substanzen wurden wie oben beschrieben und außerdem durch Ansprühen mit 30proz. Schwefelsäure und Erwärmen auf 150°C identifiziert.

Als Fließmittel benutzte man: F: Chloroform/Methanol/Wasser (65:25:10); 100 Volumenteile der unteren Phase + 10 Volumenteile Methanol, G: Chloroform/Methanol/Wasser (65:25:10); 100 Volumenteile der unteren Phase + 30 Volumenteile Methanol, H: Benzol/Aceton/Methanol (200:100:5), I: Benzol/Aceton/Methanol (400:100:5), K: Benzol/Aceton (5:2), L: Benzol/Aceton (10:3), M: Benzol/Aceton (10:1), N: Benzol/Methanol (5:1).

Zur Säulenchromatographie an Polyamid wurde Polyamid der Fa. Woelm verwendet, zur Gelchromatographie Sephadex LH-20 der Fa. Pharmacia.

Isolierung von 2"-O-(β-D-Glucopyranosyl)isovitexin (4): 2.4 kg Sauerkleeblätter und -stengel wurden fünfmal mit je 8 Liter 80proz. währ. Aceton unter Zerkleinern (Ultra Turrax) extrahiert. Nach dem Entfernen des organischen Lösungsmittels wurde die verbleibende währ. Phase dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt, um unpolare Stoffe abzutrennen. Aus dem Extrakt (123.4 g) gewann man durch Chromatographie an 500 g Polyamid mit Wasser als Elutionsmittel 5.96 g Rohglucosid. Nach weiterer Chromatographie an 600 g Kieselgel mit System F isolierte man hieraus 2.08 g chromatographisch reines 4 als gelbliches, amorphes Pulver mit dem Erweichungspunkt 210°C, $[\alpha]_D^{20} = -21^\circ$ ($c = 0.1$, Methanol). $R_F = 0.44$ (Cellulose; System A), 0.71 (Papier; System B) und 0.82 (Papier; System C).

IR (KBr): 3300 (OH), 1645 (C=O), 1620, 1600 und 1500 cm^{-1} (C=C und Aromat). – UV (Methanol): 271.5 (lg $\epsilon = 4.177$), 332.5 nm (lg $\epsilon = 4.209$), nach Zugabe von NaOH⁶⁾: 279, 331.5 und 399 nm.

Saure Hydrolyse von 4: 1 mg 4 wurde mit 1 ml 2 N HCl 15 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung dampfte man zur Vertreibung der Säure mehrfach mit Aceton/Chloroform (1:1) i. Vak. ein. Im Hydrolysat wurden dünnenschichtchromatographisch Glucose (System A und G) und papierchromatographisch Glucose (System D), Vitexin und Isovitexin (System E) durch Vergleich mit authent. Material identifiziert.

Enzymatische Hydrolyse von 4: 600 mg 4 und 500 mg β-Glucosidase aus *Aspergillus wentii* (E. L. 27–67, Röhm und Haas) wurden in 50 ml währ. Salzsäure (pH = 4) gelöst, mit 3 Tropfen Toluol versetzt und 2 d bei 35°C stehengelassen. Nach Zugabe von 50 ml Aceton und Kochen unter Rückfluß flockte das Enzym aus. Man engte die währ. Phase ein und trennte sie an Sephadex LH-20 mit Methanol auf. Dabei erhielt man 170 mg D-Glucose ($[\alpha]_D^{20} = +42.7^\circ$; $c = 1.7$, Wasser) und 415 mg Isovitexin (3). Schmp. 224°C (absol. Äthanol), keine Depression mit authent. Material; $[\alpha]_D^{20} = +34.8^\circ$ ($c = 0.3$, Äthanol). $R_F = 0.38$ (Papier; System B), 0.65 (Papier; System C) und 0.76 (Papier; System E).

IR (KBr): 3300 (OH), 1640 (C=O), 1615, 1600 und 1500 cm^{-1} (C=C und Aromat); identisch mit authent. Isovitexin. – UV (Methanol): 272 (lg $\epsilon = 4.252$), 335 nm (lg $\epsilon = 4.279$), nach Zugabe von NaOH⁶⁾: 280, 332 und 400 nm. – MS: $m/e = 414$ (25.2%), $M^+ - 18$, 396 (13.3), 378 (32.6), 360 (7.0), 310 (28.2), 295 (42.9), 284 (57.8), 283 (100), 270 (47.4), 165 (20.0), 69 (17.8), 55 (22.2).

Peracytylierung von 4: 50 mg 4 wurden in 5 ml Pyridin mit 5 ml Acetanhydrid 3 d bei Raumtemp. stehengelassen. Das nach üblicher Aufarbeitung gewonnene Rohprodukt reinigte man durch Schichtchromatographie an Kieselgel mit System K und erhielt 78 mg 4a als farbloses Glas. $[\alpha]_D^{20} = -8.8^\circ$ ($c = 0.6$, Chloroform). $R_F = 0.43$ (Kieselgel; System K).

IR (CHCl_3): 1745, 1640 (C=O), 1630, 1610 und 1495 cm^{-1} (C=C und Aromat). – NMR: vgl. Tab. – MS: $m/e = 972$ (0.01%); $M^+ - 42$, 420 (0.7), 378 (0.8), 360 (0.7), 349 (1.1), 331 (0.7), 307 (2.8), 169 (3.3), 157 (3.7), 115 (5.9), 109 (2.4), 103 (2.3), 98 (4.6), 97 (3.0), 73 (3.0), 60 (14.3), 57 (4.2), 45 (17.6), 43 (100), 42 (22.6).

Permethylierung¹²⁾ von 4: 590 mg **4** wurden in 7.1 ml Dimethylformamid mit 2.8 ml Methyljodid und 2.8 g Silberoxid versetzt und 24 h unter Röhren bei Raumtemp. stehengelassen. Die Reaktionslösung gab man in 400 ml Chloroform und filtrierte nach 3 h vom Ungelösten ab. Das Filtrat wurde dreimal mit wäßr. Kaliumcyanidlösung und anschließend viermal mit Wasser ausgeschüttelt. Das nach dem Eindampfen der organischen Phase gewonnene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit System I gereinigt. Man erhielt 367 mg **4b** als farbloses Glas. $[\alpha]_D^{20} = +11.6^\circ$ ($c = 0.1$, CHCl_3). $R_F = 0.43$ (Kieselgel; System H).

IR (CHCl_3): keine OH-Bande. — NMR: vgl. Tab. — MS: $m/e = 734$ (1.0%; M^+), 499 (100), 341 (48.3), 325 (29.7), 311 (21.4), 193 (7.9), 143 (13.5), 101 (52.4), 88 (51.0), 61 (33.1), 45 (85.5).

$\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_{15}$ Mol.-Masse Ber. 734.3149 Gef. 734.3153 (hochaufl. MS des M^+ -Ions)

Hydrolyse von 4b: 350 mg **4b** wurden 2 d in 20 ml 5 proz. methanol. Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurde das Methanol i. Vak. entfernt, die verbleibende wäßr. Phase mit Chloroform ausgeschüttelt und die organische Phase zur Trockne eingeengt (360 mg). 10 mg des Rohproduktes hydrolysierte man 3 h mit 5 ml 2 N HCl, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonatlösung, engte i. Vak. zur Trockne ein und nahm den Rückstand mit Aceton auf. Nach Filtrieren ließ sich in der Lösung 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-glucose dünnenschichtchromatographisch mit System L ($R_F = 0.23$) und mit System N ($R_F = 0.46$) durch Vergleich mit authent. Material nachweisen. Der Rest des Hydrolyseproduktes (350 mg) wurde an 100 g Kieselgel mit System I chromatographiert. Man gewann 93 mg **3c** als farbloses Glas. $R_F = 0.28$ (Kieselgel; System H).

MS: $m/e = 516$ (38.2%; M^+), 499 (10.3), 485 (10.8), 471 (29.3), 469 (21.7), 413 (34.7), 411 (17.9), 355 (20.1), 342 (21.7), 341 (100), 327 (29.3), 325 (30.6), 311 (27.9), 71 (24.4), 45 (23.8).

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ Mol.-Masse Ber. 516.1996 Gef. 516.2004 (hochaufl. MS des M^+ -Ions)

Acetylierung von 3c: 90 mg **3c** wurden in 2.5 ml Pyridin mit 2.5 ml Acetanhydrid 15 h bei Raumtemp. stehengelassen. Das nach üblicher Aufarbeitung gewonnene Rohprodukt reinigte man durch Schichtchromatographie an Kieselgel mit System H und erhielt 70 mg **3d** als farbloses Glas. $[\alpha]_D^{20} = -7.8^\circ$ ($c = 0.27$, CHCl_3). $R_F = 0.65$ (Kieselgel; System H).

IR (CHCl_3): 1735 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), keine OH-Bande. — NMR: vgl. Tab. — MS: $m/e = 558$ (7.3%; M^+), 500 (29.4), 499 (100), 397 (20.7), 341 (30.1), 325 (24.7), 311 (16.1), 74 (16.1), 71 (17.4), 45 (29.4), 43 (27.4).

$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$ Mol.-Masse Ber. 558.2101 Gef. 558.2096 (hochaufl. MS des M^+ -Ions)

Peracetylierung von 3: 63 mg **3** wurden in 5 ml Pyridin mit 5 ml Acetanhydrid versetzt und 16 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit System M 72 mg **3a** als farbloses Glas. $[\alpha]_D^{20} = +73.7^\circ$ ($c = 1.43$, CHCl_3). $R_F = 0.61$ (Kieselgel; System K).

IR (CHCl_3): 1770, 1745, 1640 ($\text{C}=\text{O}$), 1620, 1610 und 1500 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ und Aromat). — NMR: vgl. Tab. — MS: $m/e = 726$ (1.6%; M^+), 684 (42.9), 642 (6.7), 625 (5.2), 582 (3.2), 565 (5.2), 523 (9.3), 504 (17.4), 491 (27.4), 462 (18.9), 449 (54.3), 407 (18.2), 379 (14.1), 341 (18.5), 299 (16.3), 139 (12.2), 43 (100).

$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{O}_{17}$ Mol.-Masse Ber. 726.1796 Gef. 726.1791 (hochaufl. MS des M^+ -Ions)

Permethylierung von 3: Zu 170 mg **3** in 2.1 ml Dimethylformamid fügte man 0.8 ml Methyljodid und 0.8 g Silberoxid und ließ das Reaktionsgemisch 15 h unter Röhren bei Raumtemp. stehen. Nach üblicher Aufarbeitung gewann man 205 mg Rohprodukt, woraus sich durch Schichtchromatographie an Kieselgel mit System I 95 mg **3b** als farbloses Glas isolieren ließen. $[\alpha]_D^{20} = +31.5^\circ$ ($c = 0.68$; CHCl_3). $R_F = 0.67$ (Kieselgel; System H).

¹²⁾ R. Kuhn, I. Löw und H. Trischmann, Chem. Ber. **90**, 203 (1957).

IR (CHCl_3): keine OH-Bande. — NMR: vgl. Tab. — MS: $m/e = 530$ (26.6 %; M^+), 515 (18.6), 499 (69.5), 483 (13.6), 427 (14.7), 369 (13.0), 367 (15.3), 356 (23.2), 355 (100), 341 (18.1), 325 (16.4), 311 (12.1), 101 (26.0), 88 (70.3), 75 (19.8), 71 (26.6), 45 (22.0).

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ Mol.-Masse Ber. 530.2152 Gef. 530.2160 (hochaufl. MS des M^+ -Ions)

Isomerisierung von Isovitetxin (3): 5 mg 3 wurden nach Lösen in 1 ml 2 N HCl 2 h auf 100°C erwärmt. Nach mehrmaligem Abdampfen der Reaktionslösung mit Aceton/Chloroform (1 : 1) i. Vak. nahm man den Rückstand mit Methanol auf und konnte papierchromatographisch neben Isovitexin auch Vitexin (2) durch Vergleich mit authent. Material nachweisen. $R_F = 0.21$ (Papier; System B), 0.46 (Papier; System C) und 0.60 (Papier; System E).

[6/76]