

Ugonin B, $C_{26}H_{28}O_6$ (M^+ 436) wurde aus Benzol/Essigsäureäthylester als gelbe Nadeln vom Schmp. 252—254° sowie $[\alpha]_D^{25} +196.0^\circ$ erhalten. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt Absorptionsbanden bei 3450 cm^{-1} (OH), 1647 cm^{-1} (konjugierte Ketongruppe) und 1600, 1560 cm^{-1} (Benzol-Kern). Ugonin B enthält eine Methoxygruppe (NMR-Spektrum: 3.85 ppm, 3H, Singulett) und lieferte einen Dimethyläther der Summenformel $C_{28}H_{32}O_6$ vom Schmp. 175—176°, der in allen untersuchten Eigenschaften mit dem Trimethyläther von Ugonin A identisch war. Also handelt es sich bei Ugonin B um einen Monomethyläther von Ugonin A. Die UV-Daten in Äthanol lauten: 276, 350 nm (log 3.14, 3.27); mit $AlCl_3$ erfolgt bathochrome Verschiebung nach 290, 366 nm; mit Na-äthylat nach 411 nm; aber mit Borsäure-Na-acetat keine Verschiebung. Nach diesen Befunden kommt die C-3'-Stellung für die Methoxygruppe in Betracht.

Damit ist für Ugonin B die Struktur (V) bewiesen.

Pharmazeutisches Institut der
Naturwissenschaftlichen Universität
(Tokio Rika Daigaku)
Ichigaya Funakawa-machi,
Shinjuku-ku, Tokio, 162 Japan

TAKAO MURAKAMI
MASAO HAGIWARA
KATSUMI TANAKA
CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 14. April 1973

[Chem. Pharm. Bull.
21(8)1851—1852(1973)]

UDC 547.814.5.02 : 581.192

Chemische Untersuchungen über die Inhaltsstoffe von *Helminthostachys zeylanica* (L) Hook. II¹⁾

In der vorangehenden Mitteilung¹⁾ haben wir über die Isolierung von vier Flavonoidverbindungen (Ugonin A, B, C und D) und die Strukturen von Ugonin A und B berichtet. Hier wird die Identifizierung von Ugonin C und D beschrieben.

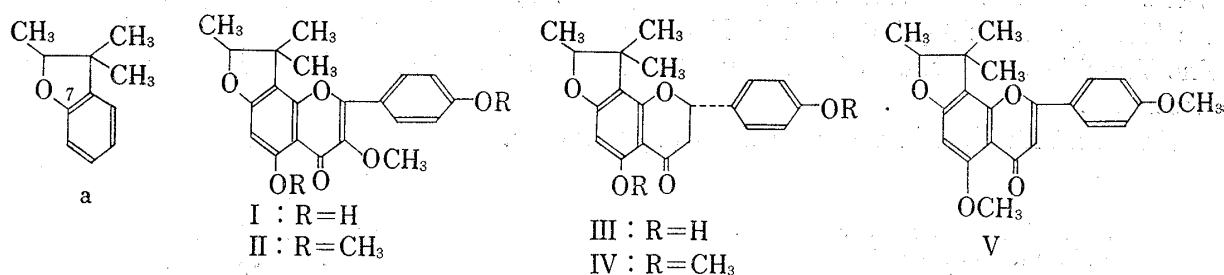
Ugonin C (I), $C_{21}H_{20}O_6$ (M^+ 368) wurde aus Benzol/Aceton in gelben Nadeln vom Schmp. 236—237° (Zers.) sowie $[\alpha]_D^{25} -15.1^\circ$ ($c=0.19$, MeOH) erhalten. Das Infrarot (IR)-Spektrum (KBr) zeigt *u.a.* Banden bei 3450 cm^{-1} (OH), 1650 cm^{-1} (konjugierte Ketongruppe) und 1610, 1560, 1510 cm^{-1} (Benzol-Kern). Die Ultraviolett (UV)-Daten in Äthanol lauten: 273, 309, 364 nm (log ϵ 4.17, 3.96, 4.01); mit $AlCl_3$ erfolgt bathochrome Verschiebung nach 284, 346, 411 nm; mit Na-Äthylat nach 273, 411 nm (stabil), aber mit Na-Acetat keine Verschiebung. Im NMR-Spektrum (Pyridin- d_5) von (I) erscheinen das Signal (3H) einer Methoxygruppe bei 4.00 ppm und im Aromatenbereich ein A_2B_2 -System der vier aromatischen Protonen (7.40 ppm, 2H, Dublett; 8.25 ppm, 2H, Dublett; $J=8.75$ Hz), die den Protonen im Ring B zugeordnet werden, sowie auch ein Singulett (6.59 ppm, 1H) eines Protons im Ring A. Im NMR (Kernmagnetische Resonanz)-Spektrum ($CDCl_3$) eines Trimethylsilyläthers von (I) erscheint ein Singulett einer Methoxygruppe bei 3.83 ppm, das aber beim Wechsel von $CDCl_3$ zu deuteriertem Benzol (C_6D_6) als Lösungsmittel keine Verschiebung (3.83 ppm) zeigt. Diese spektralen Daten zeigen, dass es sich bei Ugonin C um ein Derivat von 5,7,4',-Trihydroxy-3-methoxy-flavon handeln muss, das zusätzlich noch einen weiteren Rest C_5H_{10} enthält.

(I) lieferte bei der Methylierung mit Diazomethan einen Dimethyläther (II), $C_{23}H_{24}O_6$, Schmp. 179—180°, in dessen NMR-Spektrum ($CDCl_3$) sich zwei Singulette bei 1.30 und 1.55

1) I. Mittel: T. Murakami, M. Hagiwara, K. Tanaka und C.M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **21**, 1849 (1973).

ppm (je 3H) für zwei Methylgruppen und ein Dublett bei 1.41 ppm (3H, $J=6.25$ Hz) finden, das zusammen mit einem Quartett bei 4.55 ppm (1H, $J=6.25$ Hz) auf das Vorliegen des Strukturelements (a) hindeutet. Weiter erscheinen die Signale von drei Methoxygruppen bei 3.98, 3.88 und 3.85 ppm als drei Singulette. Wird das Spektrum in C_6D_6 aufgenommen, so verschieben sich nur zwei Singulette nach höherem Feld (3.86, 3.38 und 3.27 ppm). Dies beweist, dass der Ätherring von C-7 nach C-8 gerichtet ist.

Nach diesen Ergebnissen wird Ugonin C die Struktur (I) zugeordnet.



Schema 1

Ugonin D (III), $C_{20}H_{20}O_5$ (M^+ 340) wurde aus $CHCl_3$ /Hexan in farblosen Nadeln vom Schmp. 183° sowie $[\alpha]_D^{20} -45.6^\circ$ ($c=0.26$, MeOH) erhalten. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt u. a. Banden bei 3420 cm^{-1} (OH), 1645 cm^{-1} (konjugierte Ketongruppe) und 1625 , 1605 , 1520 cm^{-1} (Benzol-Kern). Die UV-Daten in Äthanol lauten: 296 , 337 nm ($\log \epsilon$: 4.05 , 3.32 Schulter); mit $AlCl_3$ nach 314 , 386 nm , aber mit Na-Acetat keine Verschiebung. Das NMR-Spektrum von (III) zeigt, dass es sich bei Ugonin D um ein Derivat von 5, 7, 4'-Trihydroxy-flavanon handelt, das zusätzlich noch eine weitere Seitenkette C_5H_{10} enthält: im Aromatenbereich erscheinen ein A_2B_2 -System (7.37 ppm , 2H, Dublett; 6.95 ppm , 2H, Dublett; $J=8.75\text{ Hz}$) der vier Protonen im Ring B und ein Singulett bei 6.04 ppm (1H) eines Protons im Ring A. Ein Multiplett bei 5.42 ppm (1H, X-Teil eines ABX-Systems) ist dem Methin-Proton am C-2 zuzuordnen, während ein Multiplett bei 3.00 ppm (2H, AB-Teil) den Methylen-Protonen am C-3 entspricht.

Chloranil-Oxidation des Dimethyläthers (IV) von (III) führte zum Flavonderivat (V), $C_{22}H_{22}O_5$, Schmp. $199-200^\circ$, in dessen NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zwei Methoxyprotonen bei 3.86 und 3.90 ppm erscheinen, die in C_6D_6 nach 3.23 und 3.15 ppm verschoben werden. Damit kommen für die Verknüpfungsstelle der Seitenkette mit dem Grundkörper das C-7-Hydroxyl und C-8 in Frage. Ferner treten im Spektrum, ähnlich wie in demjenigen von (II), zwei Singulette bei 1.33 ppm und 1.60 ppm (je 3H) für zwei Methylgruppen, sowie ein Dublett bei 1.45 ppm (3H, $J=6.25\text{ Hz}$) und ein Quartett bei 4.57 ppm (1H, $J=6.25\text{ Hz}$) auf. Diese weisen wiederum auf eine Teilstruktur des Typus (a) hin.

Das CD-Spektrum²⁾ von (III) zeigt einen schwach positiven Cotton-Effekt bei 315 nm ($[\theta]_{315}$: $+2525$) und einen negativen Cotton-Effekt bei 293 nm ($[\theta]_{293}$: -12287). (III) ist demnach ein optisch aktives Flavanon der 2(S)-Konfiguration. Damit wird für Ugonin D die Struktur (III) bewiesen.

Pharmazeutisches Institut der
Naturwissenschaftlichen Universität
(Tokio Rika Daigaku)
Ichigaya Funakawara-Machi,
Shinjuku-ku, Tokio, 162 Japan

TAKAO MURAKAMI
MASAO HAGIWARA
KATSUMI TANAKA
CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 14. April 1973

2) W. Gaffield und A.C. Waiss jr, *Chem. Commun.*, 1968, 29.