

- 5.- J.J. Furlong, F.H. Ferretti, N.B. Pappano, N.B. Debattista, E.J. Borkowski y J. Kavka, *An. Quím.* **81C**, 199 (1985).
- 6.- T. Patonay, G. Litkei, M. Zsuga y A. Kiss, *Org. Prep. Proced. Int.* **16(5)**, 315 (1984).
- 7.- J.B. Harborne, T.J. Mabry y H. Mabry, en "The Flavonoids", Academic Press, Nueva York, Vol. 1, p. 131 (1975).
- 8.- L. Reickel y K. Müller, *Ber.*, **74B**, 1741 (1941).
- 9.- G.W. Castellan, "Fisicoquímica", Fondo Educativo Interamericano, México, p. 428 (1974).
- 10.- H. Barbenza, E. Fedrigi, N.B. Debattista, E.J. Borkowski y F.H. Ferretti, *Primeras Jornadas Argentinas de Informática, Bs. As.*, p. A-28 (1982).
- 11.- S. Glasstone, "Tratado de Química-Física", Aguilar, Madrid, p. 1094 (1976).
- 12.- R.C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 62nd edición, CRC Press Inc., USA, pp F37-F39 (1982).
- 13.- T. Rabockai, "Fisico-Química de Superficies", OEA, Washington, pp 28-34 y p. 53. (1979).
- 14.- V.D. Orlov, I.A. Borovoi, V.N. Tishchenko y V.F. Lavrushin, *Zh. Obshch. Khim.*, **46(12)**, 2746 (1976).
- 15.- N.B. Debattista, S.E. Blanco, N.B. Pappano, J. Kavka y F.H. Ferretti, *XVII Congreso Argentino de Química, Bahía Blanca*, p.-5-20 (1985).
- 16.- H. Gastambide, *Bull. Soc. Chim. France*, p. 842 (1954).

ESTEREOQUIMICA ABSOLUTA DE LA 10 α -HIDROXI-8-DEOXI-10, 14-DIHIDRODESACILCINAROPICRINA

A.G. González, J. Bermejo Barera, J. Castañeda Acosta y F. Estévez Rosas.

Centro de Productos Naturales Orgánicos "A. González" CSIC
Universidad de La Laguna, Tenerife - ESPAÑA

Abstract. The absolute stereochemistry of 10- α -hydroxy-8-deoxy-10,14-dihydrodesacylcynaropicrin **1** has been determined from α -santonin and from the transformation products of the natural substance.

Resumen. La estereoquímica absoluta de la 10 α -hidroxi-8-deoxi-10,14-dihydrodesacilcinapropicrina **1** ha sido determinada a partir de la α -santonina y de los productos de transformación de la sustancia natural.

INTRODUCCION

En una publicación reciente A. González y col.¹, dan cuenta del aislamiento de la 10 α -hidroxi-8-deoxi-10,14-dihydrodesacilcinapropicrina **1** obtenida del género *Taackholmia*. Para determinar su estructura se basan únicamente en el análisis del espectro ¹H-RMN. Sin embargo no se tenían evidencias químicas acerca de la configuración en C₁, C₅ y C₁₀.

Con la finalidad de determinar químicamente la configuración en estos tres centros quirales, abordamos el problema a través de una síntesis parcial partiendo de la α -santonina **2** y relacionándola con los productos de transformación de la sustancia natural.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La fotólisis^{2,3,4} de la α -santonina **2** en ácido acético glacial nos condujo a la lactona O-acetil-isofotosantónica **3** con un rendimiento del 30%. Hidrogenación catalítica de **3** dió una mezcla de dihidroderivados, los cuales fueron separados por cromatografía en columna de gel de sílice para dar la cetona **4** y el alcohol **5** en un **8** y 17% de rendimiento.

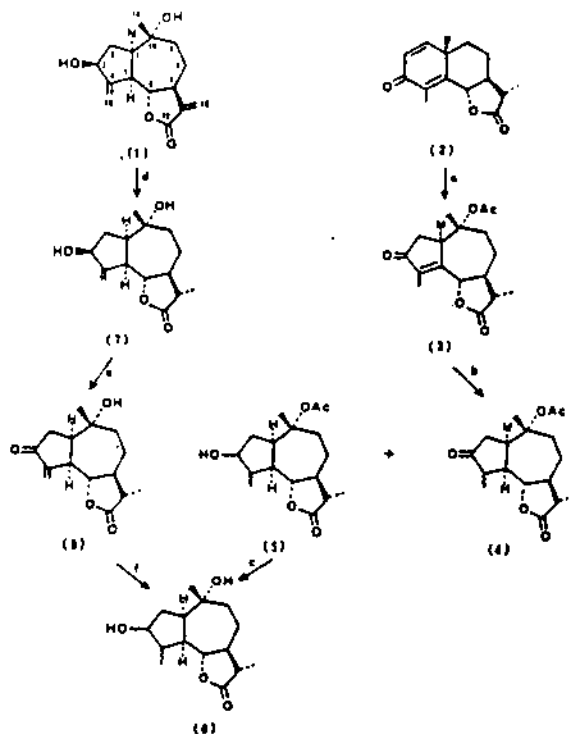
Hidrólisis alcalina de **5** con potasa metanólica nos llevó al producto **6**, cuya estereoquímica en C₁, C₅ y C₁₀ están perfectamente determinadas. En el espectro ¹H-RMN se observa un triplete a δ 4.25 correspondiente al protón geminal del cierre de la lactona. De la constante de acoplamiento (J = 10 Hz) y de la simetría de los picos, se deduce que los hidrógenos en C₅, C₆ y C₇ guardan una relación trans-diaxial, es decir, α,β,α .

Por otro camino, el producto **1** por tratamiento con NaBH₄ da el dihidroderivado **7**. La reducción es estereoespecífica^{5,6}, por lo tanto el metilo se introdujo en α . Esta nueva sustancia posee de fórmula molecular C₁₅H₂₂O₄ (M⁺ = 266). Su espectro IR muestra la presencia de hidroxilos (3580 cm⁻¹) y de una γ -lactona (1760 cm⁻¹). En el espectro de ¹H-RMN δ 5.23 (1H, s, C₁₅-H), 5.19 (1H, s, C₁₅-H), 4.23 (1H, t, J = 9 Hz, C₆-H), 3.10 (1H, m, C₁-H), 1.23 (3H, s, C₁₀-Me), 1.16 (3H, d, J = 7 Hz, C₁₁-Me).

Oxidación de **7** con el reactivo de Jones^{7,8}, rindió la cetona **8** en cuyo espectro IR se observa la presencia de hidróxilo, γ -lactona y cetona. Reducción de esta última con NaBH₄ ó H₂/PtO₂ nos condujo a un producto cuyos

datos espectroscópicos (IR, $^1\text{H-RMN}$, E.M.) son superponibles al de la sustancia 6 obtenida anteriormente a partir de la α -santonina 2.

En el estudio efectuado, queda perfectamente claro la configuración de la 10- α -hidroxi-8-deoxi-10, 14-dihidro-desacilcinaropícrina 1.



a) AcOH, b) AcOEt:AcOH (1:1), PtO_2 ; c) MeOH acuoso, KMnO_4
 d) HCl , e) MeOH, react. Jones, O_2 ; f) como b) y d).
 g) HCl , h) MeOH, react. Jones, O_2 ; i) como b) y d).
 j) HCl , k) MeOH, react. Jones, O_2 ; l) como b) y d).

EXPERIMENTAL

Los p.f. estan sin corregir. Los espectros IR se hicieron en CHCl_3 y los de $^1\text{H-RMN}$ en un instrumento Perkin-Elmer mod. R-10 (60 MHz) en CDCl_3 con TMS como patrón interno.

Lactona O-acetilisofotosantónica 3.

10 g de α -santonina 2 en AcOH glacial (500 ml) se irradiaron con una lámpara de arco de mercurio (Hanovia 450W) a reflujo, en un aparato de inmersión de cuarzo durante 6 h en atmósfera de hidrógeno. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se disolvió en AcOEt, se lavó con una disolución de NaHCO_3 y se secó sobre Na_2SO_4 , se concentró y se cromatógrafió a través de gel de sílice, obteniéndose un producto 3 (3.4 g) de p.f. 180-181° (AcOEt-hexano). IR: 1780, 1710, 1640 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ (60 MHz) δ 4.80 (1H, d, $J=10$ Hz, C6-H), 1.98 (3H, s, OAc), 1.88 (3H, s, C4-Me), 1.26 (3H, d, $J=6.5$ Hz, C11-Me), 1.06 (3H, s, C10-Me). E.M. m/z : 264 ($\text{M}^+ -42,32\%$), 246 (36.7%), 231 (114.8%).

Hidrogenación de 3.

Aproximadamente 300 mg de 3 disueltos en 150 ml de una mezcla de AcOEt-AcOH glacial (1:1), se hidrogenaron sobre óxido de platino (30 mg). Cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con C_6H_6 -AcOEt (8:2) dio 30 mg de 4. IR: 1770, 1720, 1450, 1365 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ (60 MHz) δ 4.12 (1H, t, $J=10$ Hz, C6-H), 2.02 (3H, s, OAc), 1.44 (3H, s, C10-Me), 1.23-1.20 (6H, $J=7$ Hz, C4-Me, C11-Me) y 60 mg de 5. IR: 3600, 1760, 1720, 1450 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ (60 MHz) δ 4.25 (1H, t, $J=10$ Hz, C6-Me), 1.98 (3H, s, OAc), 1.43 (3H, s, C10-Me), 1.17 (3H, d, $J=6.8$ Hz, C11-Me), 1.08 (3H, d, $J=6.8$ Hz, C4-Me). E.M. m/z : 266 ($\text{M}^+ -42, 0.35\%$), 250 ($\text{M}^+ -60, 7.4\%$), 232 (34.7%), 217 (14.6%).

Hidrólisis alcalina de 5.

50 mg de 5 se disolvieron en 5 ml de MeOH y se le añadieron 3 ml de KOH al 5%, la mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 10 h. Se le adicionó HCl al 10% y se extrajo con AcOEt, se secó sobre Na_2SO_4 y concentró obteniéndose 6. IR: 3600, 1760 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ (60 MHz) δ 2.25 (1H, m, C1-H), 4.25 (1H, t, $J=10$ Hz, C6-H), 1.17 (3H, d, $J=7.0$ Hz, C11-Me), 1.21 (3H, s, C14-Me), 0.90 (3H, d, $J=6.8$ Hz, C15-Me). E.M. m/z : 250 ($\text{M}^+ -60, 2.17\%$), 232 (2.6%), 195 (12.2%).

Reducción de 1.

120 mg de 1 se disolvieron en 25 ml de MeOH a 0° y se añadieron 30 mg de NaBH_4 , manteniéndose en agitación durante 90 min, se acidificó con HCl al 10% y se eliminó el disolvente a vacío. Se vertió sobre agua y se extrajo con AcOEt, se secó sobre Na_2SO_4 y se concentró dando un aceite que se cromatógrafió a través de gel de sílice utilizando como eluyente C_6H_6 -AcOEt 1:1, obteniéndose 80 mg de 7. IR: 3580, 1760 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ (60 MHz) δ 2.71 (1H, m, C1-H), 4.23 (1H, t, $J=10$ Hz, C6-H), 1.18 (3H, s, $J=7.2$ Hz, C11-Me), 1.23 (3H, s, C14-Me), 5.23 (1H, s, C15-H), 5.19 (1H, s, C15-H). E.M. m/z : 266 ($\text{M}^+ -0, 0.27\%$), 248 (5.18%), 230 (4.84%), 175 (12%), 169 (38%).

Oxidación de 7.

80 mg de 7 se disolvieron en acetona (5 ml) a 0° y se añadió reactivo de Jones hasta persistencia del color rojo-naranja. Al cabo de 10 min se le añadió MeOH y se extrajo con AcOEt y se secó sobre Na_2SO_4 . Se concentró y el residuo se cromatógrafió a través de gel de sílice con C_6H_6 -AcOEt (8:2) obteniéndose 40.7 mg de 8. IR: 3580, 1760 (ancho) cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ (60 MHz) δ 4.08 (1H, m, C1-H), 4.13 (1H, t, $J=9$ Hz, C6-H), 1.26 (3H, d, $J=8$ Hz, C11-Me), 1.00 (3H, s, C14-Me), 6.10 (1H, s, C15-H), 5.62 (1H, s, C15-H). E.M. m/z : 264 ($\text{M}^+ -25, 0.1\%$), 246 ($\text{M}^+ -\text{H}_2\text{O}, 94.5\%$).

Reducción de 8.

a) 25 mg de 8 se disolvieron en MeOH (10 ml) a 0° y se le añadieron 10 mg de NaBH₄, manteniéndose en agitación durante 45 min. Se recuperó igual que en 1. b) 15 mg de 8 se disolvieron en una mezcla de AcOEt-AcOH glacial (1:1) y se hidrogenaron con óxido de platino (10 mg). Se recuperó de la misma forma que en 3. En las dos reducciones se obtuvo el mismo producto 6.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (JBB) y a la AIETI (FER) la ayuda concedida para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- González, A.G., Bermejo, J.B., Castañeda, J.A. and Estévez, F.R. *Phytochemistry*, **24**, 1383 (1985).
- 2.- Barton, D.H.R., de Mayo, P. and Shafiq, M. J. *Chem. Soc.* 929 (1957).
- 3.- Büchi, G., Loewenthal, J.E. and Kauffmar, J.M. J. *Am. Chem. Soc.* **88**, 3403 (1966).
- 4.- White, E.H., Echugi, S. and Marx, J.N. *Tetrahedron*, 2099 (1969).
- 5.- González, A.G., García, B.M. and Bretón, J.L. *An. Quím.* **66**, 799 (1970).
- 6.- Herz, E., Srinivasan, A. and Kalyanaraman, P.S. *Phytochemistry*, **14**, 233 (1975).

ISOLATION AND IDENTIFICATION OF SOME FLAVONOIDS FROM CANNED SPINACH.

Nianbai Fang¹ and Tom J. Mabry

Department of Botany, The University of Texas at Austin, Austin, TX 78712 - USA

Stewart C. Sanderson

Department of Botany and Range Science, Brigham Young University Provo UT 84602 (U.S.A.)

Abstract. One new and two known flavonoid aglycones were isolated and purified from the hydrolysate of the juice of *Spinacia oleracea*. The structure of the new compound, 5,4'-dihydroxy-3,3'-dimethoxy-6,7-methylenedioxyflavone was determined by ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, UV, color reactions and color on paper under UV light. The known compounds were 3,5,7,4'-tetrahydroxy-6,3'-dimethoxyflavone and 3,5,7,3',4'-pentahydroxy-6-methoxyflavone.

During a survey of flavonoid aglycones of members of the Chenopodiaceae by prepar chromatography (Sanderson *et al.*, in prep.) several flavonoids were detected in species of *Spinacia*. We report here the isolation and characterization of three flavonoid aglycones obtained by hydrolysis of the aqueous spinach juice, namely, one new compound 5,4'-dihydroxy-3,3'-dimethoxy-6,7-methylenedioxyflavone (1), and two known compounds 3,5,7,4'-tetrahydroxy-6,3'-dimethoxyflavone (2) and 3,5,7,3',4'-pentahydroxy-6-methoxyflavone (3). In earlier reports^{1,2}, a similar 6,7-methylenedioxyflavone namely 5,3',4'-trihydroxy-3-methoxy-6,7-methylenedioxyflavone, and the same two known compounds were reported from spinach.

RESULTS AND DISCUSSION

One of two flavonoid- containing fractions yielded yellow-orange needles (1) from aqueous acetone. From ultraviolet absorption maxima of 1 in methanol and with various reagents (Table 1) and the purple color on paper in UV light³, 1 has a flavonoid structure. The MS of 1 established a flavonoid with two hydroxyl, two

methoxyl and one methylenedioxy groups: [M]⁺ at m/z 358 (100) (Table 3) corresponding to C₁₈H₁₄O₈. Both ¹H NMR spectra of free compound 1 and its TMSi ether-derivative exhibited two protons as a singlet near 6 ppm (Table 2), typical of a methylenedioxy group. Since the ¹H NMR in CCl₄ of the TMSi ether of 1 showed B-ring signals characteristic for H-5', H-6' and H-2', respectively, at δ 6.83 (1H, d, J = 8.5 Hz), 7.48 (1H, dd, J = 8.5 and 2.5 Hz) and 7.60 (1H, d, J = 2.5 Hz) and A-ring signals at 6.50 (1H) for H-8, 1 was clearly a flavonoid with a 3,5,6,7,3',4'-oxygenation pattern 3. The compound 1 appeared as a purple fluorescent spot on paper in UV light and turned yellow with ammonia indicating the presence of 5- and 4'-hydroxyl groups³. With the assignment of the two hydroxyl groups and to accommodate the 3,5,6,7,3',4'-oxygenation pattern, the methylenedioxy group must be at the 6 and 7 positions and two methoxyl groups at the 3 and 3' positions. When sprayed with NA reagent, the color of 1 on the paper changed to yellow (not orange confirming the absence of ortho-dihydroxyl groups in the B-ring. In the ¹H NMR spectrum of the TMSi ether derivative of 1 in CCl₄, the signal for H-6' was observed at higher field (δ 7.48) than one for H-2' (δ 7.60) supporting the 3'-methoxyl and 4'-hydroxyl groups (Mabry *et al.*, 1970). Together, the spectral and chemical findings establish that 1 is 5,4'-dihydroxy-3,3'-dimethoxy-6,7-methylenedioxyflavone.

¹ Present address: Hubei College of Chinese Traditional Medicine, Wuhan, China