





BIFLAVONOIED DIASTEREO-ISOMERE EN HUL BIOGENETIESE VOORLOPERS UIT <u>BERCHEMIA</u> SPP.: POGINGS TOT SINTESE VAN ANALOE

Proefskrif voorgelê ter vervulling van die

vereistes vir die graad

DOCTOR SCIENTIAE

in die

DEPARTEMENT CHEMIE

FAKULTEIT NATUURWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN DIE ORANJE-VRÝSTAAT

deur

FRANCOIS du ROUAN VOLSTEEDT

Promotor: Prof. Dr. D. G. Roux

Medepromotor:Dr.D.Ferreira Februarie 1976

Universit Cranje-Vrystaat KLAS 7 547.7 Vol 220474 No

GELV C STANDIGHEDE UTI DIE BIBLICO VERWIDER WORD NIE

Ň

.

DANKBETUIGINGS

Hiermee wens ek my opregte dank en waardering te betuig aan:

Prof.D.G.Roux, promotor en studieleier, vir sy bekwame en waardevolle leiding, opbouende kritiek, belangstelling en bereidwillige hulp tydens hierdie ondersoek;

Dr.D.Ferreira vir sy raad, hulp, bystand en vrugbare besprekings;

Dr.G.J.H.Rall vir sy hulp en belangstelling;

Die Nasionale Chemiese Navorsingslaboratorium, W.N.N.R., onder leiding van Dr.P.R.Enslin, vir die opname van KMR- en massaspektra;

Dr.J.M.Steyn en Mnr.H.K.L.Hundt, Dept. Farmakologie vir die opname van massaspektra;

Dosente en mede nagraadse studente vir die aangename gees van samewerking;

Die Staatsdienskommissie vir die toekenning van beurs= lenings en studieverlof;

My vrou vir haar bekwame tikwerk en hulp met die sten=

My ouers, familie en skoonfamilie vir hul belangstelling en aanmoediging.

Hierdie proefskrif word aan my vrou, Judy, en my seun, Rouan, opgedra as 'n geringe blyk van waardering vir wat hulle vir my beteken.

F.du R.V.

INHOUDSOPGAWE

.

| | b1. |
|---------------------|--|
| | Samevatting i |
| <u>Hoofstuk I</u> | Inleiding 1 |
| <u>Hoofstuk II</u> | Literatuuroorsig6 |
| | A. Monomeriese flavonoïede en verwante |
| | verbindings 6 |
| | B. Biflavonoïede 29 |
| | Bespreking |
| <u>Hoofstuk III</u> | A. Monomeriese flavonoïede uit Berche= |
| | <u>mia zeyheri</u> en die sintese en hul om= |
| | skakelingsreaksies 81 |
| | B. Biflavonoïede uit die kernhout van |
| | <u>Berchemia zeyheri</u> en enkele omskake= |
| | lingsreaksies116 |
| | C. Addendum 163 |
| | D. Die rooi pigment 164 |
| | E. Die eerste waargenome oksidatiewe |
| | koppeling aan die eta -posisie van 'n |
| | chalkoon 165 |
| Hoofstuk IV | Flavonoïede en 'n stilbeen uit die |
| | kernhout van <u>Berchemia</u> <u>discolor</u> en |
| | enkele omskakelingsreaksies 173 |
| Hoofstuk V | Biogenese van flavonoïede en biflavo= |
| | noïede in <u>Berchemia</u> spp. met spesiale |
| , | verwysing na die rol van α-hidroksi= |
| | chalkone 185 |
| | Eksperimenteel |
| Hoofstuk VI | Standaard eksperimentele metodes 197 |
| Hoofstuk VII | Isolering, struktuurondersoek, sin= |

.

•

tese en omskakelingsreaksies van som= mige flavonoïede uit die kernhout van <u>Berchemia zeyheri</u>...... 203 Isolering, struktuurondersoek en om= skakelingsreaksies van sommige in= houdstowwe uit die kernhout van <u>Ber=</u> <u>chemia discolor</u>..... 230 <u>Spektrometriese gegewens</u> Bibliografie

Errata

Hoofstuk VIII

SAMEVATTING

Hierdie studie behels die struktuurondersoek, omskake= lingsreaksies en pogings tot sintese van sommige van die mono- en biflavonoïede uit die kernhout van <u>Berchemia zeyheri</u> met 'n aanvullende studie op die kernhoutstowwe van die takso= nomies nouverwante spesie, <u>B. discolor</u>.

Die verbindings uit <u>B. zeyheri</u> (rooi ivoor) kan in twee groepe geklassifiseer word, nl. mono- en biflavonoïede, almal op dieselfde 4',5,7-trihidroksi-(of sy ekwivalent) fenoliese patroon gegrond.

Die eerste groep sluit die volgende in: maesopsin $\{2-(4-hidroksibensiel)-2,4,6-trihidroksibenso[b] furan-3(2H)$ $oon}; 7-metielmaesopsin (nuut); <math>\alpha, 2', 4, 4', 6'$ -pentahidroksi-<u>cis</u>- en <u>trans</u>-chalkone (beide nuwe natuurprodukte); 2',4,4',6'tetrahidroksi-<u>trans</u>-chalkoon; 2,3-<u>trans</u>-aromadendrin'(3,4',5,7tetrahidroksiflavanoon); kaempferol (3,4',5,7-tetrahidroksifla= voon); naringenin (4',5,7-trihidroksiflavanoon) en 4,4',6trihidroksiauroon. Uit die beskikbare eksperimentele gegewens kon geen aanduiding van die struktuur van die rooi pigment wat verantwoordelik is vir die besondere voorkoms van die kernhout, verkry word nie.

Die relatiewe hoë opbrengs van maesopsin het toegelaat dat verskeie nuwe omskakelings op die tetra-<u>O</u>-metieleter uit= gevoer kon word met die doel om soortgelyke reaksies op daar= die biflavonoïede, met een of meer maesopsineenhede waarvan genoegsaam verkry kon word, te herhaal. Reduksie met LiAlH₄ het die ooreenstemmende 3-ol gelewer; brominering die 7broomderivaat; en fotolise die 2[']-hidroksi- α -metoksi-<u>cis</u>chalkoonanaloog sowel as 1-(2-hidroksi-4,6-dimetoksifeniel)- 2,2-dimetoksi-3-(4-metoksifeniel)-propan-1-oon. 2-(α -Asetok= si-4-metoksibensiel)-2,4,6-trimetoksi- en 2-(4-metoksibensoïel)-2-asetoksi-4,6-dimetoksibenso[b] furan-3(2H)-oon is vir die eerste keer verkry deur oksidasie van sintetiese 2'-hidroksi- α -metoksi-<u>trans</u>-chalkoon met Pb(OAc)₄ in asynsuur. Die struk= tuur van die <u>cis</u>- en <u>trans</u>- α -hidroksichalkone is deur sintese en fotolitiese omskakeling bevestig. Die struktuur van die "konvensionele" chalkoon is deur sintese van 2'-hidroksi-4,4',6'-trimetoksi-<u>trans</u>-chalkoon bevestig. Oksidasie van laasgenoemde met Pb(OAc)₄ en Tl(NO₃)₃ lewer onderskeidelik tri-<u>0</u>-metielauroon en -isoflavoon.

Al die biflavonoïede is nuwe natuurprodukte en sluit die volgende opties onaktiewe verbindings in (slegs triviale name genoem): zeyherin en isozeyherin, beide enantiomere pare be= staande uit twee I-2,II-7-gekoppelde bensokumaranonieleenhede; berchenin en isoberchenin, bestaande uit 'n "boonste" flavano= nielgroep, I-3,II-7 aan 'n terminale bensokumaranonieleenheid verbind en neo- en isoneoberchenin wat slegs verskil t.o.v. die I-3,II-5-interflavonoïedbinding van voorafgaande twee. Al vier is enantiomere pare.

'n Verdere biflavonoïed, rhamnin, saamgestel uit 'n naringe= nieleenheid en 'n terminale α -hidroksichalkooneenheid (I-3,II-3'gekoppel), lewer vir die eerste keer direkte bewys (met die moontlikheid van ringopening in ag geneem) van inkorporasie van 'n α -hidroksichalkoon as biogenetiese voorloper. Die be= staan van die verbinding dui aan dat ringsluiting van die ter= minale eenheid by berchenin en isoberchenin na intermolekulêre koppeling plaasvind.

Twee verdere biflavonoïede, laktoon A en B genoem, identies aan die zeyherins behalwe dat die terminale eenheid (maesopsin)

(ii)

'n bensielsuuromskakeling onder die toestande van metilering ondergaan het en derhalwe nie as natuurprodukte beskou word nie, is as enantiomorfe mengsels verkry. Hul dien egter as 'n indirekte bewys vir α -hidroksichalkone as biogenetiese voorlopers, en dat siklisering by die zeyherins soos in die geval van berchenins moontlik eers na intermolekulêre koppe= ling geskied.

Geeneen van die pare biflavonoïede ondergaan onderlinge omskakeling by <u>ca</u>. 150⁰ (ontbinding) nie, sodat hul nie rota= sie isomere verteenwoordig nie, maar wel diastereoisomere.

Bibensokumaranonielmetaan, moontlik 'n rotameriese mengsel volgens duplisering van seine in die KMR-spektrum van die <u>O</u>metieleter, bestaan uit twee maesopsineenhede, uniek I-5,II-7 oor 'n CH_2 -brug verbind. 'n Verbinding verwant aan laasgenoemde, n1. 2,7-bi(4-hidroksibensiel)-2,4,6-trihidroksibenso[b] furan-3(2H)-oon' is ook geïsoleer.

Al die biflavonoïede is uniek in die opsig dat hul 5ledige heterosikliese ring(e) of 'n α -hidroksichalkoon as een= hede bevat.

As gevolg van 'n gebrek aan materiaal is slegs enkele om= skakelings op sommige van die biflavonöïede uitgevoer. Reduk= sie van <u>O</u>-metielzeyherin met KBH_4 skakel slegs die karboniel= groep van die terminale eenheid na die alkohol om. Dieselfde resultaat is op die berchenins verkry. Fotolise van <u>O</u>-metiel= zeyherin lei tot omskakeling van die terminale eenheid na 'n ketalstruktuur soortgelyk as die verkry uit die fotolise van <u>O</u>-metielmaesopsin.

Deur die uitskakeling van suurtoestande en hitte is die <u>O</u>-metieleters van maesopsin, zeyherin, isozeyherin, berchenin en isoberchenin na voltooiing van die ondersoek as opties ak= tiewe verbindings geïsoleer na metilering met diasometaan.

In 'n poging tot sintese van 'n biflavonoïed is gevind dat wanneer 'n gesubstitueerde fenol i.p.v. 'n flavonoïedeenheid gebruik word onder toestande wat fenolkoppeling bevorder [al= kaliese $K_3Fe(CN)_6$], die reaksie van die verwagte afwyk deur= dat koppeling in die β - i.p.v. die α -posisie van die chalkoon plaasvind. In die spesifieke geval koppel 2',4-dihidroksi-4',6'-dimetoksi-<u>trans</u>-chalkoon in die β -posisie met 3,5-di= metoksifenol in teenwoordigheid van $K_3Fe(CN)_6$ om vier diastereoisomere 2-[α -(4-hidroksi-2,6-dimetoksifeniel)-4-hidroksi= bensiel]-4,6-dimetoksibenso[b] furan-3(2H)-one en 4'-hidroksi-4,6-dimetoksiauroon in goeie opbrengste te lewer.

Die volgende verbindings is uit die kernhout van die ver= wante <u>B. discolor</u> geïsoleer: maesopsin, alfitonien $\{2-(3, 4$ dihidroksibensiel)-2,4,6-trihidroksibenso [b] furan-3(2H)-oon $\}$; $\alpha,2',4,4',6'$ -pentahidroksi- en $\alpha,2',3,4,4',6'$ -heksahidroksi-<u>trans</u>-chalkoon (beide nuwe natuurprodukte); (-)-<u>epi</u>- en (+)katesjien; kaempferol (3,4',5,7-tetrahidroksiflavoon), kwer= sitien (3,3',4',5,7-pentahidroksiflavoon); 3,4',5-trihidroksi= dihidrostilbeen, asook twee verbindings waarvan nog geen struk= tuurtoeseggings moontlik was nie.

Fotolise van die heksametoksi-<u>trans</u>-chalkoon, derivaat van bogenoemde α -heksahidroksichalkoon, het die <u>cis</u>-isomeer gelewer. Slegs 'n ketalanaloog is na die foto-oksidatiewe om= skakeling van penta-<u>O</u>-metielalfitonien geïsoleer, 'n teenstel= ling met die addisionele <u>cis</u>- α -metoksichalkoon verkry by die fotolise van tetra-O-metielmaesopsin.

Skrille kontras bestaan dus tussen die inhoudstowwe van die twee spesies. Benewens 'n aanvullende katekoloksigenerings= patroon is die opvallendste egter die afwesigheid van die ver= wagte biflavonoïede by <u>B. discolor</u> op grond van taksonomiese verwantskap. Alhoewel twee α -hidroksichalkone in die kernhout voorkom dui die afwesigheid van biflavonoïede in teenstelling met die geval van <u>B. zeyheri</u> moontlik op 'n verskil in die re= dokspotensiaal van die twee spesies se ensiemsisteme en/of dat 'n α -hidroksichalkoon slegs tesame met 'n "konvensionele" chal= koon, soos in die geval van rooi ivoor, as biogenetiese voor= lopers vir biflavonoïede optree.

Die aanwesigheid van α-hidroksichalkone en verwante he= miketale in hoë konsentrasie dui op 'n chemotaksonomiese ver= wantskap tussen die twee spesies.

(v)

HOOFSTUK I

1

Inleiding

Die chemiese ondersoek van die kernhoutkomponente van <u>Berchemia zeyheri</u> (Sond.) Grubov en <u>B. discolor</u> (Klotzsch) Hemsl. behels die isolering en karakterisering van flavonoïede en biflavonoïede tesame met 'n aanduiding van hul waarskynlike biogenetiese ontstaan.

Beide boomsoorte behoort aan die groot <u>Rhamnaceae</u> of blinkblaar familie met nagenoeg 600 spesies verdeel onder 51 genera, 9 waarvan in Suidelike Afrika voorkom.

Daar is drie verskillende klassifikasie-sisteme wat vir bogenoemde twee bome gevolg kan word:

Die klassifikasie volgens Cronquist (A. Cronquist, "<u>The</u> <u>Evolution and Classification of Flowering Plants</u>," Thomas Nelson and Sons Ltd., London, 1968) is as volg:

klas: <u>Magnoliatae</u> (<u>Dicotyledanae</u>)

subklas: Rosidae

orde: Rhamnales

familie: <u>Rhamnaceae</u>

genus: Berchemia

spesie: <u>B. zeyheri</u> (Sond.) Grubov of <u>B. discolor</u> (Klotzsch) Hemsl.

Takhtajan (A. Takhtajan, "<u>Flowering Plants</u>," Oliver and Boyd, Edinburgh, 1961) stel die volgende indeling voor: afdeling: <u>Magnoliophyta</u> of <u>Angiospermae</u> (blomplante) klas: <u>Magnoliatae</u> (<u>Dicotyledonae</u>)

| subklas: | Rosidae | |
|------------|-------------------------------------|--|
| superorde: | Celastranae | |
| orde: | Rhamnales | |
| familie: | Rhamnaceae | |
| genus: | Berchemia | |
| spesie: | <u>B. zeyheri</u> (Sond.) Grubov of | |
| | B. discolor (Klotzsch) Hemsl. | |

Die klassifikasie-sisteem volgens Hutchinson (J.Hutchinson, "<u>The Families of Flowering Plants</u>," Claredon Press, Oxford,

1959) is as volg:

| fillum: | Angiosperme | |
|------------|---------------|--|
| | | |
| subfillum: | Dicotyledonae | |
| | | |

afdeling: <u>Lignosae</u>

orde: <u>Rhamnales</u>

familie: <u>Rhamnaceae</u> genus: <u>Berchemia</u>

spesie:

B. zeyheri (Sond.) Grubov of

<u>B. discolor</u> (Klotzsch) Hemsl.

Sinonieme[¥] vir die twee bome is die volgende: <u>B. zeyheri</u> (Sond.) Grubov = [<u>Phyllogeiton zeyheri</u> (Sond.) Suesseng.] = (<u>Rhamnus zeyheri</u> Sond. – basioniem) en <u>B. discolor</u> (Klotzsch) Hemsl. = [<u>Phyllogeiton discolor</u> (Klozsch) Herzog.] = (<u>Scutia</u> <u>discolor</u> Klotzsch – basioniem).

Die naam van die spesie is herlei van die bekende Duitse botanis en versamelaar, K.L.P. Zeyher, terwyl die genus na die Franse plantkundige, M. Berchem, vernoem is.

<u>B. zeyheri</u>,^{*} algemeen bekend as rooihout of rooi ivoor, is 'n spesie wat in Suidelike Afrika alleen voorkom en groei van Transvaal, Natal, Kwazulu en Swasieland tot in Mosambiek, Rhodesië en weswaarts tot in Botswana.

Die boom is gewoonlik klein en ruig, dog kan 'n hoogte van 12 m met 'n 36 sm stamdeursneë bereik, terwyl die kroon rond en blaarryk is. Die bas is grys tot ligbruin en glad as die boom jonk is, maar word grof en kraak in longitudinale segmente tydens veroudering.

Die geil blare is delikaat, enkelvoudig, teenoorstaande met 'n gemiddelde lengte van 2.5 - 4.0 sm, maar is soms tot 6.0 sm lank. Hulle is ovaalvormig of langwerpig, maar soms die breedste by die basis terwyl die punte rond of stomperig is met die basis rond of vernou. Die sydelingse nerwe loop parallel, strek tot op die rand van die blaar en is tesame met die hoofnerf prominent aan die onderkant sigbaar. Die blaar= steeltjies is kort en effens verdraai. Jong blaartjies is hel= dergroen maar verkleur na grysgroen met ouderdom terwyl die nerwe aan die onderkant sowel as die blaarsteeltjies en jong takkies dikwels rooipers gekleurd is. Die boom is soms blad= wisselend maar gewoonlik immergroen met helder goudkleurige blare in die winter.

Die liggeel blomme kom enkelvoudig of as 'n paar ge= groepeer aan die punte van lang, dun stele in die blaaroksels en lei tot ovaalvormige of met 'n breë basis, gepunte, gladde, eetbare vrugte, 0.6 - 1.3 sm lank wat van groen na geel of rooi tydens rypwording verander. 'n Dun lagie vleis bedek die kern wat die sade bevat.

Vir die Bantoe is die vrugte 'n lekkerny. Hulle stoor die oorskot in graanmandjies waarin dit mettertyd tot 'n soliede, bruin, suikeragtige massa verander. Dit word gereeld as 'n gekonsentreerde voedselvoorraad op reise gebruik. Die vrugte

word soms in die son gedroog, waarna dit fyn gemaal en met mieliepap gemeng of vir die maak van konfyt gebruik word. 'n Wye verskeidenheid diere en voëls benut die vrugte. Impalas en nyalas vreet beide die vrugte en blare terwyl ystervarke die bas vreet.

Die hout is bekend vir sy kwaliteit en kleur. Die sap= hout is geel en die kernhout pienk tot helderrooi en verdonker tydens blootstelling aan die lig. Die tekstuur is besonder fyn en die draad krullerig. Dit poleer goed, is besonder hard, sterk en duursaam, asook goed bestand teen insekte en verrot= ting. In Kwazulu word dit as 'n koninklike boom beskou en mag slegs die hoofmanne knopkieries daarvan dra.

Die boom is van medisinale belang vir die Bantoe wat die verpoeierde wortels vir verligting van hoofpyn rook, terwyl die verpoeierde bas, na bewering giftig, as 'n klisma gebruik word.

<u>B. discolor</u>,^{*} triviaal bekend as wilde dadel of "Bird Plum", is 'n tropiese boom wat in Arabië voorkom asook wyd verspreid van Etiopië tot Suider Afrika. In laasgenoemde ge= bied word dit veral in Noord- en Oos-Transvaal asook van Kwazulu tot in Suidwes-Afrika aangetref terwyl dit tesame met B. zeyheri in die Kruger Wildtuin aangetref word.

Die boom kan 'n hoogte van 18 m bereik maar die gemiddelde hoogte in Suid-Afrika is 9 - 12 m. Die takke is spreidend ter= wyl die digte ronde kroon uit blink, groen lower bestaan.

Die bas varieer van liggrys tot donkerbruin en is gekraak in klein tot groter segmente wat soms afval. Die takkies is glad of harig.

Die blare is eenvoudig en teenoorstaande of feitlik teen= oorstaande, alhoewel die aan die onderkant van die stingels

geneig is om afwisselend te wees. Dit is donkerig aan die bokante, ligter aan die onderkante (vandaar die naam <u>discolor</u>), 2.5 - 10 sm lank, tot 8.0 sm breed, ovaalvormig, gepunt, stomp= gepunt of plat met 'n ronde of vernoude basis, terwyl die rand ongetand met die nerwe effens harig is. Die 5 - 8 paar syde= lingse nerwe loop taamlik steil opwaarts vanuit die hoofnerf tot op die rand van die blaar parallel aan mekaar. Die nerwe en hoofnerf is effens verhewe aan die onderkant van die blaar.

Die boom is gewoonlik bladwissellend met blare wat in die lente tesame met die onopsigtelike, tweeslagtige blomme ver= skyn. Laasgenoemde kom in klein, gesteelde, saamgehoopte trossies in die blaaroksels voor. Die klein gepunte vrug, baie soos 'n pruim, ongeveer 1.3 - 1.9 sm lank, is geel tot rooi wanneer ryp en bestaan uit 'n soet, geel vleis wat die kern, bevattende twee sade, omring.

Die suikerinhoud van die vruggie is hoog en word soms deur die Bantoe as 'n plaasvervanger vir suiker gebruik. Die vrug word rou of gedroog geëet. Gedroog stem dit ooreen met sultanas en kan vir 'n lang tyd bewaar word. Ape en voëls vreet die vrugte en kameelperde die steggies en blare.

Die hout is harsagtig, fyn gedraad , hard, sterk en word o.a. gebruik om meubels, knopkieries, meshandvatsels en tabakpype mee te maak. Die hout en bas lewer 'n pers kleurstof wat in Suidwes-Afrika gebruik word om mandjies mee te kleur. Die bas en blare word algemeen deur kruiedokters gebruik.

[#]E. Palmer and N. Pitman, "<u>Trees of Southern Africa</u>," <u>vol II</u>, A.A. Balkema, Cape Town, 1972, 1395 - 1399.

HOOFSTUK II

LITERATUUROORSIG

A. Monomeriese flavonoïede en verwante verbindings.

2.1 Inleiding

Die fenoliese komponente in die planteryk bestaan uit 'n groep verbindings van buitengewone belang en verskeidenheid. Hul voorkoms in die natuur, en chemiese en biologiese verwant= skappe wat tydens feitlik 'n eeu om hul ontwikkel het, het tot 'n interessante studieveld gelei en lewer steeds 'n ryke oes van interessanthede en belangrike bevindings.

Flavonoïedverbindings vorm 'n belangrike onderafdeling van plantfenole. Sedert die ontwaking van die moderne organiese chemie is wetenskaplikes se belangstelling deur flavonoïede geprikkel aangesien hul aangetref word in feitlik alle plant= organe en vanweë die helder kleur van sommige. Die belangrik= heid van hierdie groep in die voedsel van die mens, leer= looiery, fermentasieprosesse en kleefstowwe vir die hout= industrie, daag nog steeds hedendaagse skeikundiges uit om die flavonoïedstudie, veral met betrekking tot stereochemie, sintese, fisiologiese en antikarsinogeniese aktiwiteit, en biosintese aan te durf.

Die volgende behels 'n kort oorsig van sommige van die belangrikste bevindings en ontwikkelings rakende die chemie van sekere reekse.

2.2 Flavan-3-ole (katesjiene)

Die eerste katesjien¹, waarskynlik die bekende (-)-<u>epi</u>= katesjien, is reeds in 1821 deur Runge² uit <u>Acacia catechu</u> geïsoleer en beskryf. Die voorstelling van die strukture van (+)-katesjien (la) en sy 3-epimeer, (-)-<u>epi</u>katesjien (2), het egter gevolg uit die baanbrekerswerk van Freudenberg³.





a:R=R¹=OH;R²=H b:R=R¹=R²=OH

King <u>et al.</u>⁴ en Whalley⁵ het met behulp van moderne stereochemiese teorie (konformasie analise) Freudenberg se vroëëre voorstel bevestig dat (+)-katesjien 'n 2,3-<u>trans</u>- en (-)-<u>epi</u>katesjien 'n 2,3-<u>cis</u>-konfigurasie besit.

'n Ondubbelsinnige bepaling van die absolute konfigurasie van (+)-katesjien is deur Hardegger <u>et al.</u>⁶ volgens die metode van degradasie van fenoliese ringsisteme, uitgevoer. Osonolise van (+)-katesjien gevolg deur esterfikasie en reduksie lewer 2-deoksi-D-adonitol (3) wat identies is met die produk berei vanaf 2-deoksiribose met bekende absolute konfigurasie, sodat voorstelling la en dus ook <u>2</u> korrek is.

$$H = C = CH_{2}OH$$

$$H = C = CH_{2}OH$$

$$HO = CH$$

$$HO = CH_{2}OH$$

<u>3</u>

Hiervolgens word (+)-katesjien gedefinieer as (2R:3S)-3',4',5,7-tetrahidroksiflavan-3-ol en (-)-<u>epikatesjien</u> as (2R:3R)-3',4',5,7-tetrahidroksiflavan-3-ol.

Verdere bydrae het gevolg toe Mayer en Bauni⁷ die stereo= chemie van (+)-gallokatesjien (1b) in verband gebring het met dié van (+)-katesjien.

Met behulp van KMR het Clark-Lewis <u>et al.</u>⁸ hul relatiewe stereochemie bevestig en aangetoon dat die heterosikliese ringe van die katesjiene of die vyfpunt koplanêre of die halfstoel= konformasie aanneem.

2.3 "Konvensionele" chalkone

Hieronder word verstaan chalkone wat slegs protone as substituente op die α - en β -posisies dra.

Verskeie natuurlike- en sintetiese chalkone is bekend, alhoewel die konsentrasies van die natuurprodukte gewoonlik laag is. Tipiese voorbeelde is okanien⁹ (4a; uit <u>Cyclicodiscus</u> <u>gabunensis</u>), robteïn¹⁰ (4b; uit <u>Robinia pseudoacacia</u>), buteïn¹¹ (4c; uit <u>Butea frondosa</u>), 2['],4,4['],6[']-tetrahidroksichalkoon¹² (4d) en pedicien¹³ (4e; uit <u>Didymocarpus pedicellata</u>).



a: $R=R^{1}=R^{4}=R^{5}=0H; R^{2}=R^{3}=R^{6}=H$ b: $R=R^{2}=R^{3}=H; R^{1}=R^{4}=R^{5}=R^{6}=0H$ c: $R=R^{2}=R^{3}=R^{6}=H; R^{1}=R^{4}=R^{5}=0H$

d: $R=R^2=R^4=R^6=H$; $R^1=R^3=R^5=OH$ e: $R=R^1=R^3=OMe$; $R^2=OH$; $R^4=R^5=R^6=H$

Die sintese⁹ van chalkone geskied gewoonlik deur 'n Claisen-tipe Aldolkondensasie tussen die betrokke asetofenoon en aldehied in alkoholiese alkali. King en King⁹ het gewys op die bestaan van <u>trans-cis</u> geometriese isomerie (<u>trans</u>-vorm meer stabiel) en aangedui dat polimorfisme dikwels daarmee verwar is¹⁴.

Karakteristieke eienskappe van chalkone is hul geel kleur wat deur behandeling met alkali verdiep (rooi met ammoniak) en isomerisasie onder swak suur of alkaliese toestande na flava= none^{15,16}:



chalkoon

flavanoon

Algar en Flynn¹⁷ en, onafhanklik, Oyamada¹⁸ het getoon dat oksidasie van 2'-hidroksichalkone (5) met alkaliese water= stofperoksied flavonole (6) lewer. Murakami en Irie¹⁹ het



R=gesubstitueerde fenielgroep

gevind dat flavanonole (dihidroflavonole; 7) intermediêre verbindings is, en in sommige gevalle geïsoleer word mits die reaksie onder koue toestande plaasvind.

Geissman en Fukushima²⁰ het vasgestel dat 2'-hidroksi= chalkone met 'n 6'-substituent (8) tydens oksidasie met alkaliese waterstofperoksied aurone (9) lewer. Dieselfde





<u>9</u>



resultate is deur Seshadri <u>et</u> <u>al.</u>²¹ behaal, selfs met 'n metielgroep in die 6'-posisie (8; R=Me).

Deur oksidasie van die chalkoon (10) met $K_3Fe(CN)_6$ in alkali het Pelter <u>et al.</u>²² die ooreenstemmende auroon (11) verkry hoewel die 6'-posisie ongesubstitueerd was. Hierdie meganisme word later bespreek.



Kurosawa et al.²³ het vasgestel dat 2'-hidroksichalkone

(12) beide die <u>cis</u>-(13) en <u>trans</u>-aurone (14) lewer tydens oksidasie met $Mn(OAc)_4$ of $Pb(OAc)_4$ in asynsuurmedium (Ver= wys paragraaf 3.18).

Farkas <u>et al.</u>²⁴ het daarin geslaag om 2'-hidroksichal= kone (12) met $T1(NO_3)_3$ in metanol na isoflavone (15) om te skakel. Die metode bestaan daarin dat die chalkoon met behulp van $T1(NO_3)_3$ oksidatief herrangskikking na die isoflavoon= analoog ondergaan. Die meganisme kan moontlik as volg voorge= stel word:



2.4 a-Hidroksichalkone

Hoewel sintetiese α -metoksichalkone bekend is²⁵, het Ferreira en Roux^{26,27} die eerste natuurlike α -hidroksichal= koon, α ,2',3,4,4'- pentahidroksichalkoon (16a), uit die kernhout van <u>Trachylobium</u> <u>verrucosum</u> verkry.



 $\frac{16}{}$ a: R=R¹=H b: R=R¹=Ac c: R=H; R¹=Me

Bewys van die vyf hidroksifunksies is verkry deur berei= ding van die pentasetaat²⁶ (16b) en die α ,3,4,4'-tetra-<u>O</u>metieleter (16c). Die sintese van laasgenoemde (<u>via</u> Aldolkon= densasie van 2'-hidroksi-2,4'-dimetoksiasetofenoon en 3,4dimetoksibensaldehied) gevolg deur KMR-vergelyking met die ooreenstemmende natuurproduk, het die hidroksileringspatroon en struktuur van laasgenoemde bo twyfel gestel. Dieselfde chalkoon (16a) is later deur Malan en Roux²⁸ uit die kernhout van <u>Peltogyne pubescens</u> en <u>P. venosa</u> geïsoleer.

Ringsluiting^{26,27,29} van die chalkoon (16c) in suur= medium lewer die 2-bensielbenso[b]furan-3(2H)-oon analoog (17) terwyl die onder swak basisgekataliseerde toestande, volgens die metode van Tominaga^{30,31} (verhit met natriumasetaat in



17

50%, v/v, etanoloplossing), vir die eerste keer 2,3-<u>cis</u>- (18) en 2,3-<u>trans</u>-fustien (19) in die verhouding 1:2 verkry is.



Die bevinding is in teenstelling met die van Clark-Lewis <u>et</u> <u>al. 32 wat slegs die 2,3-trans</u>-derivate op dieselfde wyse kon verkry.

Die feit dat die eerste natuurlike α -hidroksichalkoon eers in 1972 geïsoleer is, kan toegeskryf word aan hul kleur= lose geaardheid²⁶, hul totale oorvleueling met 2-hidroksi-2bensielbenso[b]furan-3(2H)-oon analoë op papierchromatogram= me²⁶, hul gedeeltelike omskakeling na laasgenoemdes tydens metilering met dimetielsulfaat — kaliumkarbonaat in droë asetoon³³, en hul buitengewone mobiliteit in water (R_F 0.60 in 2% asynsuuroplossing, v/v) gedurende papierchromatogra= fie^{26,28}. Die eerste en laaste eienskappe is in kontras met die helder geel kleur en immobiliteit (R_F 0.0) van "konven= sionele" chalkone in dieselfde ontwikkelingsisteem.

Die sterk adsorpsie van "konvensionele" chalkone op sellulose kan aan hul planariteit³⁴ toegskryf word. Dienoor= eenkomstig kan die mobiliteit van α -hidroksichalkone aan 'n nie-planêre struktuur van die keto-vorm, as gevolg van ketoenol toutomerie (20), verklaar word, aanduidend dat die keto-



20

vorm ender neutrale toestande oorheersend is.

Om beter insig in die gedrag van α -hidroksichalkone in oplossing te verkry, het Fourie <u>et al.</u>³⁵ daarin geslaag om hul langs 'n indirekte maar algemene metode te berei.

Die chalkoon (21) wat sinteties maklik berei kan word, is onder suurtoestande gesikliseer na tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (22). Fotolise van laasgenoemde in MeOH by 300 nm lewer die pentametoksiketal (23a) wat deur diasometaanmetilering na die heksametoksiketal (23b) omskakel wat met gemak in 3N H_2SO_4 na die α -hidroksi-2',4,4',6'-tetrametoksichalkoon (24) gehidro= liseer word.

Deur middel van KMR-analise kon die keto-enol ewewig in oplossing bepaal word³⁵ en is gevind dat die keto-vorm 40-45% van die totaal uitmaak en in ewewig is met 'n 1:1 mengsel van die <u>trans</u>- (25) en cis-toutomere (26).



OMe











H+

 $\underline{25}$ <u>trans</u>-(enol)

<u>26</u> <u>cis</u>-(enol)

Die enigste nadeel van die sintese is dat 'n α -hidroksi= chalkoon met 'n vry 2'-hidroksigroep nie bereik is nie aangesien dit beskerm moes word om siklisering tydens suurhidrolise te voorkom.

Die oënskynlike gemak van toutomerisasie en die hoë ver= houding van die keto-vorm, bevestig die waargenome mobili= teit^{26,28} van die fenoliese verbindings op sellulose substra= te in waterige medium en aldus die gemak waarmee oordrag van= af biogenetiese ontstaanpunte in plantweefsel kan plaasvind³⁶.

2.5 2-Bensiel-2-hidroksibenso[b]furan-3(2H)-one (bensiel= kumaranone)

Hoewel reeds voorheen gesintetiseer^{29,37,38}, is 2-bensiel-2-hidroksibenso[b] furan-3(2H)-one minder bekend in die natuur en is slegs vyf analoë tot dusver geïsoleer, naamlik alfi= tonien³⁹ (27a; uit die kernhout van <u>Alphitonia exelsa</u>), 2-(3'-hidroksi-4'-metoksibensiel)-2,6-dihidroksibenso[b] furan-3(2H)-oon³⁷ (27b) en 2-(3',4'-dihidroksibensiel)-2,6-dihidrok= sibenso[b] furan-3(2H)-oon³⁷ [27c; beide uit kommersiële quebra= cho tannien ekstrak (kernhout ekstrak van <u>Shinopsis balansae</u> en <u>S. lorentzii</u>], maesopsin⁴⁰ (27d; uit die kernhout van <u>Maesopsis eminii</u>) en nigrescin⁴¹ (27e), die eerste opties ak= tiewe analoog³⁹, uit <u>Acacia nigrescens</u>.



27

a: $R=R^{1}=R^{3}=R^{4}=OH$; $R^{2}=H$ b: $R=R^{3}=OH$; $R^{1}=R^{2}=H$; $R^{4}=OMe$ c: $R=R^{3}=R^{4}=OH$; $R^{1}=R^{2}=H$ d: $R=R^{1}=R^{4}=OH$; $R^{2}=R^{3}=H$ e: $R=R^{2}=R^{3}=R^{4}=OH$; $R^{1}=H$

Die struktuur van alfitonien³⁸ (27a) volg uit die volgen= de reaksies: Degradasie van die fenoliese verbinding met 50% KOH lewer protokatesjoeësuur (28) wat papierchromatografies bevestig is, Die penta-<u>O</u>-metieleter is berei deur metilering met dimetielsulfaat — kaliumkarbonaat in asetoon by kamer=



28

temperatuur. Die empiriese formule is bevestig deur broomana= lise van die dibroom-tetra-<u>O</u>-metielderivaat $(C_{20}H_{20}O_7Br_2)$. Al= fitonien het dus die formule $C_{15}H_{12}O_7^{42}$, IR-spektra van die <u>O</u>-metieleter het die afwesigheid van 'n hidroksigroep en die teenwoordigheid van 'n intense karbonielpiek by 1710 sm⁻¹ aan= getoon. Aangesien natuurlike alfitonien geen metoksigroepe be= vat nie (gestaaf deur analise) moet die bykomstige suurstof deel van 'n sikliese ringeter wees.

Die 2-metoksigroep van die penta-<u>O</u>-metieleter is verwyder deur reduksie met natrium in vloeibare ammoniak met vorming van die 2-bensielbenso [b] furan-3(2H)-oon (29) wat na behande=



ling met kaliumamied in vloeibare ammoniak die chalkoon (30) lewer.

Aangesien die oksiem van die penta-O-metieleter slegs

onder drastiese toestande gevorm word en reduksie van die kar= bonielgroep met NaBH₄ stadig verloop, kan afgelei word dat die karbonielgroep aan steriese faktore onderhewig is.

2-Bensiel-2-hidroksibenso [b] furan-3(2H)-one word gesin= tetiseer deur behandeling van 3-hidroksiflavanone met meta= noliese KOH^{29,37}. Dit is bekend dat suurgekataliseerde ring= sluiting^{43,44} van 2'-hidroksi- α -metoksichalkone 2-bensielbenso= [b] furan-3(2H)-one lewer²⁹ in plaas van 3-<u>0</u>-metielflavanone soos oorspronklik deur Kotake en Kubota⁴⁵ voorgestel is.

'n Unieke omskakeling van maesopsin (27d) na 'n intense geel verbinding, met toutomeriese vorms <u>31</u> en <u>32</u>, vind na be= wering plaas tydens behandeling met alkali⁴⁰.



2.6 <u>2-Bensalkumaran-3-one (aurone)</u>

Dit word algemeen gevind⁴⁶dat aurone in plante vergesel word deur die nouverwante chalkone, flavone, kaneelsure en an= der analoë met 'n C₆-C₃-C₆ basiese skelet.

Alhoewel die sintese van aurone deur Aldolkondensasie van geskikte gesubstitueerde kumaranone met bensaldehied deri= vate in warm etanoliese NaOH^{47,48} of HCl⁴⁹ reeds lank bekend is, het Geissman^{50,51} eers in 1943 die eerste natuurlike auroon, leptosidien (33a), tesame met sy glikosied, leptosin (33b), uit die blomme van <u>Coreopsis</u> <u>grandiflora</u> geïsoleer en later die struktuur deur sintese bewys⁵².



a: R=H b: R= β -D-glikosiel

Tydens 'n poging om 4',5,7-tri-<u>O</u>-metielkaempferol (34) <u>via</u> die AFO-oksidasie (KOH en H_2O_2) van 2'-hidroksi-4,4',6'-tri= metoksichalkoon (35) te berei, het Geissman⁵³ gevind dat



<u>34</u>

<u>35</u>

<u>36</u>

4,4',6 -trimetoksiauroon (36) die hoofproduk is met die ver= wagte flavonol slegs in klein hoeveelhede, 'n verskynsel wat nog nie voorheen waargeneem is nie⁵⁴⁻⁵⁶, alhoewel in hierdie vroeëre werk geen chalkone met 6'-substituente ondersoek is nie. Oksidasie na die flavonol⁵⁶ was die enigste waargenome roete wanneer die chalkoon die bensal-, anisal-, veratral-, of piperonalderivaat van 2-hidroksi-3,4,5-trimetoksiasetofe= noon was.

Dit wou dus voorkom asof die 6'-substituent 'n rol speel aangesien AFO-oksidasies⁵³ van, onder andere, 2'-hidroksi-4,4',6'-trimetoksi- (37a), 2'-hidroksi-3,4,4',6'-tetrametoksi-(37b) en 2'-hidroksi-4',6'-dimetoksichalkoon (37c) as hoofpro= dukte die ooreenstemmende auroon naamlik 4,4',6-trimetoksi-(38a), 3',4,4',6-tetrametoksi- (38b) en 4,6-dimetoksiauroon (38c) lewer.







<u>38</u>

a: R=Me; $R^{1}=H$; $R^{2}=OMe$ b: R=Me; $R^{1}=R^{2}=OMe$ c: R=Me; $R^{1}=R^{2}=H$ c: R=Me; $R^{1}=R^{2}=H$ c: R=Me; $R^{1}=R^{2}=H$

Geissman⁵³ het die volgende meganisme vir die buitenge= wone reaksie verloop aangebied, naamlik vorming van 'n epoksied (39) wat verder reageer om die flavanoon (40) te vorm, waar= skynlik deur nukleofiele aanval deur die 2'-fenolaatanioon op die β -koolstofatoom, gevolg deur oksidasie na die flavonol (41). Wanneer 'n substituent in die 6'-posisie van die chalkoon teenwoordig is, word die roete nie (by uitstek) gevolg nie.



40







41



42

Dit is moontlik, volgens Geissman⁵³ dat as R 'n groep is wat genoegsame onderdrukking aan die resonans in die sisteem wat die 2[']-fenolaatanioon en die karbonielgroep insluit, bv. R= OMe of OH (44), kan uitoefen, die effek 'n verhoogde suureien=



44

R=OMe of OH

skap aan die α -waterstof sal wees. Aanval deur 'n basis op dié waterstof gee aanleiding tot <u>42</u> waar die epoksiedring oopgemaak word deur aanval van die α -koolstof elektronpaar wat dan deur die verdere aangeduide stappe die auroon (43) lewer.

In teenstelling met bogenoemde rigtende effek van 'n 6 suurstofsubstituent tydens epoksidasie van konvensionele chal= kone^{53,57-59}, beïnvloed 'n 6'-suurstofsubstituent nie die rig= ting van ringsluiting in natriumasetaat-etanoloplossing nie^{26,27}. Die voorstel van Geissman⁵³ dat verplasing van die karboniel= groep uit die vlak van die fenoliese ring deur wisselwerking met die 6'-substituent die afstand van die fenoliese suurstof vanaf die β -posisie meer vergroot as dié vanaf die α -posisie, met begunstiging van die 5-ledige ring, kan dus nie aanvaar word nie . Hoewel Dean⁵⁷ beweer dat hierdie steriese effekte by verhoogde temperatuur weglaatbaar is, toon onlangse werk van Gormly en 0'Sullivan⁵⁸ dat 'n 6'-metoksisubstituent tydens die AFO-oksidasie van konvensionele chalkone oor 'n reeks tempe= rature, ringsluiting sonder uitsondering α rig.

Shimokoriyama en Geissman⁶⁰ het verder bevestig dat aurone deur oksidasie van chalkone gevorm word toe opgelet is dat buteïn (45) in etanoliese oplossing stadig na sulfure= tien (46) omskakel. In lug en alkali is die omskakeling vin= nig⁶¹. Hul meganistiese voorstelling van die reaksie (soos aangedui, <u>45</u> \rightarrow <u>46</u>) kan moontlik implikasies lewer by die oksidasie van ander 3,4-dihidroksiflavonoïede⁶⁰.







46



Die sintese van aurone deur oksidasie met K_3 Fe(CN)₆ in basiese medium van chalkone is eerste gedoen deur Dean⁵⁷wie aangetoon het dat 'n 4-hidroksigroep nodig was vir reaksie= verloop:



Die hoë opbrengste was merkwaardig aangesien die produk= te, self fenolies, oksideerbaar met oormaat K_3 Fe(CN)₆ is. Pelter²² het gevind dat die oksidasie van 2['],4-dihidrok= $\dot{s}i-4$ '-metoksichalkoon (47) met $K_3Fe(CN)_6$ (gevolg deur asetile= ring en hidrolise) teen die verwagting in 'n feitlik kwantita= tiewe omskakeling na die flavoon (48) lewer. Dit verteenwoor=



dig die eerste sintese van 'n flavoon langs hierdie roete en gesien in die lig van Wong⁶² se auroon sintese [4',6-dihidrok= siauroon vanaf 2',4,4'-trihidroksichalkoon <u>via</u> $K_3Fe(CN)_6$ -ok= sidasie] was dit onverwags.

Tydens 'n reeks oksidatiewe omskakelings van gesubstitueer= de 2'-hidroksichalkone met behulp van $K_3Fe(CN)_6$ in alkaliese medium, het Pelter <u>et al.</u>²² gevind dat 'n 2- of 4-hidroksigroep 'n vereiste vir siklisering na die ooreenstemmende flavoon auroonanaloë is. Sy resultate word as volg saamgevat:



R=OMe; $R^{1}=R^{2}=H$ R= $R^{2}=H$; $\hat{R}^{1}=OH$ R= $R^{1}=H$; $R^{2}=OH$ R=OH; $R^{1}=R^{2}=H$

geen oksidasie lewer gomme lewer auroon lewer flavoon

Dit is nie algemeen dat die 4-hidroksichalkoon 'n flavoon lewer nie aangesien Dean⁵⁷ en Wong⁶² aurone langs 'n soortgelyke roete verkry het. Pelter²² het egter daarop gewys dat die elek= tronvrystellende effek van die metoksigroep moontlik kompleks= vorming met die oksideermiddel mag inhibeer om sodoende boge= noemde verskille in reaksieprodukte te bewerkstellig.

Strukture van aurone is reeds deur chemiese metodes en sintese bewys. Cernuosied⁶³ (49a), 'n auroon glikosied, lewer by hidrolise aureusidien (49b). Metilering gevolg deur oksidasie (osoon) van <u>49b</u> lewer veratriensuur en 2-hidroksi-4,6-dimetok= sibensoësuur.



a: R=G1 b: R=H

49

Sintetiese bevestiging van die struktuur van die gliko= sied (49a) is deur Ballio <u>et al.⁶⁴</u> gelewer. Monoetielfloro= glusinol gekondenseer met chloroasetonitriel lewer die benso= furan-3-oon (50). Kondensasie met veratraldehied gee die monoetielauroon (51) wat gevolglik gemetileer is. Laasgenoem= de produk was identies aan die produk verkry na hidrolise van tri-0-metielcernuosied gevolg deur etilering.




<u>50</u>

<u>51</u>

2.7 <u>8- α -Metiel-C-(p-hidroksibensiel)kaempferol</u>

Alhoewel strengesproke nie'n biflavonoïed nie, word boge= noemde verbinding kortliks bespreek na aanleiding van 'n maesopsinanaloog (160a) en 'n biflavonoïed met 'n intermolekulêre koolstofbrug binding (159a), uit rooi ivoor geïsoleer (Verwys Hoofstuk III, par. 3.35 en 3.34).

Die verbinding (52) is deur Jay <u>et al.⁶⁵</u> uit die blare van <u>Hymenosporum flavum</u> na suurhidrolise verkry sodat dit moontlik 'n artifak mag wees.



<u>52</u>

Die struktuur is veral deur gebruikmaking van KMR- en MS-gegewens opgeklaar.

Die KMR-spektrum toon die B-ring protone by τ 2.12 (2'-, en 6'-protone) en τ 3.03 (3'- en 5'-protone) as 'n AA'BB'-sisteem, terwyl die 2",6"- en 3",5"-protone (D-ring) as 'n AA'BB'-sisteem (τ 2.76 en 3.22 onderskeidelik) resoneer. Die 6-proton verskyn as 'n singulet (τ 3.56) terwyl die metienen metielprotone as 'n kwartet en 'n doeblet by τ 3.06 en 8.27 respektiewelik resoneer. Die gegewens dui op die voorgesterde struktuur. Die massaspektrum was in ooreenstemming met struktuur 52.

2.8 Dihidrostilbene (bibensiele)

Sover vasgestel kon word, is slegs vier natuurlike biben= siele bekend, die eerste waarvan 3-hidroksi-5-metoksibibensiel (53) deur Linstedt⁶⁶ uit die kernhout van <u>Pinus albicaulis</u> ge= ïsoleer is.



<u>53</u>

Fletcher <u>et al.</u>^{67,68} het drie bibensiele (54a-c) in die kernhout van <u>Combretum molle</u> gevind. Die UV-⁶⁹en IR-spektra (geen karbonielstrekkingsvibrasies) was eie aan bibensiele.



<u>54</u>

a: R=Me; $R^{1}=H$ b: $R=R^{1}=Me$ c: R=H; $R^{1}=Me$ 'n Di-<u>O</u>-asetielderivaat word deur asetilering van <u>54a</u> ver= kry.

Die α-fenielkaneelsuur derivaat (55) is berei deur Perkin . kondensasie van 4-metoksibensaldehied en 3,4,5-trimetoksife= nielasynsuur. Dekarboksilering gevolg deur hidrogenering het die di-0-metieleter van 54a gelewer, identies aan die produk



<u>55</u>

verkry deur metilering van die natuurproduk (54a).

Die KMR-spektrum van <u>54b</u> dui op chemiese ekwivalensie van die 2- en 6-protone asook die drie metoksigroepe (singulette by τ 3.75 en 6.25 onderskeidelik) terwyl die chemiese ver= skuiwing van die orige protone goed met dié van <u>54a</u> vergelyk. Uit die simmetrie van die spektrum is die struktuur afgelei, wat deur sintese bevestig is.

Die KMR-spektrum van die struktuurisomeer (54c) van <u>54a</u> het soos in die geval van die trimetieldihidrostilbeen (54b) op simmetrie gedui. Slegs twee chemies ekwivalente metoksi= groepe (τ 6.26) was egter teenwoordig sodat, volgens die sim= metrie die struktuur (54c) aanvaarbaar is.

B. Biflavonoïede

Hieronder volg 'n oorsig van bekende biflavonoïede wat, soos in die geval van dié uit rooi ivoor, waarskynlik ontstaan vanaf die gemeenskaplike biogenetiese voorlopers deur vry ra= dikaal meganismes.

Om verwarring in die verskeidenheid van nomenklatuurge= bruike by biflavonoïede te voorkom, is besluit om deurgaans gebruik te maak van die voorstelling deur Locksley <u>et al.</u>⁷⁰. Die sisteem volg algemene I.U.P.A.C. beleid.

I. $Sp^2 - Sp^2 - gekoppelde biflavonoïede$

2.9 Amentoflavoon en derivate

Die eerste biflavonoïed, ginkgetien (58b), 'n geel pigment, is in 1932 uit die herfsblare van <u>Ginko biloba</u> geïsoleer^{71,72}. Hoewel Nakazawa^{73,74} die molekulêre formule, C₃₂H₂₂O₁₀, daar= aan toegeken en getoon het dat dit flavonoïedeienskappe besit, is sy aanvanklike struktuurvoorstelling later verkeerd bewys⁷⁵.

2.9.1 Amentoflavoon

Alhoewel reeds voorheen uit die bas van <u>Viburnum prunifo=</u> <u>lium verkry^{76,77}</u>, het Chen <u>et al.⁷⁸</u>, na isolering van amento= flavoon (56) uit die vrugte van <u>Rhus succedanea</u>, 'n struktuur= voorstelling aangebied.

Die verbinding, $C_{30}H_{18}O_{10}$, M^+ 538, $[\alpha]_D^{25}$ + 5.4° (48mg/ 1 ml piridien), het oranjerooi en bruin met Mg - HC1^{79,80} en etanoliese FeCl₃⁸¹ onderskeidelik vertoon. Verdere aanduiding van die substitusiepatroon is verkry uit die UV-spektra, wat goed ooreenstem met dié van apigenien (57), waar batochromiese verskuiwing met die byvoeging van NaOAc of AlCl₃ plaas= vind^{82,83,84}. Die IR-spektrum het die volgende absorpsie ge= toon (sm⁻¹): 1650 (gekonjugeerde &-piroon); 3,300 (hidroksi= groepe) en 830 (<u>p</u>-substitusie). Asetilering en metilering het die heksa-<u>O</u>-asetiel- en <u>O</u>-metielderivate onderskeidelik gelewer.





<u>57</u>

Die KMR-spektra van die natuurproduk en bogenoemde twee derivate het op ses hidroksigroepe en twaalf aromatiese protone in die natuurproduk getoon, aanduidend dat dit 'n biflavonoïed met 'n C-C interflavonoïed binding was. Twee lae veld singulette $(\tau -3.17 \text{ en } -3.03)$ dui op chelaatvorming van die twee 5-hidrok= sielprotone (ringe I-A en II-A). Vier van die twaalf aromatiese protone het as 'n AA'BB'-sisteem (τ 2.27 en 3.12) voorgekom, aanduidend van die vier protone van ring II-B. Die seine by τ 1.83 (m,2H) en τ 2.70 (d,1H) is toegeskryf aan die 2'-, 6'en 5'-protone onderskeidelik van ring I-B. Die 6- en 8-protone (ring I-A) het as <u>meta</u>-gekoppelde doeblette by τ 3.67 en 3.38 verskyn terwyl drie eenproton singulette (τ 3.10, 3.05 en 3.24) die twee 3-protone (ringe I-C en II-C) en die 6- of 8proton (ring II-A) verteenwoordig. Die gegewens het ooreenge= stem met twee flavooneenhede aanmekaar gekoppel van C-3 van ring I-B aan ôf C-8 ôf C-6 van ring II-A. Die natuurproduk is finaal bevestig as amentoflavoon deur vergelyking met outen= tieke monsters van amentoflavoon en sy heksa-<u>O</u>-metiel- en -<u>O</u>asetielderivate (DLC, IR, KMR en MS), verskaf deur Prof. N.Ka= wano.

2.9.2 <u>Bilobetien, ginkgetien, isoginkgetien, sciadopitysin en</u> kayaflavoon

Kawano^{85,86} het die strukture van sciadopitysin (uit die blare van <u>Sciadopitys verticillata</u>), ginkgetien en isoginkge= tien (beide uit die blare van <u>Ginkgo biloba</u>) chemies vasgestel, hoewel Baker <u>et al.</u>^{75,87} reeds voorheen die strukture sowel as dié van enkele ander nouverwante biflavonoïede, almal met die basiese oksigeneringspatroon van amentoflavoon (56), as volg bepaal het:



58

| | R | R ^ĺ | \mathbf{r}^2 | r ³ | |
|---|----|----------------|----------------|----------------|---------------|
| а | H | Me | Η | н | bilobetien |
| b | Me | Me | H | Н | ginkgetien |
| с | Н | Ме | H | Me | isoginkgetien |

| d | Me | Me | Η | Me | sciadopitysin |
|---|----|----|----|----|--|
| е | Η | Me | Me | Me | kayaflavoon |
| f | Η | Η | Me | Н | sotetsuflavoon |
| g | H | Н | Η | Me | podocarpusflavoon A |
| h | Me | Н | H | Me | podocarpusflavoon B |
| i | Me | H | Me | Me | heveaflavoon |
| j | H | Н | Me | Me | II-4',II-7-di- <u>0</u> -metielamentoflavoon |
| k | Me | Me | Me | Me | I-4', II-4', I-7, II-7-tetra-O-metielamento= |
| | | | | | flavoon |

UV-vergelykings (effek van basis op spektra)⁸³ met bekende monomeriese flavonoïede het 'n bydrae tot die bepaling van die posisie van metoksigroepe gelewer en getoon dat die biflavonoïede (58a-e) twee 5-hidroksiflavonoïed eenhede van die apigenien-tipe (59) bevat. Uit 'n biogenetiese oogpunt, gebaseer op oksidatiewe



59

koppeling van fenole in die <u>0</u>- en <u>p</u>-posisies, blyk dit dat dié flavonoïede ontstaan vanaf voorlopers van <u>59</u>.

Ginkgetien (58b) en isoginkgetien (58c) lewer tydens asetilering twee verskillende tetra-<u>O</u>-asetielderivate, terwyl bilobetien (58a) en sciadopitysin (58d) die penta- en tri-<u>O</u>asetielderivate onderskeidelik vorm. Ginkgetien, isoginkgetien, sciadopitysin en kayaflavoon (58e) word almal na tetra-<u>O</u>-metiel= ginkgetien (=heksa-<u>O</u>-metielamentoflavoon) omgeskakel terwyl etilering van ginkgetien en isoginkgetien beide tetra-<u>O</u>-etiel= derivate lewer. Demetilering van ginkgetien en isoginkgetien se <u>O</u>-metieleters gevolg deur asetilering vorm beide dieselfde heksa-<u>O</u>-asetielderivate.

Dit blyk dus dat die biflavonoïede (58a-e) in die natuur slegs ten opsigte van die aantal en posisie van metoksigroepe verskil.

'n I-3'-II-8-koppeling is bo 'n I-3'-II-6-binding verkies aangesien beide asetilering en metilering moeilik sou geskied weens steriese hindernis van die II-5 hidroksigroep in laasge= noemde geval.

Die I-3'-II-8-binding en die hidroksileringspatroon is as volg deur Baker <u>et al.⁸⁷</u> bepaal.

Oksidasie van tetra-<u>O</u>-metielginkgetien met KOH en $H_2 O_2^{-87}$ het <u>p</u>-metoksibensoësuur (60b), 2-hidroksi-4,6-dimetoksibensoë= suur (61) en 2-hidroksi-4,6,6'-trimetoksibifeniel-3,3'-dikarbok= sielsuur (62) gelewer. Onder milder toestande oksideer ginkge= tien na <u>p</u>-hidroksibensoësuur (60a) en 4-metoksi-isoftaalsuur (63), isoginkgetien, sciadopitysin en kayaflavoon na <u>p</u>-metoksi= bensoësuur (60b) en 4-metoksi-isoftaalsuur (63) terwyl bilobe= tien <u>p</u>-hidroksibensoësuur (60a) en 4-metoksi-isoftaalsuur (63)







61



62

a: R=H; b: R=Me





 $\frac{64}{2}$ a: R=R¹=H b: R=H; R¹=Me c: R=R¹=Me





Hidrolise van ginkgetien met 30% <u>aq</u>. KOH⁸⁷ het die keto= flavoon (64a), 2,6-dihidroksi-4-metoksiasetofenoon (66) en 4hidroksiasetofenoon (67) gegee terwyl sciadopitysin en iso= ginkgetien beide na dieselfde ketoflavoon (64b) hidroliseer.

Kariyone en Sawada^{88,89} het 'n ketoflavoon (64c) en 'n dike= toon (65) uit die hidrolise van kayaflavoon verkry. Kawano⁹⁰ se studies van die hidrolise van tri-<u>0</u>-metielkayaflavoon met Ba(OH)₂ het die voorgestelde struktuur (58e) ondersteun.

Die oksigeneringspatroon van <u>58a-e</u> is finaal vasgestel deur Nakazawa⁹¹ se sintese van tetra-<u>O</u>-metielginkgetien (=hek= sa-<u>O</u>-metielamentoflavoon) deur middel van 'n Ullmann reaksie tus= sen 3'- en 8-jodo-4',5,7-tetra-<u>O</u>-metielapigenien.

2.9.3 Sotetsuflavoon

Kawano en Yamada^{92,93} het die struktuur van sotetsuflavoon (58f; uit die blare van <u>Cyas revoluta</u> en <u>Cryptomeria japonica</u>) bepaal deur die penta-<u>O</u>-etieleter met metanoliese $Ba(OH)_2^{86,94,95}$ te hidroliseer na 2,4-dietoksi-6-hidroksiasetofenoon (68), <u>p</u>etoksibensoësuur (69), en 'n suur (70) wat met alkaliese KMnO₄ na 'n monoketodikarboksielsuur (71) oksideer.



68



34



<u>70</u>

Hiervolgens kon die struktuur afgelei word, en is aange= $voer^{92}$ dat hidrolise van die natuurproduk (58f) die ketoflavoon (72) behoort te lewer.

71



<u>72</u>

2.9.4 Podocarpusflavoon A en podocarpusflavoon B

Beide verbindings kom in die plant <u>Podocarpus macrophylla</u> voor. Deur KMR-analiese van derivate het Miura <u>et al.</u>⁹⁶ die strukture as volg gerasionaliseer. Beide verbindings het na metilering heksa-<u>O</u>-metielamentoflavoon gelewer. KMR-spektra van die asetate van beide verbindings A en B het getoon dat hul mono- en dimetieleters onderskeidelik is. Vanaf vergelykings van die chemiese verskuiwings van die metielprotone met die van bekende biflavonoïed metoksi-<u>O</u>-asetielderivate is strukture <u>58g</u> en 58h onderskeidelik aan podocarpus A en B toegeken.

2.9.5 <u>Heveaflavoon</u>

Die struktuur van heveaflavoon (58i), 'n biflavonoïed uit die blare van die rubberboom <u>Hevea braseliensis</u>, is deur Madhav⁹⁷ met behulp van fisiese metodes vasgestel.

'n Aanduiding van die basiese substitusiepatroon is ver= kry deur kleurtoetse (groen met FeCl₃ en donkerpienk met na= triumamalgaam⁸⁰), UV-spektra (tipies van 'n apigenien eenheid en lewer slegs 'n batochromiese verskuiwing met $AlCl_3$)⁸³ en IRspektra (karbonielabsorpsie by 1660 sm⁻¹). Die gemetileerde produk was identies aan heksa-<u>O</u>-metielamentoflavoon (DLC en ge= mengde smeltpunte) terwyl 'n tri-<u>O</u>-asetielderivaat deur asetile= ring verkry is.

Met die basiese oksigeneringspatroon vasgestel, is die posisies van die drie metoksigroepe as volg afgelei. 'n Metoksi= groep is in die II-4 -posisie geplaas weens 'n MS-fragment m/e 135 (CH₃0:C₆H₄:C \equiv $\vec{0}$). KMR-spektra (CDCl₃ en 'n paar druppels piridien-d₅) van die tri- $\underline{0}$ -asetielderivaat toon metoksiseine by τ 6.30, 6.20 en 6.15, terwyl die asetoksiseine by τ 8.05, 7.60 en 7.50 resoneer. Laasgenoemde twee is toegesê aan die I-5 en II-5 posisies. Eersgenoemde resoneer by besondere hoë veld vir 'n fenoliese asetaat, dog is die verskynsel al voorheen waarge= neem⁹⁶. Die mees geskermende protone is die van die substituen= te in die I-4' en II-7 posisies van die derivaat. Die teenwoor= digheid van 'n asetoksisein by τ 8.05 dui op die teenwoordigheid van 'n I-4' asetoksigroep; die afwesigheid van 'n sein by <u>ca</u>. τ 6.40 vir 'n I-4' metoksigroep lei tot dieselfde gevolgtrekking sodat die metoksigroepe in posisies I-7, II-7, II-4 geplaas is. Die MS-fragmentasiepatroon van die tri-O-asetoksiderivaat onder= skryf struktuur 58i.

2.9.6 <u>II-4</u>, <u>II-7-Di-0-metielamentoflavoon</u>

Bogenoemde verbinding (58j) is in die blare van <u>Metasequoia</u> <u>glyptostroboides</u> deur Beckmann <u>et al.⁹⁸</u> gevind. Metilering en asetilering van <u>58j</u> lewer heksa-<u>O</u>-metielamentoflavoon en 'n tetra-<u>O</u>-asetielderivaat onderskeidelik. Tydens alkaliese hidrolise⁸⁷ is <u>p</u>-metoksiasetofenoon en floroglusinol gevind terwyl oksidasie met KOH en $H_2 O_2^{87}$ <u>p</u>-metoksibensoësuur lewer, maar geen 4-metoksiisoftaalsuur (63) nie. Gedeeltelike demetilering met piridienhi= drochloried⁹⁹ na sotetsuflavoon (58f) het die struktuur finaal bevestig.

2.9.7 <u>I-4', II-4', I-7, II-7-Tetra-0-metielamentoflavoon</u>

Uit die heksaan ekstrak van die blare van <u>Dacrydium cupres</u>= <u>sinum</u> kristalliseer 'n geel pigment, C₃₄H₂₆O₁₀, die struktuur waarvan as volg deur Hodges¹⁰⁰ bepaal is.

Metilering van die pigment lewer hepta-<u>O</u>-metielamentofla= voon. 4-Metoksiasetofenoon en 5-metoksiresorsinol is uit alkali splyting verkry terwyl die pigment tydens behandeling met KMnO₄ na <u>p</u>-metoksibensoësuur en 4-metoksi-isoftaalsuur oksideer. Dit blyk dus dat die verbinding 'n di-<u>O</u>-metieleter van isoginkgetien (58c) moet wees. Vergelyking van die UV-spektra (oormaat alumi= niumchloried) van die natuurproduk met die van isoginkgetien en sciadopitysin (58d) ondersteun bogenoemde aanname en dui op die teenwoordigheid van I-5-en II-5-hidroksigroepe.

Struktuurbevestiging is verkry deur sciadopitysin gedeelte= lik te metileer. Die I-4',II-4',I-7,II-7-tetra-<u>O</u>-metieleter so verkry was identies aan die natuurproduk (58k).

2.9.8 2,3-Dihidroamentoflavoonderivate

Benewens die amentoflavoonderivaat (58j), is twee verdere

biflavonoïede, beide met dieselfde basiese koolstofskelet en oksigeneringspatroon as amentoflavoon, naamlik 2,3-dihidro-II-4['],II-7-di-<u>O</u>-metielamentoflavoon (73b) en 2,3-dihidrosciadopi= tysin (73c), deur Beckmann <u>et al.⁹⁸</u> in die blare van <u>Metasequoia</u> <u>glyptostroboides</u> gevind. Die strukture is as volg afgelei.



73

a: $R=R^{1}=R^{2}=R^{3}=Me$ b: $R=R^{1}=R^{2}=H$; $R^{3}=Me$ c: $R=R^{3}=H$; $R^{1}=R^{2}=Me$

Metilering van <u>73b</u> gee 2,3-dihidroheksa-<u>O</u>-metielamentofla= voon (73a), die KMR-spektrum (CDCl₃) waarvan die karakteristieke seine¹⁰¹ vir die C₂-proton (τ <u>ca</u>. 4.70, dd) en C₃-protone (τ <u>ca</u>. 7.20, m) toon. Dehidrering van <u>73a</u> met chloraniel¹⁰² lewer hek= sa-<u>O</u>-metielamentoflavoon. Hidrolise en oksidasie van <u>73b</u> met KOH en H₂O₂⁸⁷ verskaf dieselfde produkte as II-4',II-7-di-<u>O</u>metielamentoflavoon (58j).

Dieselfde produkte as in die geval van <u>73b</u> is verkry ty= dens die metilering, gevolg deur dehidrering, van <u>73c</u>. Tydens alkaliese hidrolise van <u>73c</u> is egter <u>p</u>-metoksiasetofenoon en 2,6-dihidroksi-4-metoksiasetofenoon gevind, terwyl alkaliese

peroksied oksidasie <u>p</u>-metoksibensoësuur en <u>p</u>-metoksi-isoftaal= suur as produkte gee.

2.10 <u>Hinokiflavoon en derivate</u>

2.10.1 <u>Hinokiflavoon</u>

Hinokiflavoon (74a), 'n biflavonoïedeter, is deur Kariyone <u>et al.¹⁰³</u> uit die blare van <u>Chamaecyparis</u> <u>obtusa</u> gesuiwer. Fu= kui <u>et al.¹⁰⁴</u> het 'n struktuurvoorstelling (75a en b) gemaak gebaseer op die afbrekingsprodukte verkry deur (i) beide die fenoliese verbinding en die penta-<u>O</u>-metieleter met KOH te be= handel⁸⁷ en (ii) die <u>O</u>-metieleter met metanoliese Ba(OH)₂ te kook⁹⁴.





a: R=H

b: R=Me



a: R=H b: R=Me Nakazawa¹⁰⁵ het egter deur sintese van beide <u>74a</u> en <u>b</u> en <u>75b</u> bewys dat natuurlike hinokiflavoon I-4' - II-6 gekoppel is en nie I-4' - II-8 nie. Die sintetiese penta-<u>0</u>-metieleter (I-4' - II-8-binding) was nie identies aan die natuurlike pen= ta-<u>0</u>-metieleter (74b) nie.

Die sintese¹⁰⁵ van die I-4'-II-6 gebonde hinokiflavoon is as volg uitgevoer. 4'-Jodo-5,7-dimetoksi-3'-nitroflavoon (76a) is deur middel van 4-jodo-3-nitrobensoïelering, diketonisering en siklisering van 2-hidroksi-4,6-dimetoksiasetofenoon verkry.



a: R=H; $R^1 = NO_2$; $R^2 = I$ b: R=OH; $R^1 = H$; $R^2 = OMe$

76



<u>77</u>

Die 3'-nitrobiflavonoïedeter (77), verkry deur die kondensa= sie¹⁰⁶ van 6-hidroksi-4',5,7-trimetoksiflavoon (76b) met <u>76a</u>, is gereduseer, gediasoteer en ontbind om <u>74b</u>, identies (spt, gemengde spt en IR) aan penta-<u>0</u>-metielhinokiflavoon (vanaf natuurproduk) te vorm.

Demetilering van <u>74b</u> (sinteties) met HI en asynsuuranhi=

dried by 130[°] vir 3 uur vorm <u>74a</u>, identies aan die natuurproduk. Laasgenoemde is ook die produk wanneer <u>75b</u> (sinteties) gedeme= tileer word weens 'n Wessely - Moser herrangskikking¹⁰⁷.

2.10.2 Neo- en isocryptomerin, chamaecyparin, cryptomerin A en B

Onder die verskeidenheid biflavonoïede wat in <u>Podocarpus</u> en <u>Chamaecyparis</u> spesies voorkom⁹⁶, is benewens andere, drie <u>O</u>-me= tielhinokiflavoonderivate deur Miura <u>et al.⁹⁶</u> teëgekom naamlik neocryptomerin (78a), uit die blare van <u>P. macrophylla</u>, chamae= cyparin (78c) en isocryptomerin (78b), beide uit die blare van <u>C. pisifera</u> en <u>C. obtusa</u>. Laasgenoemde natuurproduk sowel as cryptomerin A (78d) en cryptomerin B (78e), beide uit die blare van <u>C. japonica</u>, is reeds tydens vroeëre studies deur Miura <u>et</u> al.^{108,109,110} ondersoek en opgeklaar.



<u>78</u>

| | R | R^{1} | r^2 | |
|---|----|---------|-------|----------------|
| а | Me | Η | Η | neocryptomerin |
| b | Η | Me | H | isocryptomerin |
| с | Me | Me | Н | chamaecyparin |
| d | Н | Н | Me | cryptomerin A |
| | | | 14 | |
| е | Н | Me | ме | cryptomerin B |

Miura et al.⁹⁶ het gevind dat die IR-spektra van die drie

mono-<u>O</u>-metieleters, neocryptomerin (78a), cryptomerin A^{108} (78d) en isocryptomerin (78b) almal verskil asook die IRspektra van die twee di-<u>O</u>-metieleters, chamaecyparin (78c) en cryptomerin B¹⁰⁸ (78e).

Vir die struktuurbepaling van <u>78a</u> en <u>78c</u> is penta-<u>O</u>metielhinokiflavoon (74b) onder milde toestande gedemeti= leer^{109,111,112} om 'n dimetieleter en twee monometieleters te le= wer. Aangesien I-4⁻, II-4⁻, I-5- en II-5-metoksigroepe makliker de= metileer^{111,112} is die dimetieleter I-7,II-7-di-<u>O</u>-metielhinoki= flavoon. Ter ondersteuning van laasgenoemde toon die UV-spektrum geen verandering met NaOAc byvoeging nie terwyl die IR-spektrum identies is aan dié van chamaecyparin (78c). Volgens IR-getuie= nis is die twee monometieleters isocryptomerin (78b) en neo= cryptomerin (78a).

Die KMR-gegewens van die asetate van die gedeeltelike ge= demetileerde verbindings se vergelyking met dié van bekende <u>O</u>asetielhinokiflavoonderivate het getoon dat die voorgestelde strukture aanvaarbaar is.

2.10.3 2,3-Dihidrohinokiflavoon

Beckmann <u>et al.⁹⁸ het 2,3-dihidrohinokiflavoon (79) ver=</u> kry uit die blare van <u>Metasequoia glyptostroboides</u>.



<u>79</u>

Die verbinding vorm 'n penta-<u>O</u>-asetaat en penta-<u>O</u>-metiel= eter by asetilering en metilering onderskeidelik. Hidrering van laasgenoemde met chloraniel¹⁰² lewer penta-<u>O</u>-metielhinoki= flavoon (74b). Die KMR-spektrum (CDCl₃) van die 2,3-dihidropenta-<u>O</u>-metieleter het die karakteristieke ABX-sisteem¹⁰¹ vir die C₂-proton (τ <u>ca</u>. 4.70 dd) en C₃-protone (τ <u>ca</u>. 7.20 m) ge= toon. Behandeling van <u>79</u> met etanoliese KOH stel <u>P</u>-hidroksi= asetofenoon as afbreekproduk vry, aanduidend dat die II-Bring aan 'n flavoonstruktuur behoort.

2.11 Ochnaflavoon en derivate

Ochnaflavoon (80a), 'n tweede biflavonoïedeter, uniek in die opsig dat dit die eerste biflavonoïed verteenwoordig wat 'n in= termolekulêre binding tussen die twee I-B- en II-B-fenielgroepe bevat en dus nie die I-A- of II-A-ringe insluit nie, is deur Okigawa <u>et al.</u>¹¹³ tesame met twee analoë <u>O</u>-metielderivate uit die asetoon blaarekstrak van <u>Ochna squarrosa</u> gereinig.



80



Al drie verbindings lewer by metilering dieselfde <u>O</u>-metiel= eter, die UV-spektrum waarvan goed in ooreenstemming met die van apigenien is, terwyl MS-fragmentasie feitlik parallel aan die van penta-<u>O</u>-metielhinokiflavoon (74b) verloop. KMR-gegewens dui op vyf metoksigroepe. Asetilering van die drie biflavonoïede lewer 'n pentasetaat, 'n mono-<u>O</u>-metiel-tetra-<u>O</u>-asetiel- en 'n di-<u>O</u>-metiel-tri-<u>O</u>-asetielderivaat. Dus is die drie biflavonoïede verteenwoordigend van 'n moederverbinding tesame met 'n mono- en 'n di-<u>O</u>-metielderivaat.

KMR-analise van die penta-<u>O</u>-metieleter $\left[\frac{80b}{5}; \text{Eu}(\text{FOD})_{3}^{114}\right]$ byvoegings met die proton- en metoksiverskuiwings in <u>S</u>-waar= des¹¹⁵ uitgedruk] en die drie <u>O</u>-asetielderivate, tesame met bio= genetiese oorwegings, dui op struktuur <u>80a</u> as die van ochnafla= voon alhoewel struktuur <u>81a</u> ook as 'n moontlikheid beskou is.

Onsekerheid is egter uit die weg geruim deur die sintese van beide <u>80b</u> en <u>81b</u> deur 'n Baker - Venkataraman herrangskik= king^{116,117}(verwys par. 2.12.1) en gevolglike ringsluiting van <u>82</u> en <u>83</u>. Die sintetiese produk (80b) was in ooreenstemming met die natuurlike penta-<u>0</u>-metieleter van ochnaflavoon (80b) t.o.v. spt, UV, IR en KMR.



(ii) ringsluiting

Die strukture <u>80a</u> en <u>80c</u> is gevolglik aan ochnaflavoon en sy mono-<u>O</u>-metieleter toegesê terwyl strukture <u>80d</u> of <u>80e</u> aan die di-<u>O</u>-metieleter toegeken is.

81b

2.12 Cupressusflavoon en derivate

80b

2.12.1 Cupressusflavoon

Cupressusflavoon (84a) is as 'n geel pigment uit die blare van <u>Cupressus torulosa</u> en <u>C. semperivens</u> deur Murti <u>et al.</u>^{118,119} geskei. Heksa-<u>O</u>-metielcupressusflavoon (84b) is reeds voorheen deur Nakazawa¹²⁰ as 'n byproduk tydens die sintese van tetra-<u>O</u>-metielginkgetien (=heksa-<u>O</u>-metielamentoflavoon) deur middel van 'n Ullmannreaksie¹²⁰ berei en geïdentifiseer.



 $\frac{84}{2}$ a: R=H b: R=Me c: R=Ac d: R=Et

Die struktuur van cupressusflavoon is as volg deur Murti et al. 118,119 herlei.

Elementêre analise, metoksiwaardebepaling en die moleku= lêre massa van die <u>O</u>-metieleter (84b) was in ooreenstemming met die formule $C_{30}H_{12}O_4(OMe)_6$. Dit is gerugsteun deur die ana= litiese data vir cupressusflavoon (84a) en die derivate (84c en d) sodat afgelei kon word dat ses hidroksigroepe teenwoordig is. Die aanwesigheid van (n) 7-hidroksigroep(e) is ondersteun deur die oplosbaarheid in <u>aq</u> Na₂(CO₃) en batochromiese verskui= wing verkry met NaOAc en AlCl₃⁸³ tydens die afname van UV-spek= tra.

Aangesien 5-hidroksigroepe weens chelaatvorming moeilik metileer en dieselfde tetra-<u>O</u>-metieleter tydens gedeeltelike metilering en demetilering van <u>84a</u> en <u>84b</u> onderskeidelik verkry is, is tot die gevolgtrekking gekom dat twee 5- en twee 7-hidrok= sifunksies moontlik teenwoordig is.

Tydens degradasie eksperimente is slegs <u>p</u>-metoksibensoë= suur, aanduidend van twee 4-hidroksigroepe in <u>84a</u>, as identifi= seerbare produk gevind. Die resultate dui op 'n C-C-koppeling tussen twee apigenien eenhede.

'n Vierprotonsingulet (τ 3.40) in die KMR-spektrum (CDCl₃) van die <u>O</u>-metieleter (84b) was aanduidend van 'n simmetriese I-8,II-8-binding tussen twee apigenien eenhede. Aangesien geen <u>meta</u>-koppeling waargeneem kon word nie, is aangeneem dat ôf die 6- ôf die 8-protone van die A-ringe afwesig was. Die 3- en 6-protone van flavonoïed- en biflavonoïedanaloë kom gewoonlik in dieselfde gebied voor, terwyl die 8-protoon by effens laer veld verwag word¹²¹.

Finale bewys is verkry deur direkte vergelyking van die natuurlike heksa-<u>O</u>-metieleter met die sintetiese monster berei deur Nakazawa¹²⁰ en die sintese van bogenoemde vanaf 8-jodotri-<u>O</u>-metielapigenien deur middel van 'n gemodifiseerde Ullmann sintese¹¹⁹. Die sintetiese produk is gedemetileer en geaseti= leer; dié produkte was identies aan natuurlike cupressusfla= voon en sy heksa-<u>O</u>-asetielderivaat.

Die totaalsintese van heksa-<u>O</u>-metielcupressusflavoon (84b) is deur Moriyama <u>et al.</u>¹²² uitgevoer deur die simmetriese sintetiese difeniel (85) as uitgangstof te gebruik.



Uit 'n Friedel-Crafts reaksie van 2,2',4,4',6,6'-heksa= metoksidifeniel met asynsuur en AlCl₃ (anhidries) in nitro= benseen is <u>85</u> geïsoleer. Die struktuur is ondersteun deur MS, KMR-analise (dui op twee asetiel- en vier metoksigroepe sim= metries gesubstitueer) en Kern Overhauser-effek studies. Be= handeling van <u>85</u> met <u>p</u>-anisoïelchloried in piridien stel die



86

a: R=H; $R^1 = R^2 = An^*$

b: $R=An^{*}$; $R^{1}=R^{2}=H$

c: $R=R^2=An^{*}$; $R^1=H$



<u>87</u>

 $*An=\underline{p}-MeOC_6H_4CO$

anisoïelester (86a) vry. Onderwerping van laasgenoemde aan 'n Baker - Venkataraman herrangskikking^{116,117} lewer <u>86b</u> en <u>c</u>. Die meganisme kan as volg voorgestel word.



Verbinding <u>86b</u> besit een asetiel-, vyf metoksi- en 'n <u>p</u>gesubstitueerde fenielgroep. Dus het een van die anisoïel= groepe verlore gegaan terwyl die ander een migreer het. Ring= sluiting van <u>86b</u> gee 'n flavoonderivaat (87a) wat by behande= ling met anisoïelchloried in piridien 'n ester (87b), ook verkry deur ringsluiting van <u>86c</u>, lewer. Die herrangskikking van die ester (87b) na die diketoon (87c) gevolg deur ring= sluiting lewer geel kristalle, identies aan heksa-<u>0</u>-metiel= cupressusflavoon (gemengde spt en spektrofotometriese ver= gelykings). 2.12.2 <u>I-7-0-Metiel- en I-7, II-7-di-0-metielcupressusflavoon</u>

'n Mono- en di-<u>O</u>-metielderivaat, <u>88a</u> en <u>b</u> onderskeidelik, van cupressusflavoon (84a) asook verskeie ander biflavonoïede, is uit die blare van <u>Araucaria bidwillii</u> en <u>Agathis alba</u> deur Khan en medewerkers gesuiwer^{123,124}.





89

<u>88</u>

a: $R=R^{1}=H$ b: R=Me; $R^{1}=H$ c: R=Me; $R^{1}=Ac$ d: $R=R^{1}=Ac$

Die dimetieleter (88b) is reeds voorheen uit <u>Araucaria</u>. <u>cunninghamii</u> en <u>A. cookii</u> verkry, maar die struktuur is egter verkeerdelik as I-4['],II-4[']-di-<u>O</u>-metielcupressusflavoon (89) voorgestel^{124,125}.

Struktuurbewys vir die I-7,II-7-di-<u>O</u>-metieleter (88b) is as volg verkry. 'n Sintetiese monster I-7,II-7-di-<u>O</u>-metielcupres= susflavoon¹²⁶, verkry deur gedeeltelike demetilering van hek= sa-<u>O</u>-metielcupressusflavoon (I-4'-, II-4'-, I-5- en II-5-metok= sigroepe demetileer eerste^{111,112}), is na die tetra-<u>O</u>-asetiel= derivaat omgeskakel. Die KMR-spektrum van laasgenoemde was identies aan die van die tetra-<u>O</u>-asetielderivaat (88c), ver= kry vanaf die natuurproduk (88b).

Die struktuur van <u>88a</u> is opgeklaar¹²³ deur hoofsaaklik gebruik te maak van KMR-vergelykings van die <u>O</u>-asetielderi= vaat (88d), verkry van <u>88a</u>, en geskikte O-asetielderivate.

Die verbinding (88a) gee heksa-<u>O</u>-metielcupressusflavoon (84b) en 'n penta-<u>O</u>-asetielderivaat (88d) by metilering en asetilering onderskeidelik, aanduidend van een natuurlike metoksigroep. KMR-vergelykings van laasgenoemde asetaat met die di-<u>O</u>-asetielderivaat (90b) van acacetien (90a), die <u>O</u>-



asetielanaloog (91b) van genkwanien (91a) en heksa-<u>O</u>-asetiel= cupressusflavoon (84c) het gedui op die teenwoordigheid van I-7-metoksi- en II-7-asetoksigroepe weens die teenwoordigheid van twee pare eenprotonsingulette (τ 3.49, 3.44 en τ 3.21 en 2.91) toegesê aan die I-3,II-3- en I-6,II-6-protone onderskei= delik. KMR-analise dui verder op asetoksigroepe in die I-4[']en II-4[']-posisies.

In samehang hiermee word verdere bevestiging vir die I-4'- en II-4'-hidroksigroepe deur massaspektrometrie verkry wat pieke by m/e 138 en 135 toon (toegeskryf aan fragmente $\overset{+}{O} \equiv C - C_6 H_4 - 0 CD_3$ en CH $\equiv C - C_6 H_4 - 0 CD_3^{-+}$ onderskeidelik) vir die



produk verkry deur metilering van <u>88a</u> met gedeutereerde di= $asometaan^{127}$.

2.12.3 <u>I-4</u>, <u>II-4</u>, <u>I-7</u>, <u>II-7-Tetra-0-metiel- en I-4</u>, <u>II-4</u>'di-O-metielcupressusflavoon

Rahman en Bhatnagar¹²⁸ het 'n biflavonoïed uit die asetoon= ekstrak van die blare van <u>Auracaria cunninghamii</u>, tewete I-4['], II-4['],I-7,II-7-tetra-<u>0</u>-metielcupressusflavoon (92a) as volg geïdentifiseer.







a: $R=R^1=H$ b: R=Ac; $R^1=Me$

<u>92</u>

a: R=Me; $R^{1}=H$ b: $R=R^{1}=H$ c: $R=R^{1}=Me$ d: R=Me; $R^{1}=Ac$ e: $R=R^{1}=Ac$

Die analise en molekulêre massa (M⁺594) is in ooreenstem= ming met die formule $C_{34}H_{26}O_{10}$ terwyl die IR-spektrum die ka= rakteristieke waterstofgebonde karbonielfunksie van 5-hidrok= siflavone by 1655 sm⁻¹ toon^{129,130}. In samehang hiermee ont= wikkel 'n groen kleur met FeCl₃, aanduidend van 'n 5-hidroksi= groep. Vergelyking van die UV-spektrum met die van acacetien (90a), genkwanien (91a) en apigenien (93a) dui daarop, na aan= leiding van die ooreenstemming in λ_{maks} waardes, dat die ver= binding 'n derivaat van 4',5,7-trihidroksiflavoon (apigenien; <u>93a</u>) is. Die dubbele waarde van die molekulêre uitdowingskoëf= fisiënt dui op 'n verbinding met twee 4',5,7-trigeoksineerde flavooneenhede.

Die relatief eenvoudige KMR-spektrum dui op 'n simmetriese molekuul. Twee vierproton doeblette (τ 2.58 en 3.19) is aan die I-B- en II-B-ring protone toegeken terwyl vier metoksi= groepe as 'n singulet (τ 6.20) resoneer. Die afwesigheid van <u>meta</u>-gekoppelde protone in die omgewing van τ 3.40 dui op die teenwoordigheid van of 6- of 8-protone van A-ringe. Die bifla= vonoïed kan nie I-6 – II-8 gebonde wees nie weens 'n singulet by τ 3.40. Aangesien die seine vir 8-protone gewoonlik by laer veld¹²¹ resoneer as τ 3.40 (die gebied vir 3- en 6-protone van flavone) verteenwoordig die singulet (τ 3.40) die I-3-, II-3-, I-6- en II-6-protone en is die I-8 – II-8-biapigenielstruk= tuur (92a) vir I-4', II-4', I-7, II-7-tetra-<u>0</u>-metielcupressus= flavoon aanvaarbaar.

Ilyas en medewerkers¹²⁵ het later dieselfde verbinding (92a), tesame met I-4',II-4'-di-<u>O</u>-metielcupressusflavoon (92b), uit die blare van <u>Araucaria cunninghamii</u> en <u>A. cookii</u> gesuiwer. Beide die verbindings toon egter optiese aktiwiteit en verteen= woordig die eerste natuurlike opties aktiewe biflavonoïede. Deur van fisiese metodes gebruik te maak is dieselfde struktuur (92a) as deur Rahman en Bhatnagar¹²⁸ voorgestel, afgelei. 'n Intensiewe KMR-studie van <u>92a</u>, sy heksa-<u>O</u>-metieleter (92c) en di-<u>O</u>-asetielderivaat (92d) is gedoen. Deur gedeutereerde ben= seen geïnduseerde metoksiverskuiwings op <u>92c</u> toe te pas, is

die I-8 - II-8 intermolekulêre binding bevestig deurdat alle metoksigroepe na hoër veld verskuif, aanduidend dat elkeen 'n orto-proton besit 131,132 .

Die verskil in smeltpunte word deur Ilyas <u>et al.</u>¹²⁵ ver= klaar deurdat die tetra-<u>O</u>-metieleter (92a) in die een geval 'n rasimaat is en in hul geval opties aktief is, $[\alpha]_{600}$ -10[°].

Deur van desgelyke oorwegings en metodes gebruik te maak het Ilyas <u>et al.</u>¹²⁵ aan die tweede opties aktiewe bi= flavonoïed die struktuur (+)-I-4', II-4'-di-<u>O</u>-metielcupres= susflavoon (92b) toegesê. Rakende die KMR-ondersoek van die tetra-<u>O</u>-asetielderivaat (92e) is dit opmerklik dat met die uitsondering van die I-3- en II-3-protone, die τ -waardes in feitlik eksakte ooreenstemming met dié van di-<u>O</u>-asetielapi= genien (93b) is^{133,134}.

2.13 Agathisflavoon en derivate

2.13.1 Agathisflavoon

Die struktuur van agathisflavoon (94a; uit die bessies van <u>Rhus succedanea</u>) is as volg deur Lin en Chen¹³⁵ opgeklaar.



94

a: R=H b: R=Ac c: R=Me

Agathisflavoon, 'n helder geel pigment, M^+ 538, aan= duidend van 'n biflavonoïed, se UV-spektrum, in goeie oor= eenstemming met dié van amentoflavoon (56), dui op hidrok= sigroepe in die 5- en 7-posisies weens batochromiese ver= skuiwings verkry met NaOAc en AlCl₃⁸³. Die KMR-spektrum (DMSO-d₆) toon ses hidroksigroepe en agt aromatiese pro= tone as twee AA BB -sisteme en vier eenprotonsingulette. Die afwesigheid van meta-koppeling dui daarop dat die bin= ding ringe I-A en II-A insluit. Uit die onsimmetriese voor= koms van die spektrum kan 'n I-6,II-6- of I-8,II-8-binding uitgesluit word sodat die I-6,II-8-biapigenienstruktuur (94a) vir agathisflavoon aanvaarbaar is. Ontleding van die KMR-spektrum van die heksasetaat (94b) ondersteun die struk= tuur terwyl vergelykings (KMR, IR en DLC) toon dat die hek= sa-O-metieleter (94c) identies is met die heksa-O-metielderi= vaat van die verbinding deur Kahn <u>et</u> al.¹²³ gesuiwer uit <u>Arau=</u> caria bidwillii en Agathis alba.

Heksa-<u>O</u>-metielagathisflavoon (94c) is deur Moriyama <u>et</u> <u>al.</u>¹²² op soortgelyke wyse as heksa-<u>O</u>-metielcupressusflavoon (84b) gesintetiseer (verwys par 2.12.1) vanaf die sintetiese asimmetries gesubstitueerde bifeniel (95).



<u>95</u>

2.13.2 (-)-I-7-0-Metiel- en (-)-II-4', I-7-di-0-metielagathis= flavoon

Twee opties aktiewe biflavonoïede, beide <u>O</u>-metielderiva= te van agathisflavoon (94a), (-)-I-7-<u>O</u>-metiel- (96a) en (-)-II-4['],I-7-di-<u>O</u>-metielagathisflavoon (96d), is deur Pelter <u>et</u> <u>al.</u>¹³⁶ in die blare van <u>Agathis palmerstonii</u> verkry.



<u>96</u>

a: $R=R^{2}=H$; $R^{1}=Me$ b: $R=R^{2}=Ac$; $R^{1}=Me$ c: $R=R^{1}=R^{2}=Me$ d: R=H; $R^{1}=R^{2}=Me$ e: R=Ac; $R^{1}=R^{2}=Me$

Die I-7-<u>O</u>-metielverbinding (96a), $[\alpha]_D^{34}$ (piridien - EtOH) -50°, lewer 'n penta-<u>O</u>-asetielderivaat (96b) en 'n heksa-<u>O</u>metieleter (96c) by asetilering en metilering onderskeidelik terwyl die di-<u>O</u>-metieleter (96d), $[\alpha]_D^{34}$ (piridien - EtOH)-55°, 'n tetrasetaat (96e) en dieselfde <u>O</u>-metieleter (96c) as <u>96a</u> lewer. Beide natuurprodukte ondergaan 'n batochromiese ver= skuiwing met byvoeging van NaCEt⁸³ tydens afname van UV-spek= tra. Kleurtoetse^{79,80}, tesame met UV-spektra^{82,83,84} dui op 'n flavoonstruktuur, terwyl MS van die heksa-<u>O</u>-metieleters (<u>96c;</u> verkry vanaf <u>96a</u> en <u>96d</u>) 'n prominente piek by m/e 311 toon (splyting in twee molekuulhelftes), bevestigend van drie metoksigroepe op elke molekuuleenheid.

Die KMR-spektrum van die heksa-<u>O</u>-metieleter (96c), ver= kry vanaf die natuurproduk (96a), dui aan dat die struktuur nie simmetries is nie, asook dat die I-B- en II-B-ringe nie by die binding betrokke is nie weens die teenwoordigheid van twee AA[']BB[']-sisteme (τ 2.12, 2.63 en 2.99, 3.22).

I-3,II-3-Koppeling is uitgeskakel weens twee eenproton= singulette (τ 3.49 en 3.47) en die afwesigheid van <u>meta</u>-kop= peling vir die I-A- en II-A-ringe. Dit laat die I-A- en II-Aringe vir 'n intermolekulêre binding oop, sodat, aangesien die struktuur onsimmetries is, die heksa-<u>O</u>-metieleter (96c) 'n I-6, II-8-binding bevat. Die aard van die binding is deur oplosmid= del geïnduseerde metoksiverskuiwing bevestig^{131,132}.

Die penta-<u>O</u>-asetielderivaat (96b) lewer verdere bewys vir die voorgestelde struktuur aangesien 'n singulet (τ 3.36, H-6, ring I-A) in die heksa-<u>O</u>-metieleter (96c) by asetilering van <u>96a</u> na τ 3.00 verskuif aanduidend van twee asetoksifunksies op ring II-A^{133,134}. Die II-6-proton in tri-<u>O</u>-asetielsciadopitysin resoneer by τ 3.04¹³⁷ in 'n soortgelyke chemiese omgewing ter= wyl die I-6- en I-8-protone van 5,7-di-<u>O</u>-asetielflavoon by τ 3.15 en 2.45 verskyn^{133,134}. Indien 'n II-7-<u>O</u>-metielgroep teenwoordig was, sou die II-6-proton in die penta-<u>O</u>-asetiel= derivaat (96b) by <u>ca</u>. τ 3.20 verwag word. Dié gebied toon eg= ter geen teenwoordigheid van protone nie. Die I-4'- en II-4'-<u>O</u>-asetielgroepe in die penta-<u>O</u>-asetielderivaat (96b) word be= vestig deurdat die twee AA'BB'-sisteme na laer veld verskuif ten opsigte van die heksa-O-metieleter (96c). Die I-5- en II-5-

hidroksigroepe word bevestig deur twee waterstofgebonde hidrok= sielprotone (τ -3.07 en -3.30) in die KMR-spektrum van die mo= no-<u>O</u>-metieleter (96a).

Hierdie gegewens dui op 'n I-7-metoksigroep en dus is struk= tuur <u>92a</u> aanvaarbaar vir (-)-I-7-<u>0</u>-metielcupressusflavoon.

Soortgelyke afleidings het die struktuur van die di-<u>O</u>-me= tieleter (96d) as II-4',I-7-di-<u>O</u>-metielagathisflavoon vasgestel. Aangesien beide verbindings dieselfde heksa-<u>O</u>-metieleter lewer, is hul basiese oksigeneringspatroon dieselfde. Een metoksigroep is op grond van bogenoemde redenasies in die I-7-posisie ge= plaas. In die tetra-<u>O</u>-asetielderivaat (96e) is die AA'BB'-sis= teem van die II-B-ring by τ 2.60 en 3.19, wat feitlik dieself= de is as die ooreenstemmende <u>O</u>-metieleter (τ 2.63 en 3.22), terwyl die I-B-ring se AA'BB'-sisteem na laer veld verskuif het. Dit plaas die tweede metoksigroep in die II-4'-posisie sodat die di-<u>O</u>-metieleter (96d) as (-)-II-4', I-7-di-<u>O</u>-metielcupres= susflavoon voorgestel word.

2.13.3 <u>I-7, II-7-Di-0-metielagathisflavoon</u>

Die blare van <u>Araucaria</u> <u>bidwillii</u> het 'n verdere di-<u>O</u>-me= tieleter van agathisflavoon opgelewer, tewete I-7,II-7-di-<u>O</u>metielagathisflavoon (97a). Khan <u>et al.</u>¹³⁸ se struktuurher= leiding is as volg.



<u>97</u>

a: R=H; b: R=Me; c: R=Ac

Die verbinding vorm 'n heksa- \underline{O} -metieleter (97b) en 'n tetra- \underline{O} -asetielderivaat (97c) by metilering en asetilering onderskeidelik. Die \underline{O} -metieleter (97b) was identies (DLC, fluoressensie en KMR) aan 'n outentieke monster¹³⁶.

Volgens KMR-spektra het die chemiese verskuiwing van <u>97a</u> en II-4',I-7-di-<u>O</u>-metielagathisflavoon (96d) verskil¹³⁶. Die twee stelle AA'BB'-sisteme van die tetra-<u>O</u>-asetielderi= vaat (97c) van <u>97a</u> se τ -waardes was feitlik dieselfde as dié van die penta-<u>O</u>-asetielderivaat (96b) van I-7-<u>O</u>-metielagathis= flavoon¹³⁶ aanduidend dat geen I-4'- of II-4'-metoksigroepe in <u>97a</u> teenwoordig is nie. Die II-6-proton in <u>97c</u> toon 'n groot chemiese verskuiwing na hoër veld (τ 3.02 \rightarrow 3.23) in verhouding tot die tetra-<u>O</u>-asetielderivaat (96e) van II-4',= I-7-di-<u>O</u>-metielagathisflavoon (96d), aanduidend van 'n II-7metoksigroep in <u>97a</u> in plaas van die II-7-asetoksifunksie in die tetra-<u>O</u>-asetielderivaat van II-4',I-7-di-<u>O</u>-metiel= agathisflavoon. Die twee metoksi- en vier asetoksiseine was in goeie ooreenkoms met die struktuur <u>97c</u> sodat I-7,II-7-di-<u>O</u>-metielagathisflavoon deur <u>97a</u> voorgestel word.

2.14 Robustaflavoon

Die saaddoppe van <u>Rhus</u> <u>succedanea</u> bevat 'n opties aktiewe biflavonoïed (98a), $\left[\alpha\right]_{D}^{20}$ -37.5° (<u>C</u> 4, piridien). Lin en Chen¹³⁹ het die struktuur as volg bepaal.



a: R=H b: R=Me c: R=Ac

<u>98</u>

Kleurtoetse^{79,80,81} en UV-spektra^{82,83,84} het op 'n ba= sies 4',5,7-oksigeneringspatroon gedui en <u>orto</u>-dihidroksi= groepe uitgeskakel⁸⁴.

Die KMR-spektrum (DMSO-d₆) van <u>98a</u> dui ses hidroksi= groepe aan, twee by lae veld (τ -3.53 en -3.28) weens che= laatvorming met die karbonielgroepe. Die vier protone van die 1,4-digesubstitueerde II-B-ring toon 'n AA'BB'-sisteem (τ 2.03 en 2.97) terwyl die drie protone van die 1,3,4-tri= gesubstitueerde ring I-B by τ 2.13, 2.06 en 2.91 resoneer. Twee aromatiese protone verskyn as <u>meta</u>-gekoppelde doeblette (τ 3.77 en 3.48), asook drie geïsoleerde eenprotonsingulette by τ 3.17, 3.20 en 3.32.

Bogenoemde gegewens stem ooreen met struktuur <u>98a</u>.

'n Heksa-<u>O</u>-asetielderivaat (98c) en 'n -<u>O</u>-metieleter (98b) is by asetilering en metilering onderskeidelik verkry. Che= miese verskuiwings, teweeggebring deur kompleksering met $Eu(FOD)_3$, uitgevoer op die heksa-<u>O</u>-metieleter het S-waardes¹¹⁵ van 10.85, 2.17 en 0.34 dpm vir die I-5- en II-5-metoksigroepe en II-8-proton getoon, bevestigend van die I-3,II-6 interfla= vonoïed binding.

Finale struktuurbevestiging van <u>98a</u> is verkry deur ver= gelyking van die heksa-<u>O</u>-metielderivaat (98b) met 'n outentie= ke monster (DLC, IR, KMR en MS). Dié monster is deur Varsh= ney <u>et al.¹⁴⁰</u> in klein hoeveelhede as die heksa-<u>O</u>-metieleter uit <u>Agathis robusta</u> geïsoleer.

2.15 Rhusflavoon

Chen en medewerkers¹⁴¹ het 'n opties aktiewe biflavonoïed (99), $[\alpha]_D^{25}$ -163° (<u>C</u> 0.39, EtOH) uit die vrugte van <u>Rhus suc=</u> <u>cedanea</u> verkry. Kleurtoetse^{79,80} en UV-spektra^{82,83,84} het die basiese oksigeneringspatroon as 'n 5,7-dihidroksisisteem vasgestel⁸⁴. Die IR-spektrum toon 'n waterstofgebonde karbo= nielstrekkingsvibrasie by 1640 sm⁻¹ wat in die heksa-<u>O</u>-ase= tielderivaat in twee bande (1692 en 1650 sm⁻¹) uitskei. Dit dui op die teenwoordigheid van 'n 5-hidroksiflavoon en 5-hi= droksiflavanoon in die biflavonoïed¹⁴².



<u>99</u>






<u>101</u>



Die KMR-spektrum van rhusflavoon toon ses hidroksifunk= sies, twee by τ -3.27 en -2.68 (I-5- en II-5-hidroksielproto= ne). Die seine by τ 4.32 (dd, J 12 Hz, 3 Hz)^{*} is toegesê aan die 2-proton van die flavanooneenheid en die multiplet by τ 7.20 - 6.70 aan die twee protone (H-3 <u>cis</u> en H-3 <u>trans</u>) ook van die flavanooneenheid. Agt van die elf aromatiese protone kom in twee AA'BB'-sisteme voor en die res as singulette by τ 3.10, 3.50 en 3.72 (die II-3-, II-6- en I-6-protone onder= skeidelik). 'n Aansienlike verskuiwing na lae veld van die protone I-3', I-5' en II-3', II-5' (τ 3.02 \rightarrow 2.74 en τ 2.92 \rightarrow 2.65 onderskeidelik) in die heksa-<u>0</u>-asetielderivaat dui op hidroksigroepe in posisies I-4' en II-4'. Laasgenoemde is bevestig deur diagnostiese fragmente in die MS-fragmentasie= patrone van beide die natuurproduk (99) en die <u>0</u>-asetielde= rivaat.

Bogenoemde resultate ondersteun 'n flavoon — flavanoon struktuur met 'n interflavonoïelbinding tussen ringe I-A en II-A, dit is I-6 — II-6, I-8 —II-8 of I-6 — II-8.

Dehidrogenering van rhusflavoon met I_2 en KOAc in asyn= suur¹⁴³ lewer agathisflavoon (94a) sodat strukture <u>99</u> of <u>100</u> aan rhusflavoon toegesê kan word.

Metilering van rhusflavoon met dimetielsulfaat lewer 'n hepta-<u>O</u>-metieleter (<u>101</u> of <u>102</u>) waarin die heterosikliese flavanoonring na die chalkoonanaloog open. Die probleem om tussen strukture <u>99</u> en <u>100</u> vir rhusflavoon te besluit is oor= brug deur benseengeïnduseerde metoksiverskuiwings^{136,144} op

*Hierdie waardes is soos aangedui¹⁴¹. Eerste orde analise van hierdie ABX-sisteme is egter nie moontlik nie. die hepta-<u>O</u>-metieleter uit te voer. Daar is gevind dat slegs een metoksigroep nie noemenswaardig na hoër veld verskuif nie. Dit dui op <u>101</u> eerder as <u>102</u> vir die <u>O</u>-me= tieleter aangesien in laasgenoemde geval twee metoksigroe= 'pe nie na hoër veld behoort te verskuif nie.

Hieruit volg dat struktuur 99 die aanneemlikste is.

2.16 Rhusflavanoon

Die vrugte van <u>Rhus</u> <u>succedanea</u> bevat 'n verdere bifla= vonoïed naamlik rhusflavanoon (103a). Die volgende struk= tuurafleiding is deur Lin en Chen^{145,146} aangebied.



<u>103</u>

a: R=H





Kleurtoetse^{79,80,81} en UV-gegewens⁸³, goed in ooreen= stemming met naringenin (94) het die basiese oksigenerings= patroon bevestig en bepaal die teenwoordigheid van hidroksi= funksies in die 5- en 7-posisies. Die IR-spektrum dui kar= bonielabsorpsie by 1630 sm⁻¹ aan.

KMR toon die teenwoordigheid van ses hidroksifunksies, twee waarvan posisies I-5 en II-5 weens waterstofgebonde hi= droksielprotone by lae veld (τ -2.57 en -2.43) toegesê is. Van die tien aromatiese protone kom agt voor as twee AA'BB'sisteme terwyl die orige twee as singulette by τ 3.88 (H-I-8) en τ 3.98 (H-II-6) resoneer. Die oënskynlike "doeblette" gesentreer by τ 4.52 is toegesê aan die I-2(ring I-C) en die I-2(II-C) protone gekoppel met metileen protone van koolstow= we I-3 en II-3 by τ 6.77 - 7.20, vasgestel deur dubbelreso= nanstegniek. Die koppelingskonstante (J=12.0 Hz)^{*} dui op 'n ekwatoriale ringskikking vir ringe I-B en II-B³². Aangesien die KMR-spektrum op 'n nie-simmetriese binding tussen twee naringenineenhede (104) dui moet rhusflavanoon 'n I-6,II-8binaringeninstruktuur (103a) besit.

KMR-gegewens van die heksa-<u>O</u>-asetielderivaat (103b) ondersteun die struktuur. Die MS-fragmentasiepatroon kan gerasionaliseer word op die basis van die voorgestelde struk= tuur vir rhusflavanoon.

Finale en ondubbelsinnige struktuurbewys vir <u>103a</u> is verkry deur dehidrogenering¹⁴³ van laasgenoemde gevolg deur metilering om heksa-0-metielagathisflavoon (94c) te lewer,

*Soos aangedui in die literatuur¹⁴⁵. Eerste orde analise van hierdie ABX-sisteme is egter twyfelagtig.

identies (DLC, IR en KMR) aan 'n outentieke monster¹²³.

II $Sp^2 - Sp^3 - gekoppelde biflavonoïede$

2.17 Volkensiflavoon

Herbin <u>et al.¹⁴⁷</u> sowel as Joshi en medewerkers¹⁴⁸ het volkensiflavoon, somtyds talbotaflavoon (105a) genoem, uit die kernhout van <u>Garcinia volkensii</u> en uit die wortels van <u>G. talboti</u> onderskeidelik geïsoleer. Eersgenoemde het die struktuur as volg opgeklaar.

UV- en IR-spektra (karbonielstrekkingsvibrasie by $1620 - 1640 \text{ sm}^{-1}$) toon ooreenstemming met dié wat verwag kon word van 'n mengsel van apigenien (93a) en naringenin (104).



105

a: R=H b: R= β -D-glikosiel

Die MS-spektrum (M⁺ 540, $C_{30}H_{20}O_{10}$) het 'n verlies van floroglusinol getoon, kenmerkend van 5,7-dihidroksi-2,3diarielchromanone¹⁴⁹ aanduidend dat een van die floroglu= sinol ringe (ringe I-A of I-B) nie by die intermolekulêre binding betrokke is nie. Verlies van 'n hidroksifenielaseti= leenfragment sluit ringe II-B en II-C as koppelingspunte uit terwyl 'n hidroksibensielfragment, waarskynlik vanaf ring I-B, dui dat dit onwaarskynlik is dat dié ring by die binding betrokke is. Dit laat ringe I-C en II-A vir interfla= vonoïedkoppeling oop. Ondersteuning hiervoor is uit KMRgegewens verkry.

Die KMR-spektrum (DMSO-d₆, D₂O, 120[°]), toon die alifa= tiese protone as twee doeblette (J=14.0 Hz) by τ 4.3 (H-2) en τ 5.1 (H-3), karakteristiek van <u>trans</u>-diaksiale proto= ne¹⁵⁰. Die hoë veld aromatiese seine dui die teenwoordig= heid van drie floroglusinol protone aan^{134,150} deur 'n singu= let (τ 3.70, 6- of 8-proton, II-A-ring) en 'n breë singulet by τ 3.90 - 4.00 (6- en 8-protone, I-A-ring). Die teenwoor= digheid van slegs twee alifatiese protone en drie hoë veld aromatiese seine vereis 'n binding tussen ring I-C van die flavanoon en die floroglusinol ring I-A van die flavooneen= heid soos in 105a.

Die lae veld seine bestaan uit twee AA'BB'-sisteme, aanduidend van <u>p</u>-substitusie op die I-B- en II-B-ringe^{134,150}. 'n Singulet (τ 3.45) is toegesê aan die viniliese II-3-proton van ring II-C¹³⁴. Die I-5- en II-5-hidroksigroepe resoneer as singulette (τ -2.70 en -2.10, waterstofgebonde hidrok= sielprotone) terwyl die res as 'n bult (τ 0.50 - 1.20) voor= kom.

Finale struktuurbewys is gelewer deur GB-la (108b) van bekende struktuur¹⁵¹⁻¹⁵⁴ na volkensiflavoon (105a) om te skakel deur gedeeltelike dehidrogenering met I_2 en KOAc in asynsuur¹⁵⁵.

Volkensiflavoon is later deur Konoshima <u>et</u> <u>al.</u>¹⁵⁶ as

die II-<u>7-0</u>-β-glikosied (105b), genoem spicatasied, uit die vars bas van <u>Garcinia spicata</u> geïsoleer en geïdentifiseer. Hidrolise van <u>105b</u> met 5% H₂SO₄ lewer <u>105a</u> en glukose.

2.18 Morelloflavoon

Morelloflavoon (106a) is deur Karanjgaokar en medewer= kers¹⁵⁷ as heldergeel kubiese kristalle uit die kernhout van <u>Garcinia morella</u> geïsoleer.

Die verbinding vorm 'n hepta-<u>O</u>-metieleter (106b), die IR-spektrum waarvan karbonielabsorpsie by 1670 en 1645 sm⁻¹ toon wat as voorlopige bewys vir 'n 5-hidroksigroep in beide 'n flavoon- en flavanooneenheid dien.









a: $R=R^{1}=H$ b: $R=R^{1}=OMe$ c: R=H; $R^{1}=\beta-D-glikosiel$

Die KMR-spektrum (asetoon-d₆) van die natuurproduk (106a) toon twee hidroksielprotone (τ -2.66 en -3.50; 5-hi= droksigroepe) terwyl die spektrum van die <u>O</u>-metieleter (106b) ooreenstem met sewe metoksiseine (τ 6.07 - 6.34) en twee doeblette (ABX-sisteem; τ 4.14 en 5.09, J=12.0 Hz). In die aromatiese gebied verskyn 'n doeblet van doeblette by τ 2.50 tesame met 'n <u>meta</u>-gekoppelde doeblet (τ 2.67; J=2.5 Hz) en 'n <u>orto</u>-gekoppelde doeblet (τ 3.30; J=9.0 Hz). Dit dui op 'n ABX-sisteem van die I-B-ring van 'n flavoon= eenheid. 'n Doeblet by τ 2.75, J=9.5 Hz, stel die 2'- en 6'-protone van die I-B-ring van 'n flavanooneenheid voor. Die sein by τ 3.00 is aan die 3-proton van die flavoon= eenheid toegesê.

Hidrolise van die <u>O</u>-metieleter (106b) met kokende 15% etanoliese KOH-oplossing lewer 3,4-dimetoksibensoësuur, 3,4-dimetoksiasetofenoon (beide afkomstig van die II-Bring) en 'n deoksibensoïen (107), die struktuur waarvan deur KMR- en MS-interpretasie vasgestel is.

Vrystelling van 'n asetielgroep tesame met verlies (KMR) van drie metoksigroepe en sewe aromatiese protone tydens hidrolise dui op die verlies van twee aromatiese ringe, een die I-B-ring van 'n flavoon. Aangesien die de= oksibensoïen (107) verkry is, moet die tweede aromatiese ring die verlies van die I-B-ring van 'n flavanoon ver= teenwoordig.

Die gemaklike metilering 158 van die natuurproduk (106a), sowel as die MS-fragmentasiepatroon 159 van die <u>O</u>-metieleter (106b), ondersteun die binding van die fla= vooneenheid in die I-8-posisie en struktuur <u>106a</u> as ver= teenwoordigend van morelloflavoon.

Konoshima en Ikeshiro¹⁶⁰ het later morelloflavoon, onder die naam fukugetien, in die bas van <u>Garcinia spicata</u> as 'n rasimaat en in 'n opties aktiewe (+)-vorm tesame met die II-7-<u>0</u>- β -glikosied, genoem fukugisied (106c), gevind. Hidrolise met 5% H_2SO_4 lewer (⁺)-morelloflavoon (106a) en D-glukose.

Bostaande verteenwoordig die eerste biflavonoïed glikosied.

2.19 <u>II-3</u>, <u>I-4</u>', <u>II-4</u>', <u>I-5</u>, <u>II-5</u>, <u>I-7</u>, <u>II-7</u>-Heptahidroksi [<u>I-3</u>, <u>II-8</u>] biflavanoon (GB-1); <u>I-4</u>', <u>II-4</u>', <u>I-5</u>, <u>II-5</u>, <u>I-7</u>, <u>II-7</u>-<u>heksahidroksi [I-3</u>, <u>II-8] biflavanoon (GB-1a); <u>II-3</u>, <u>II-3</u>', <u>I-4</u>', <u>II-4</u>', <u>I-5</u>, <u>II-5</u>, <u>I-7</u>, <u>II-7</u>-oktahidroksi [<u>I-3</u>, <u>II-8</u>] bifla= vanoon (GB-2) en <u>II-3</u>', <u>I-4</u>', <u>II-4</u>', <u>I-5</u>, <u>II-5</u>, <u>I-7</u>, <u>II-7-hep=</u> tahidroksi [<u>I-3</u>, <u>II-8</u>] biflavanoon (GB-2a)</u>

Jackson <u>et al.</u>^{70,151-154} het vier opties aktiewe "GB" biflavonoïede (108a-d) uit die kernhout van <u>Garcinia bucha</u>= <u>nanii</u> en <u>G. eugeniifolia</u>, wat ook later in ander <u>Garcinia</u> spesies gevind is¹⁶¹⁻¹⁶³, gereinig en struktuurvoorstellings gedoen.



108

a: R=H; $R^{1}=OH$; $R^{2}=H$ (GB-1) b: $R=R^{1}=R^{2}=H$ (GB-1a) c: R=H; $R^{1}=R^{2}=OH$ (GB-2) d: $R=R^{1}=H$; $R^{2}=OH$ (GB-2a)

e: R=Me; $R^1 = OH$; $R^2 = H$ f: R=Me; $R^1 = OMe$; $R^2 = H$ g: R=Me; $R^1 = OAc$; $R^2 = H$

Die natuurprodukte (108a-d) stem ooreen met die mole= kulêre formules $C_{30}H_{22}O_{11}$, $C_{30}H_{22}O_{10}$, $C_{30}H_{22}O_{12}$, en $C_{30}H_{22}C_{11}$ onderskeidelik. UV-spektra toon twee maksima, tiperend van 'n asielfloroglusinol chromofoor soos in flavanone¹⁶⁴, terwyl 'n batochromiese verskuiwing (NaOAc) die teenwoordigheid van 'n 7-hidroksigroep aandui⁸³. IR-spektra toon flavanoon karbo= nielabsorpsie by 1650 - 1655 sm⁻¹.

GB-1 ontbind aansienlik by lae druk sublimasie en kon slegs floroglusinol geïsoleer word. Alkalismelting van 'n mengsel van GB-1 en GB-1a het floroglusinol en <u>p</u>-hidroksi= bensoësuur gelewer terwyl 'n mengsel van GB-2 en GB-2a <u>p</u>-hi= droksibensoësuur, 3,4-dihidroksibensoësuur (<u>ca</u>. 1:1) en flo= roglusinol vorm. Die produkte is tipies van dié verkry by flavanone onder dieselfde toestande¹⁶⁵.

Asetilering van GB-1 lewer 'n mengsel produkte, maar uit die metilering (dimetielsulfaat) kon die heksa-<u>O</u>-metieleter (108e) geïsoleer word. Laasgenoemde besit 'n hidroksigroep (deur KMR, MS en IR vasgestel) wat slegs onder die drastiese Purdie kondisies (MeI, Ag_2O in dimetielformamied) metileer om 'n hepta-<u>O</u>-metieleter (108f) te vorm. Asetilering van 108e lewer die mono-<u>O</u>-asetielderivaat (108g).

Die KMR-spektrum (CDC1₃) van die heksa-<u>O</u>-metieleter (108e) toon die ses metoksigroepe by τ 6.10 – 6.22 terwyl in die geval van die hepta-<u>O</u>-metieleter (108f) 'n alifatiese metoksigroep by τ 6.70 verskyn.

Die KMR-spektrum (DMSO-d $_6$; 100°) van GB-1 toon twee seine by τ -1.57 en -2.03 (I-5- en II-5-waterstofgebonde

hidroksielprotone); van die orige vyf hidroksifunksies is slegs twee as 'n breë singulet (τ 0.90) waargeneem. Twee AA BB -sisteme (τ 2.92, 3.33 en τ 3.06, 3.40 J=9.0 Hz) ver= teenwoordig die agt protone van die p-gesubstitueerde I-Ben II-B-ringe. Drie eenprotonsingulette is volgens hul che= miese verskuiwing aan twee floroglusinolringe toegesê, aan= duidend dat een ent van die binding tussen die twee flava= nooneenhede aan C-8 (of C-6) van 'n floroglusinolring (II-Aring) geheg is. In die "metien" gebied van die spektrum ver= skyn vier eenprotondoeblette (τ 4.56, 5,56 en 5.07, 5.97) toegeken aan die 2- en 3-protone van ringe I-C en II-C on= derskeidelik. Die groot koppelingskonstante (J=12.0 Hz) dui op 'n trans-diaksiale rangskikking van die protone vir beide ringe^{8,150}. Op die veronderstelling dat die alifatiese hi= droksigroep aan C3 (ring II-C) geheg is, kan die twee stelle onderlinge gekoppelde doeblette verklaar word as aangeneem word dat een bindingspunt tussen die twee flavanooneenhede C₃ (ring I-C) insluit. Enige ander aanhegtingspunt sal ver= eis dat die vier alifatiese protone verskillend gekoppel is en so ook enige ander posisie vir die alifatiese hidroksigroep terwyl enige diarielbinding die teenwoordigheid van vyf ali= fatiese- en tien aromatiese protone, met verskillende spinspin interaksies, vereis.

KMR-spektra van die derivate (108e-g) onderskryf die toeseggings vir GB-1 voorgestel sodat laasgenoemde 'n I-3,II-8 (of I-3,II-6) gekoppelde naringenin – aromadendrinstruktuur (108a) besit. Die protone van naringenin, aromadendrin en ander verwante flavanone^{8,150} toon seine, die chemiese ver= skuiwings en koppelingskonstantes waarvan in goeie ooreen= stemming met ekwivalente protone in GB-1 is. Die KMR-spektra van GB-la, GB-2 en GB-2a toon ook seine wat ooreenstem met 'n C-3, C-8 (of C-6) binding (I-C- en II-Aringe onderskeidelik). Dié biflavonoïede verskil van GB-1 slegs wat die posisie en hoeveelheid van die hidroksigroepe betref. GB-la besit een minder hidroksigroep as GB-1 en aan= gesien die aromatiese gebied van die KMR-spektrum dieselfde is as vir GB-1, verskil die molekuul deurdat die C-3 hidroksi= groep (ring II-C) afwesig is. Die verskyning van 'n nuwe stel seine as gevolg van vyf alifatiese protone dien as ondersteuning.

KMR-spektra van GB-2 en GB-2a toon 'n duidelike verwant= skap met dié van GB-1 en GB-la onderskeidelik. GB-2, wat een meer suurstof as GB-1 besit, toon dieselfde alifatiese patroon, maar die aromatiese gebied vertoon sewe lae veld protone, aan= duidend van 'n addisionele suurstofatoom as 'n hidroksifunksie op ring I-B of II-B. GB-2 en GB-2a se oplosbaarheid in waterige tetraboraat en die isolasie van 3,4-dihidroksibensoësuur en p-hidroksibensoësuur as produkte van alkaliese hidrolise toon dat beide 'n 3,4-dihidroksifeniel en 'n 4-hidroksifenielsisteem wat ringe I-B en II-B onderskeidelik, of omgekeerd, uitmaak, besit.

MS toon dat GB-2 floroglusinol (m/e 126, 100%) verloor en verder <u>via</u> 'n RDA-splyting om ring II-C 'n ioon m/e 296 (109a) lewer terwyl twee opeenvolgende RDA-fragmentasies om ringe I-C en II-C van GB-2a 'n ioon m/e 270 (110a) vorm. Indien ring I-B uit 'n 3,4-dihidroksisisteem bestaan, sou fragmente m/e 286 (109b) en 312 (110b) te verwagte wees. Die MS-gegewens dui dus aan dat ring II-B uit 'n 3,4-dihidroksifenielsisteem bestaan.





a: R=H b: R=OH

109

b: R=OH

a: R=H

GB-2a, met een meer suurstofatoom as GB-1a, se KMR-spek= trum verskil van dié van GB-1a in die aromatiese gebied al= hoewel die alifatiese seine in redelike ooreenstemming met dié van laasgenoemde is. Ring II-C toon 'n AXY-sisteem terwyl ring I-C in al die GB-biflavonoïede en derivate (108e-f) 'n AX-sisteem lewer. Die seine van GB-2a vir die aromatiese pro= tone stem feitlik ooreen met dié van GB-2. MS-gegewens en 3,4-dihidroksibensoësuur as produk by alkaliese hidrolise bevestig verder dat die II-B-ring die 3,4-dihidroksisisteem bevat.

Uit 'n chemiese benadering is gepoog om tussen strukture <u>108a</u> en <u>111</u> vir GB-1 te onderskei. Pogings om GB-1 (en sy twee <u>O</u>-metielderivate (108e en f) met alkali na <u>112a</u> of <u>113a</u> af te breek, wat die interflavonoïed binding sou beves= tig, was onsuksesvol.

Uit die alkali afbreekprodukte van die hepta-<u>O</u>-metieleter (114) van GB-la is egter die deoksibensoïen (112b) geïsoleer wat met 'n sintetiese monster ooreenstem. Cm addisionele strukturele getuienis in te win, is die deoksibensoïen (113b) berei. Laasgenoemde sou by hidrolise 'n hoofproduk wees indien die hepta-<u>O</u>-metieleter van GB-la struktuur <u>115</u> besit. Laasgenoemde deoksibensoïen (113b) was egter afwesig sodat die hepta-<u>O</u>-metieleter van GB-la ooreenstem met struktuur <u>114</u> en nie met <u>115</u> nie. Uit hierdie resultaat, en na aan= leiding van die ooreenkoms tussen KMR-, UV- en ORD-data, is dit aangeneem dat al die biflavonoïede dieselfde koolstof= skelet bevat wat aan hul die samestelling <u>108a-d</u> gee.





112

a: $R=R^{1}=R^{2}=R^{3}=H$ $CH_{2}OH i.p.v. Me$ b: $R=R^{2}=R^{3}=Me; R^{1}=H$ c: $R=R^{1}=R^{2}=Me; R^{3}=H$





a: R=H

b: R=Me



I OMe

0





<u>116</u>

a: $R=R^{2}=H$; $R^{1}=OH$ b: $R=R^{1}=R^{2}=H$ c: R=H; $R^{1}=R^{2}=OH$ d: $R=R^{1}=H$; $R^{2}=OH$

<u>115</u>

Die verkryging van <u>112b</u> bewys die dihidrofuranoflavoon= strukture (116a-d) as onwaarskynlik. As geen ewewig bestaan het tussen <u>116b</u> en <u>108b</u> nie (sien skema) sou die hepta-<u>C</u>metieleter van GB-la die struktuur <u>117</u> bevat wat by hidrolise <u>112c</u> sou lewer met 'n verskillende metileringspatroon as die van die werklik geïsoleerde deoksibensoïen (112b).

<u>Skema</u>: Moontlike interomskakeling van biflavonoïede en dihi= drofuranoflavanone.



116a of b

vir 108a ↔ 116a: R=OH vir 108b ↔ 116b: R=H In geen van die MS-fragmentasies van die vier bifla= vonoïede (of hul eenvoudige derivate) is daar 'n piek m/e 153 (of m/e 195 vir die <u>O</u>-metielderivate) wat sou ooreenstem met die 2,4,6-trihidroksibensoïelioon (of die van die tri-<u>O</u>-me= tieleter) nie. Dié kon as hooffragmente verwag word as die strukture van die biflavonoïede <u>116a-d</u> onderskeidelik is, of <u>117</u> vir die hepta-<u>O</u>-metieleter van GB-1a.



117

Oplosmiddelgeïnduseerde chemiese verskuiwings op die hepta-O-metieleter (108f) van GB-1, die enigste van die vier biflavonoïede wat 'n O-metieleter lewer sonder omskakeling of om onskeibare mengsels te vorm, het 'n I-3,II-8-koppeling be= vestig. Uit die noue ooreenkoms van die spektra (KMR, UV en ORD) van GB-1 met GB-1a, GB-2 en GB-2a is aangeneem dat laas= genoemdes 'n soortgelyke binding besit.

Pelter^{166,167} het daarop gedui dat strukture (118a-d) in goeie ooreenstemming met die gepubliseerde data vir GB-1, GB-1a, GB-2 en GB-2a was en selfs bo laasgenoemdes verkies

kon word.



a: $R=R^{2}=H$; $R^{1}=OH$ b: $R=R^{1}=R^{2}=H$ c: R=H; $R^{1}=R^{2}=H$ d: $R=R^{1}=H$; $R^{2}=OH$

118

Hierdie voorstel is gebaseer op die moontlikheid dat 'n 1,2-arielmigrasie in die dimerisasie van naringenin kon plaasvind. Grisebach¹⁶⁸ het egter reeds getoon dat so 'n ariel= verskuiwing tydens die biosintese van 5,7-dihidroksi-4'-<u>O</u>metielisoflavoon uit (2S) -naringenin wel plaasvind en dat flavanonole nie tussenstappe in die herrangskikking is nie^{169,170}. Pelter se voorstellings is dus op grond van beide biosintetiese oorwegings en chemiese bewyse verwerp⁷⁰.

GB-2a (108d) is as die I-7-<u>0</u>- β -glikosied, xanthochymusied, verteenwoordigend van die eerste biflavanoon glikosied, uit die vars blare van <u>Garcinia xanthochymus</u> geïsoleer¹⁵⁶. Hidro= lise met 5% H₂SO₄ lewer D-glukose terwyl die aglikoon iden= ties is aan 'n outentieke monster van GB-2a uit <u>G. eugeniifolia</u> (DLC en IR).

Die I-7-0- β -glikosied van GB-la (108b) is in die kern= hout van <u>G. multiflora</u> deur Chen en medewerkers¹⁷¹ gevind. 'n Suiker, glukose, en 'n aglikoon, identies aan 'n outentieke monster GB-la (DLC, IR, spt), is na hidrolise met 10% HCl geïsoleer.

HOOFSTUK III

A. <u>Monomeriese flavonoïede uit Berchemia zeyheri en die sintese</u> en hul omskakelingsreaksies.

3.1 Inleiding

Alhoewel die aanvanklike hoofdoel van die ondersoek op <u>Berchemia zeyheri</u> (rooi ivoor) was om die pigment wat die rooi kleur aan die hout verleen, te ondersoek, is so= veel interessante nuwe verbindings teëgekom dat die primêre doelstelling feitlik uit die oog verloor is. Hierdie ver= bindings behels onder andere slegs die tweede en derde na= tuurlike α -hidroksichalkone, verbindings wat 'n biosintetiese roete direk vanaf <u>p</u>-hidroksifenielpirodruiwesuur na 3-hidrok= siflavonoïede aandui.

Verskeie nuwe tipes biflavonoïede, sommige waarvan dia= stereo-isomere, wat uit een of twee eenhede van die relatief seldsame 2-bensielbenso[b]furan-3(2H)-one saamgestel is, is verkry. Verder is vir die eerste keer daarin geslaag om inter= molekulêre koppeling aan die C_3 -gedeelte van 'n C_6 - C_3 - C_6 fla= vonoïedstruktuur deur fenoloksidasie te bereik.

Alhoewel taksonomies die naaste verwant aan rooi ivoor, bevat die kernhout van <u>Berchemia discolor</u> nie soveel interes= santhede nie. Sekere korrelasies tussen die inhoudstowwe van die twee bome bestaan, naamlik floroglusinol, wat chromato= grafies vasgestel is, identiese 2-bensielbenso[b]furan-3(2H)one en α -hidroksichalkone kom in beide voor. <u>B. discolor</u> bevat egter 'n aanvullende oksigeneringspatroon in hierdie klasse verbindings. 'n Belangrike differensiasie is aangedui deur die teenwoordigheid van katesjiene en 'n dihidrostilbeen slegs in <u>B. discolor</u> en 'n reeks biflavonoïede sowel as 'n konvensionele chalkoon in <u>B.</u> <u>zeyheri.</u>

Die onderstaande bespreking behels die struktuuronder= soek, selektiewe omskakelings en sintese van sommige monome= riese flavonoïede uit die kernhout van rooi ivoor.

3.2 <u>Maesopsin { (+)-2-(4-hidroksibensie1)-2,4,6-trihidroksi=</u> benso[b] furan-3(2H)-oon (119a)} en omskakelingsprodukte

Maesopsin (KMR-spektrum plaat 1, tabel A) verteenwoor= dig die vierde bekende verbinding in 'n reeks natuurlike 2bensiel-2-hidroksibenso[b] furan-3(2H)-one, en is reeds voor= heen uit die hout van <u>Alphitonia whitei</u>^{40,172} en <u>Maesopsis</u> <u>eminii</u>⁴⁰ geïsoleer. Rooi ivoor is 'n besondere ryk bron van maesopsin (<u>ca</u>. 7% van totale ekstrak), gevolglik kon verskeie derivate berei word met die doel om die struktuuropklaring van sommige van die biflavonoïede, saamgestel uit een of twee eenhede van maesopsin, te vereenvoudig.

Maesopsin (119a) is onder andere as die tetra-<u>O</u>-metiel= eter (119b) en die tetra-<u>O</u>-asetielderivaat (119c) met behulp van fisiese metodes geïdentifiseer.

3.3 $(\stackrel{+}{})$ -2,4,4',6-Tetra-0-metielmaesopsin (119b) en $(\stackrel{+}{})$ -2,4,4',6-tetra-0-asetielmaesopsin (119c)

Metilering van maesopsin met beide dimetielsulfaat en diasometaan lewer 'n wit, kristallyne <u>O</u>-metieleter met struktuurformule $C_{19}H_{20}O_6$ en smeltpunt 130.4^o ¹⁷³. Die pro= duk is dimorfies met smeltpunte 118^o en 130-132^o, afhang= ende van die spoed van kristallisasie¹⁷³.

Die KMR-spektrum (plaat 2, tabel A) toon 'n AA'BB'sisteem (τ 2.80 en 3.27), 'n <u>meta</u>-gekoppelde AB-sisteem (τ 3.90 en 4.07), drie aromatiese- en een alifatiese metok= siseine sowel as 'n breë metileensein. Aangesien die $CH_2^$ groep naasliggend aan die chiraalsentrum by C_2 is, verteen= woordig die breë metileensein (as 'n singulet) 'n uitsonderlike geval wat eintlik as 'n kwartet moet resoneer aangesien die twee metileenprotone nie chemies ekwivalent is nie¹⁷⁴. Aangesien die metileensein verbreed is, sou dit moontlik tydens 'n ondersoek op 'n 100 MHz apparaat as 'n kwartet reso= neer. Die IR-spektrum (plaat 90) bevestig karbonielabsorp= sie by 1710 sm⁻¹, tiperend van 'n 5-lidring ketoon^{41,57,175,176}. Die UV-spektrum (in etanol) toon absorpsie by 295 nm.

Die fragmentasiepatroon (skema 1, tabel 1) van <u>119b</u> (M⁺ 344, 17.6%) toon die gemaklike verlies van die <u>p</u>-metoksibensielradikaal (m/e 121, 14.4%) met lewering van die A- en heterosikliese ringgedeelte (m/e 223, 100%). Hoewel nie prominent nie, vind 'n RDA-tipe splyting^{36,177,178} blykbaar plaas (m/e 180, 2.4% en m/e 164, 0.4%); 'n tipe fragmentasie wat beklemtoon is by 7-metielsubstitusie, maar afwesig by die 7-broomderivaat (sien par. 3.4 en 3.5).

Volgens hierdie gegewens is struktuur <u>119b</u> van tetra-O-metielmaesopsin bevestig.



<u>119</u>

(a) R=OH, $R^1=R^2=R^3=H$ (b) R=OMe, $R^1=R^2=Me$, $R^3=H$

(c)
$$R=OAc$$
, $R^{1}=R^{2}=Ac$, $R^{3}=H$
(d) $R=OMe$, $R^{1}=R^{2}=Me$, $R^{3}=Br$
(e) $R=OMe$, $R^{1}=R^{2}=Me$, $R^{3}=Me$
(f) $R=OH$, $R^{1}=R^{2}=Me$, $R^{3}=H$
(g) $R=OH$, $R^{1}=Me$, $R^{2}=R^{3}=H$
(h) $R=OAc$, $R^{1}=Me$, $R^{2}=R^{3}=H$
(i) $R=OAc$, $R^{1}=Me$, $R^{2}=Ac$, $R^{3}=H$
(j) $R=R^{3}=H$, $R^{1}=R^{2}=Me$

Aangesien die C_3 -hidroksifunksie van dihidroflavonole nie met diasometaan metileer nie^{34,179}, word die bevinding dat die C_2 -hidroksifunksie by 2-bensiel-2-hidroksibenso[b] = furan-3(2H)-one onder soortgelyke toestande wel metileerbaar is en dus sterker suureienskappe besit, toegeskryf aan die bykomstige elektrontrekkende induktiewe effek van die hete= rosikliese suurstofatoom.

Verdere struktuurbevestiging vir maesopsin is vanaf die KMR-spektrum (plaat 3, tabel A) van die tetra-<u>O</u>-asetiel= derivaat (119c) verkry. Die alifatiese <u>O</u>-asetielprotone ver= skyn, na verwagting, by hoër veld (τ 7.93) as die drie aro= matiese asetoksigroepe (τ 7.65 - 7.73). Soos te verwagte re= soneer die A- en B-ring protone by laer veld as dié van die tetra-<u>O</u>-metieleter weens die ontskermende effek van die ase= toksigroepe. Opvallend en van diagnostiese waarde is dat die metileenfunksie nou nie meer as 'n singulet resoneer nie, maar as 'n doeblet van doeblette (J=14.4 Hz), weens gebonden= heid aan 'n chirale sentrum¹⁷⁴. Hierdie verskynsel is veral opvallend by sommige van die biflavonoïede. Die massaspek= trum van die asetaat (skema 2, tabel 2), M⁺ 456, 10.0%, toon die verwagte fragmentasiepatroon met die basispiek by m/e 107 (CH₂C₆H₄OH). Die verkryging van laasgenoemde derivaat lewer bewys dat maesopsin as die tetrahidroksiverbinding in die natuur voorkom.

Opmerklik vanaf tweedimensionele papierchromatogramme is die hoë R_F -waarde (0.58) van maesopsin (2% asynsuurop= lossing, v/v) in vergelyking met dié van die isomeriese di= hidroflavonol, (⁺)-aromadendrin (0.30). Die hoër mobiliteit van eersgenoemde word toegeskryf aan die kwasi-<u>aksiale</u> oriën= tasie van beide die 2-hidroksi- en -bensielfunksie wat as ge= volg van 'n maksimum afwyking van die planêre rangskikking affiniteit vir sellulose verminder³⁶.

3.4 (+)-7-Broom-2,4,4',6-tetra-0-metielmaesopsin (119d)

Die 7-broomderivaat is verkry deur selektiewe brominering van die tetra-<u>O</u>-metieleter met piridiniumhidrobromiedperbro= mied¹⁸⁰. Die posisie van brominering stem ooreen met resultate verkry tydens die karboksilering van (+)-katesjien³⁶ en bro= minering van (+)-taksifolin^{*} (beide C₈-posisie).

Alhoewel na aanleiding van KMR-spektrometrie die elek= trondigtheid by C_5 (τ 4.07) oënskynlik effens hoër as die van C_7 (τ 3.90) is (algemene skermende effekte uitgesluit) en eersgenoemde moontlik tot geringe mate 'n sterker nukleo= fiele sentrum is, vind die elektrofiele substitusie egter op C_7 plaas (bewys deur benseengeïnduseerde metoksiverskuiwings) omdat C_7 steries meer toeganklik is vir substitusie deur die relatiewe groot broomatoom.

*Persoonlike mededeling, Mnr. H.K.L. Hundt, Departement Far= makologie, Universitas Hospitaal, Bloemfontein. KMR-data (plaat 4, tabel A) toon die 5-proton as 'n singu= let terwyl die 4- en 6-metoksigroepe na verwagting by laer veld resoneer as in die geval van die tetra-<u>O</u>-metielderivaat, moontlik weens die elektrononttrekkende effek van die broom= substituent.

Bevestiging vir substitusie in die 7-posisie is verkry deurdat al die aromatiese metoksigroepe na hoër veld, rela= tief tot dié van die tetra-<u>O</u>-metielderivaat in <u>ca</u>. 80% C₆D₆-CDCl₃, v/v, (KMR plaat 5, tabel A) verskuif. Die aansienlike chemiese verskuiwing ($\Delta \tau$ +0.58) van die 5-proton, in vergely= king met dié van die tetra-<u>O</u>-metielderivaat, na hoër veld word verklaar deur die elektronegatiwiteit van die broomatoom wat 'n dienooreenkomstige verhoogde assosiasie met die toege= voegde C₆D₆ veroorsaak.

Die MS-fragmentasie (skema 3, tabel 3) bevestig monosub= stitusie in die A-ring en toon M⁺ 424, 422, 7.7% weens die twee isotope van broom. Die basispiek (m/e 121, $CH_2C_6H_4OMe$) word vanaf die moederioon deur die kenmerkende afsplyting van die <u>p</u>-metoksibensielradikaal verkry met lewering van die Aen heterosikliese ringgedeelte (m/e 301; 303, 42.1%). Die RDA-tipe splyting kenmerkend van die fragmentasiepatroon van beide 7-metiel- en tetra-0-metielmaesopsin is afwesig.

3.5 <u>7-Metielmaesopsin {(+)-2-(4-hidroksibensiel)-2,4,6-tri=</u> hidroksi-7-metielbenso[b] furan-3(2H)-oon}

7-Metielmaesopsin verteenwoordig 'n nuwe en sesde lid in die reeks natuurlike 2-bensiel-2-hidroksibenso[b] furan-3(2H)-one en die eerste wat 'n substituent anders as 'n hidrok= sie of metoksie bevat.

Die 7-metielderivaat is na metilering as die tetra-<u>0</u>-

metieleter (119e) met behulp van fisiese metodes geïden= tifiseer.

Die karbonielgroep word bevestig deur IR-absorpsie by 1710 sm⁻¹ (plaat 91) terwyl die KMR-spektrum (plaat 6, tabel A) die 5-proton as 'n singulet by τ 4.07 toon. Sub= stitusie in die 7-posisie is bevestig deur benseengeïn= duseerde verskuiwings (plaat 7, tabel A). Hierdie bevinding is van die uiterste belang aangesien dit toeseggings aan die 5- en 7-protone van tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin en sy derivate moontlik maak. Die 7-metielprotone resoneer by τ 7.97 terwyl die chemiese verskuiwing van die B-ring protone, die <u>O</u>-metiel- en die metileenprotone korrelleer met dié van tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (vergelyk plate 2 en 6, tabel A).

Die fragmentasie (skema 4, tabel 4) is analoog aan die van tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (skema 1, tabel 1). 'n Op= vallende verskil egter is dat klem op die RDA-tipe sply= ting toeneem en teen dubbel die intensiteit vertoon.

Daar die aantal hidroksifunksies weens gebrek aan materiaal nie deur asetilering vasgestel kon word nie, is aangeneem dat die natuurproduk in die vry hidroksivorm voorkom aangesien die R_F -waardes van beide maesopsin en 7-metielmaesopsin in waterversadigde butan-2-ol en 2% asynsuuroplossing (v/v) ooreenstem.

3.6 (+)-4,4',6-Tri-0-metielmaesopsin (119f) { (+)-2-(4metoksibensiel)-2-hidroksi-4,6-dimetoksibenso[b] furan-3(2H)-oon} en 4',6-di-0-metielmaesopsin (119g) { (+)-2-(4-metoksibensiel)-2,4-dihidroksi-6-metoksibenso[b] furan-3(2H)-oon}

Maesopsin (119a) is volledig met beide dimetielsul=

faat en diasometaan gemetileer. Laasgenoemde metode het by= komstig die 2-hidroksi- (119f)^{172,181,182} en 2,4-dihidroksi= derivate (119g) as gedeeltelik gemetileerde produkte gelewer.

Hierdie verbindings is as hidroksiverbindings (119f en 119g) met behulp van KMR (plate 8 en 9 onderskeidelik, tabel A) en massaspektrometrie (skemas 5 en 6, tabelle 5 en 6 respek= tiewelik), sowel as hul <u>O</u>-asetielderivate (119h en 119i) deur middel van KMR (plate 10 en 11 onderskeidelik, tabel A) en massaspektrometrie (skemas 7 en 8, tabelle 7 en 8 respek= tiewelik) gekarakteriseer. Die massaspektrum van <u>119g</u> beves= tig monometilering van beide A- en B-ringe terwyl die KMRspektra van beide <u>119f</u> en <u>119g</u> dui op die afwesigheid van die kenmerkende alifatiese metoksigroep.

Opmerklik van die KMR-spektra (plate 10 en 11) van die <u>O</u>-asetielderivate (119h en 119i onderskeidelik) is dat die metileensein as 'n doeblet van doeblette resoneer, soortgelyk aan die van tetra-<u>O</u>-asetielmaesopsin, weens sy posisie langs 'n chirale sentrum¹⁷⁴.

3.7 <u>Birch Reduksie van Tetra-O-Metielmaesopsin: (+)-2-(4-</u> metoksibensiel)-2-hidroksi-4,6-dimetoksibenso[b] furan-3(2H)oon (119f) en (+)-2-(4-metoksibensiel)-4,6-dimetoksibenso[b]furan-3(2H)-oon (119j)

Hoewel slegs <u>119j</u> deur Guise <u>et al.</u>¹⁷³ tydens die Birch¹⁸³ reduksie (natrium in vloeibare ammoniak) van tetra-<u>O</u>-metiel= maesopsin (119b) verkry is, is 'n bykomstige produk (119f) (KMR-spektrum identies met die onder par. 3.6) tydens hier= die ondersoek onder soortgelyke toestande¹⁷³ verkry.

Meganisties kan die reaksie verloop waarskynlik as

volg voorgestel word:

×Υ,



Die KMR-spektrum van <u>119j</u> (plaat 12, tabel A) toon die 2-proton as 'n doeblet van doeblette (τ 5.30) terwyl die metileenprotone as 'n oktet resoneer: H_{ekw} 6.68 (dd, 1H, $|J_{gem}|=15.0$; $J_{vic}=4.2$; H_{aks} 7.12 (dd, 1H, $|J_{gem}|=15.0$; $J_{vic}=8.0$). Die verkryging van 'n oktet en 'n kwartet dui verder daarop dat die twee metileenprotone nie chemies ekwivalent is nie aangesien, indien chemies ekwivalent, 'n triplet en doeblet te wagte sou wees as 'n A₂X-sisteem. Die afwesigheid van die karakteristieke alifatiese metok= sigroep, soos in die geval van tetra-<u>0</u>-metielmaesopsin, lewer verdere struktuurbewys.

Soos in die geval van tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin, toon die MS-fragmentasiepatroon (skema 9, tabel 9) 'n RDA-tipe splyting met ongeveer dubbele intensiteit.

Tiperend van 'n karbonielgroep in 'n 5-ledige ring= sisteem, toon die IR-spektrum absorpsie by 1695 sm⁻¹ (plaat 92).

3.8 $(\frac{+}{-})$ -3-Hidroksi- (120a) en $(\frac{+}{-})$ -3-asetoksi-2-(4-metok= sibensiel)-2,4,6-trimetoksidihidrobenso[b] furan (120b).

Die alkohol (120a) is verkry deur reduksie van tetra-O-metielmaesopsin (119b) met LiAlH₄¹⁸⁴. Sover bekend, is dit die eerste reduksie van 'n 2-bensiel-2-hidroksiben= so[b] furan-3(2H)-con op dié wyse.



120

a: R=H b: R=Ac

Die verwagte struktuur word bevestig deur die KMRspektrum (plaat 13, tabel B) wat die 3-proton as 'n singu= let (τ 4.82), die 3-hidroksifunksie (<u>ca</u>. τ 7.03, bevestig deur monoasetilering, sien onder), die 2-metoksigroep (τ 6.43) en die metileenfunksie (τ 6.84) aandui. Laasge= noemde verskyn as 'n breë singulet ten spyte van die aan= liggende chiraalsentrum. Die 2-metoksigroep resoneer by laer veld (τ 6.43) as by tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (τ 6.70) moontlik weens verwydering van die karboniel= groep.

Opvallend van die fragmentasiepatroon (skema 10, tabel 10) is 'n RDA-tipe splyting met ongeveer dieselfde intensi= teit vir die B-ringgedeelte as by tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin, asook die verlies van metanol direk vanaf die moederioon.

Die monoasetaat (120b) is berei deur asetilering van die alkohol (120a). Die KMR-spektrum (plaat 14, tabel B) toon nou die metileenfunksie as 'n doeblet van doeblette (J=14.4) as gevolg van die naasliggende chiraalsentrum (C_2) en die 3-proton by die verwagte laer veld (τ 3.80); 'n chemiese verskuiwing van $\Delta \tau$ -1.02 ten opsigte van dié van die alkohol.

MS (skema 11, tabel 11) bevestig die aanvanklike teen= woordigheid van een hidroksigroep deur die toevoeging van 42 massaeenhede na asetilering terwyl 'n RDA-tipe splyting vanaf die moederioon plaasvind, met die B-ringgedeelte se intensiteit van dieselfde orde as by 7-metiel-tetra-<u>O</u>-me= tielmaesopsin.

Aangesien die struktuur van die biflavonoïed, zeyherin (sien par. 3.24), uit twee maesopsineenhede bestaan, is beide tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin en hepta-<u>O</u>-metielzeyherin aan UV-be= stralings onderwerp.

Die verloop van fotolise van 2-bensielbenso[b] furan-3(2H)-one word veral beïnvloed deur twee faktore^{**X**} naamlik die verskil in substitusiepatrone en die aard van die C₂substituent (hidroksi- of metoksigroep).

Fotolise van maesopsintetrametieleter (119b) lewer twee verbindings wat met behulp van KMR en MS as 'n pentametoksi-1,3-difenielpropiofenoon $(122)^{35}$ en 'n 2'-hidroksi-<u>cis</u>-chal= koon $(123)^{35}$ gekarakteriseer is.

Die KMR-spektrum (plaat 15, tabel C) van <u>122</u> toon be= newens die tipiese bensenoïedpatroon, drie aromatiese-(τ 6.07, 6.18 en 6.23) en twee alifatiese metoksigroepe (τ 6.68) sowel as 'n tweeprotonsingulet (τ 6.57), 'n meti= leenfunksie, en 'n waterstofgebonde hidroksiproton (τ -1.13). Teenwoordigheid van 'n karbonielgroep word verder bevestig deur 'n IR-strekkingsvibrasie by 1625 sm⁻¹ (plaat 93). Hier= die gegewens bevestig die 1,3-difenielpropiofenoonstruk= tuur (122).

Die MS-fragmentasiepatroon (skema 12, tabel 12) onder= steun die struktuur deur die gemaklike splyting van die C_1-C_2 - en C_2-C_3 -bindings terwyl metanol verlies vanaf die

*Persoonlike mededeling, Dr. T.G. Fourie, Dept. Chemie, U.O.V.S., Bloemfontein.

moederioon (M^+ is bepaal deur velddesorpsie tegniek) die ooreenstemmende α -metoksichalkoonioon lewer waarvan die splyting verder parallel verloop met die fragmentasie van laasgenoemde verbinding (124b) (verwys par. 3.15).

Die pentametoksi-1,3-difenielpropiofenoon (122) ont= staan deur homolise van die heterosikliese 1,2-binding met vorming van 'n biradikaal (121) gevolg deur aanval van die oplosmiddel (metanol) na oksidasie van die bensielradikaal= eenheid. Verlies van 'n waterstofradikaal vanaf <u>121</u> lewer 2'-hidroksi- α ,4,4',6-tetrametoksi-<u>cis</u>-chalkoon (123). Van= weë die hoë energie van bestraling is die vorming van die termodinamies minder stabiele <u>cis</u>-chalkoon te wagte.

Die meganisme kan as volg voorgestel word:



3.10 <u>α,2',4,4',6'-Pentahidroksi-trans-chalkoon (124a)</u>, derivate en omskakelingsprodukte

Aanvanklike bewys vir die natuurlike voorkoms van die eerste α -hidroksichalkoon is eers onlangs verkry deur die isolering en sintese van $\alpha, 2, 3, 4, 4'$ -pentahidroksi-<u>trans</u>chalkoon (as 2'-hidroksi-tetra-<u>O</u>-metielderivaat, na meti= lering met diasometaan) uit die kernhout van <u>Trachylobium</u> <u>verrucosum (Leguminosae)</u>²⁶. Dieselfde chalkoon is later deur Malan en Roux²⁸ uit die kernhout van <u>Peltogyne pubes</u>= <u>cens</u> en <u>P. venosa</u> geïsoleer en gekarakteriseer.

Aanduidings van 'n wyer natuurlike verspreiding van hierdie biogenetiese belangrike klas verbindings (verwys na hoofstuk oor biosintese) is verkry deur die eerste karak= terisering van beide <u>cis</u>- en <u>trans</u>-isomere van α ,2',4,4',6'pentahidroksichalkoonderivate uit die kernhout van rooi ivoor³³.

3.11 α , 2', 4, 4', 6'-Pentametoksi-trans-chalkoon (124b)³³

Die α -hidroksi-<u>trans</u>-chalkoon (124a) is as die penta= metieleter (124b), die pentasetaat (124c), die 2'-hidrok= sitetrametieleter^{35,172,182} (124d) en die 2'-asetoksitetra= metieleter (124e) met behulp van fisiese metodes geïdenti= fiseer. Die struktuur is deur sintese en omskakeling van die 2'-hidroksi-tetrametoksichalkoon (124d) na ([±])-<u>O</u>-tetra= metiel-2,3-<u>cis</u>- en 2,3-<u>trans</u>-aromadendrin bewys (verwys par. 3.13).



124

a: $R=R^{1}=H$ b: $R=R^{1}=Me$ c: $R=R^{1}=Ac$ d: R=Me; $R^{1}=H$ e: R=Me; $R^{1}=Ac$

Die KMR-spektrum (plaat 16, tabel D) van die pentametok= sie-<u>O</u>-metiel-<u>trans</u>-chalkoon (124b)³³ toon die β -proton by lae veld (τ 3.44). Die karbonielgroep is bevestig deur 'n IR-strek= kingsvibrasie by 1660 sm⁻¹ (plaat 94). Die 3'- en 5'-protone is ekwivalent en resoneer as 'n singulet by τ 3.82 terwyl 'n AA'BB'-sisteem (J=8.5 Hz) die 2-, 3-, 5- en 6-protone ver= teenwoordig. Die integrale kurwe dui op vyf aromatiese metok= sigroepe (τ 6.15 - 6.27). Die KMR-spektrum in C₆D₆ (plaat 17, tabel D) van <u>124b</u> toon dat een van die metoksigroepe (τ 6.02), moontlik die α -metoksigroep, nie na relatief hoër veld ver= skuif nie.

MS-fragmentasie (skema 13, tabel 13) toon M^+ m/e 358, 51.1% en, soos in die geval van die derivate <u>124c-e</u>, fragmen= tasie hoofsaaklik deur verlies van funksionele groepe voor en na α -splyting tot die karboniel.

'n Opvallende kenmerk, blykbaar tipies van hierdie klas verbindings³⁶, is die prominente metoksi- en minder prominen= te metielradikaal verlies vanaf die moederioon. Laasgenoemde lewer 'n α -diketoontipe struktuur wat by verdere splyting hierdie verlies vanaf die α -metoksigroep bevestig. Soort= gelyke verliese vind nie by "konvensionele" chalkone plaas nie (verwys par. 3.18).

Gesien in die lig van steriese opeenhoping van sub= stituente (modelle) en die laer termodinamiese stabiliteit van die <u>cis</u>-vorm, is aanvaar dat die chalkoon in die <u>trans</u>vorm bestaan³⁶. Hierdie aanname is tydens fotolitiese ek= sperimente bevestig (verwys par. 3.15).

3.12 α,2',4,4',6'-Pentasetoksi-trans-chalkoon (124c)

Die verkryging van die pentasetoksiderivaat lewer bewys dat die α -hidroksi-<u>trans</u>-chalkoon in die natuur as enol vorm vyf hidroksifunksies bevat.

KMR-gegewens (plaat 18, tabel D) toon die verwagte ont= skerming van al die aromatiese protone in vergelyking met dié van die penta-<u>O</u>-metieleter. Die 3'- en 5'-protone resoneer as twee <u>meta</u>-gekoppelde doeblette (τ 2.98 en 2.95 onderskeidelik, J=2.0 Hz) en oorvleuel die β -proton (τ 2.95). Die spektrum in C₆D₆ (plaat 19, tabel D) is beter gedefinieer en toon die β -proton by τ 2.78 (oorvleuel met C₆H₆) terwyl die chemies ekwivalente 3'- en 5'-protone as 'n singulet resoneer (τ 2.95). Beide spektra is aanduidend van vyf asetoksifunksies.

Die MS-fragmentasiepatroon (skema 14, tabel 14) toon na vier aanvanklike keteenverliese (met die redelike aanname, volgens die fragmentasie, dat die α -asetoksigroep behoue bly) die verwagte α -splyting.

3.13 <u>Die sintese van 2'-hidroksi- α , 4, 4', 6'-tetrametoksi-</u> trans-chalkoon (124d) en omskakeling na (+)-3, 4', 5, 7-tetra-0-metiel-2, 3-cis- (125) en 2, 3-trans-aromadendrin (126)

Die sintese van die 2[']-hidroksi-<u>trans</u>-chalkoon (124d)^{25,44}, en die omskakeling na die isomeriese dihidroflavonolderivate (125 en 126) dien as wedersydse struktuurbevestiging.

2',4',6'-Trihidroksi-2-metoksiasetofenoon¹⁸⁵ (<u>127</u>, KMR plaat 20) is deur 'n Hoesch sintese¹⁸⁶ met floroglusinol en metoksiasetonitriel berei. 2'-Hidroksi-2,4',6'-trimetoksi= asetofenoon¹⁸⁷ (<u>128</u>, KMR plaat 21), met 2,2',4',6'-tetra= metoksiasetofenoon¹⁸⁷ (<u>129</u>, KMR plaat 22) as byproduk, is verkry deur die selektiewe metilering van <u>127</u> met diasome= taan in droë eter. Kondensasie van <u>128</u> met anysaldehied (130) in alkaliese medium^{25,31}, lewer die 2'-hidroksi-tetrametoksitrans-chalkoon (124d)^{35,172,182}.

Die KMR-gegewens van die tetrametieleter (plaat 23, tabel D) toon vier afsonderlike metoksigroepe (τ 6.17 – 6.33), die β -proton by τ 3.88 terwyl die 3'- en 5'-protone by τ 3.85 en 3.98 onderskeidelik resoneer. Weens chelaat= vorming met die karbonielgroep verskyn die 2'-hidroksigroep as 'n singulet by lae veld (τ -1.15).

Die MS-brekingspatroon (skema 15, tabel 15) onderskryf die struktuur deur die prominente verlies van beide metoksien metielradikale direk vanaf die moederioon, sowel as sply= ting tussen die karboniel- en α -koolstowwe.

Metilering van die sintetiese 2[']-hidroksi-<u>trans</u>-chal= koon (124d) met dimetielsulfaat lewer die pentametoksi-<u>trans</u>chalkoon³³, identies ten opsigte van spt, KMR, MS, IR en DLC aan dié van die natuurproduk onder paragraaf 3.11 beskryf.

Asetilering van <u>124d</u> lewer die 2'-asetoksi- α , 4, 4', 6'-
tetrametoksi-<u>trans</u>-chalkoon (124e). Die KMR-pektrum (plaat 24, tabel D) toon die 5'- en 3'-protone as <u>meta</u>-gekoppelde doeblette (τ 3.62 en 3.55 onderskeidelik, J=2.0 Hz) by die verwagte laer veld. Die toevoeging van slegs een asetoksi= groep (τ 7.85) bevestig die enkele hidroksigroep in die 2'hidroksi- α , 4, 4', 6'-tetrametoksi-trans-chalkoon.

MS (skema 16, tabel 16) bevestig monoasetilering met die toevoeging van 42 massa eenhede terwyl die fragmentasie= patroon feitlik parallel aan dié van die derivate <u>124b-d</u> ver= loop.

Ringsluiting van die 2'-hidroksi- α -metoksichalkoon (124d) in swak basiese medium ('n waterige oplossing van na= triumasetaat in etanol) volgens die metode van Tominaga^{30,31} lewer 'n mengsel van (±)-3,4',5,7-tetra-<u>0</u>-metiel-2,3-<u>cis</u>-(125)¹⁸⁸ en 2,3-<u>trans</u>-aromadendrin (126)¹⁸⁸ in die ver= houding 1:2^{27,32}.

Bogenoemde sintetiese $(\stackrel{+}{-})-3,4',5,7-tetra-\underline{0}-metiel-2,3-$ <u>trans</u>-aromadendrin stem ooreen met die gemetileerde natuur= produk (verwys na eksperimenteel), betreffende spt, gemengde spt, IR, KMR, MS en DLC.



÷.,



- H







<u>126</u>*







* Slegs een enantiomeer word aangedui.

 β -Siklisering verloop volgens 'n 1,4-Michael addisie¹⁸⁹ en lei by konvensionele chalkone tot die bekende chalkoon – flavanoonewewig¹⁵. In die geval van 2'-hidroksi- α ,3,4,4'tetrametoksi-<u>trans</u>-chalkoon (131) lewer swak basiese toe= stande (pH 8.4) die beste opbrengs en lei tot 'n mengsel (1:2) van tetra-<u>0</u>-metiel-2,3-<u>cis</u>- (132) en 2,3-<u>trans</u>-fustien (133)²⁷. Toepassing van die metode op 2'-hidroksi- α ,4,4',6'tetrametoksi-<u>trans</u>-chalkoon (124d) lewer, soos aangetoon, tetra-<u>0</u>-metiel-2,3-<u>cis</u>- (125) en 2,3-<u>trans</u>-aromadendrin (126) in die verhouding 1:2¹⁸⁸.

Bogenoemde twee bevindings is in teenstelling met dié van Clark-Lewis³² wat onder soortgelyke toestande slegs die 2,3-trans-derivaat kon verkry.

Die verhouding stem ooreen met beide die 1:2 <u>cis-trans</u>-"ewewig" deur Clark-Lewis³² bepaal tydens suurgekataliseerde epimerisasie van 3-<u>0</u>-metiel-2,3-<u>cis</u>-dihidroflavonole, en die verhouding waarin die fustiens uit die kernhout van <u>Trachy=</u> <u>lobium verrucosum</u> deur Ferreira <u>et al.</u>²⁷ geïsoleer is. Aan= sien die suurgekataliseerde "ewewig" onomkeerbaar is³², blyk dit dat die termodinamiese minder stabiele 2,3-<u>cis</u>-isomeer (tydens siklisering) gelyktydig met die 2,3-<u>trans</u>-vorm ont= staan. Die gemak waarmee hierdie reaksie verloop is van groot biogenetiese belang aangesien dit 'n chemiese analogie voor= sien vir die natuurlike oorsprong van 2,3-<u>cis</u>- en 2,3-<u>trans</u>dihidroflavonole en gevolglik van die reeks katesjiene en flavan-3,4-diole met ooreenstemmende konfigurasies.

Aangesien die siklisering ook onder "neutrale" toestande [EtOH/H₂O (1:1 v/v), pH 6.4, waarskynlik weens opgeloste koolsuurgas] plaasvind en glad nie onder alkaliese toestande (10% KOH) nie, is die doel van die natriumasetaat nie duide= lik nie. 'n Vergelyking¹⁸⁸ van die UV-spektra van die chalkoon onder bogenoemde kondisies, toon dat die 2'-hidroksigroep nie in NaOAc-oplossing ioniseer nie en aangesien die opbrengs van die dihidroflavonole onder neutrale toestande veel laer is, wil dit voorkom asof die NaOAc enersyds die ewewig na regs verskuif en andersyds as 'n buffer optree¹⁸⁸. Die omkeerbaar= heid van die omskakeling is bewys deur die 3-<u>O</u>-metieldihidro= flavonole onder soortgelyke toestande met NaOAc te behandel¹⁸⁸.

Die KMR-gegewens¹⁸⁸ van die 2,3-<u>cis</u>- (125, plaat 25, tabel E) en die 2,3-<u>trans</u>-tetra-<u>O</u>-metielaromadendrins (126, plaat 26, tabel E) ondersteun die basiese struktuur. Die rela= tiewe 2,3-<u>cis</u>- en 2,3-<u>trans</u>-konfigurasies volg vanuit 'n ver= gelyking van die koppelingskonstantes van die heterosikliese protone ($J_{2,3}$ =2.0 en 9.5 Hz) onderskeidelik) met die van sin= tetiese³² 3-<u>O</u>-metiel-2,3-<u>cis</u>- en 2,3-<u>trans</u>-dihidroflavonole ($J_{2,3}$ =1.8 - 2.5 en 9.4 - 10.4 Hz onderskeidelik).



134

Die verskil in koppelingskonstantes tussen die $(\stackrel{+}{-})$ tetra-<u>O</u>-metiel-2,3-<u>trans</u>-derivaat (126; J_{2,3}= 9.5 Hz) en $(\stackrel{+}{-})$ -4',5,7-tri-<u>O</u>-metiel-2,3-<u>trans</u>-aromadendrin (134; J_{2,3}=12.0 Hz, plaat 27, tabel E), verkry deur die gedeelte= like metilering van natuurlike 2,3-<u>trans</u>-aromadendrin, is opmerklik en kan moontlik toegeskryf word³² aan 'n toename

in die dihedriese hoek tussen die 2- en 3-protone as ge= volg van 'n konformasionele verandering deur die intramole= kulêre waterstofbinding (C₃-OH met C₄-CO) by dié 3-hidrok= siederivaat (134)^{179,190}.

Die chemiese verskuiwings van die alifatiese $C_3-\underline{0}$ metielprotone, relatief tot die van die aromatiese metoksi= groepe by die 2,3-<u>cis</u>- en 2,3-<u>trans</u>-derivate (τ 6.62 en 6.52 onderskeidelik) korreleer met dié (τ 6.52 - 6.68 en 6.54 -6.58 respektiewelik) van ooreenstemmende $C_3-\underline{0}$ -metielfunksies van sintetiese 2,3-<u>cis</u>- en 2,3-<u>trans</u>-dihidroflavonole³².

Die MS-verbrokkelingspatrone (skema 17, tabel 17) van die tetra-<u>O</u>-metiel-2,3-<u>cis</u>- en 2,3-<u>trans</u>-aromadendrins (125 en 126) sowel as dié van 3-hidroksi-tri-<u>O</u>-metiel-2,3-<u>trans</u>-aromadendrin¹⁹¹ (skema 18, tabel 18) rugsteun die struk= ture deur die verwagte RDA-splytings van die heterosikliese ringe. In die geval van die 3-<u>O</u>-metieleters, waar die frag= mentasie en fragmentintensiteite feitlik parallel verloop, verteenwoordig die B-ringfragment die basispiek terwyl dié piek in die geval van die 3-hidroksiderivaat, na waterstof oordrag van die B- na die A-ringfragment, ontstaan.

Die karbonielfunksie word by beide die <u>cis</u>- en <u>trans</u>tetra-<u>O</u>-metielisomere deur 'n IR-strekkingsvibrasie by 1685 sm⁻¹ bevestig. In die geval van die 3-hidroksiderivaat verskyn die vibrasie by 1678 sm⁻¹ (plate 95 en 96 vir boge= noemde <u>trans</u>-vorms onderskeidelik).

3.14 (-)-4',5,7-Tri-0-metiel-2,3-trans-aromadendrin, 134 (3-hidroksi-4',5,7-trimetoksiflavanoon)¹⁹¹

Die tri-<u>O</u>-metiel-2,3-<u>trans</u>-derivaat (134) is tesame met tetra-<u>O</u>-metiel-2,3-<u>trans</u>-aromadenrin, na metilering met di=

metielsulfaat, in klein hoeveelhede (<u>ca</u>. 0.05% van die totale ekstrak) verkry. KMR-, MS- en IR-gegewens dui op struktuur <u>134</u> en is reeds (verwys par. 3.13) in 'n verge= lykende studie met die 2,3-<u>cis</u>- en 2,3-<u>trans</u>-aromadendrin= tetrametieleters bespreek.

Aangesien die 3-hidroksiderivaat (134) verkry is, kan met redelike sekerheid aanvaar word, volgens mobiliteit op sellulose, R_F 0.36 in 2% asynsuuroplossing (v/v), dat aro= madendrin in die kernhout van rooi ivoor as die tetrahidrok= siverbinding voorkom. Weens gebrek aan materiaal kon die aan= tal vry hidroksifunksies egter nie chemies deur asetilering bepaal word nie.

3.15 α , 2', 4, 4', 6'-Pentahidroksi-cis-chalkoon (135a)³³

Tesame met die α -hidroksi-<u>trans</u>-chalkoon (124a) is 'n verbinding verkry wat, na metilering met dimetielsulfaat, met behulp van fisiese metodes en fotochemiese isomerisasie as die <u>cis</u>-pentametoksi-isomeer gekarakteriseer is. UVbestralings van die sintetiese <u>trans</u>-isomeer (124b) lewer die ooreenstemmende <u>cis</u>-isomeer (135b), identies (KMR, MS, IR, DLC, spt en gemengde spt) aan die natuurproduk.

Die lig geïnduseerde <u>trans</u> \rightarrow <u>cis</u>-isomerisasie beves= tig die twee vorms se stereochemie¹⁹² terwyl die ruimte= like oriëntasie van die twee isomere moontlik soos in <u>124</u> en <u>135</u> voorgestel word¹⁹³.



<u>135</u>

a: $R=R^{1}=H$ b: $R=R^{1}=Me$ c: R=Me; $R^{1}=H$

Die MS-fragmentasiepatroon van die <u>cis</u>-isomeer (135b, skema 13, tabel 13) verloop parallel aan dié van die <u>trans</u>vorm.

KMR-vergelyking van die pentametoksi-<u>cis</u>-chalkoon (plaat 28, tabel D) met dié van die <u>trans</u>-chalkoon (plaat 16, tabel D) toon 'n algemene skerming van die bensenoïed protone by eersgenoemde, moontlik as gevolg van steriese opeenhoping van die twee aromatiese kerne, aanduidend dat <u>135b</u> die <u>cis</u>isomeer verteenwoordig³⁶. Die chemies ekwivalente 3'- en 5'protone verskyn as 'n singulet (τ 4.05) terwyl die β -proton by τ 3.93 resoneer in vergelyking met τ 3.82 en 3.44 onder= skeidelik vir die <u>trans</u>-isomeer. Die KMR-spektrum van <u>135b</u> in C₆D₆ (plaat 29, tabel D) toon, in teenstelling met die <u>trans</u>-isomeer (plaat 17) dat alle metoksifunksies na rela= tief hoër veld verskuif.

UV-data vir die <u>cis</u>-vorm toon $\lambda \underset{maks}{CHC1}$ 300 (skouer~340); 243 (log & 3.95 en 4.09) en vir die <u>trans</u>-vorm $\lambda \underset{maks}{CHC1}$ 327.5; 242 nm (log & 4.31 en 4.10). Beide isomere toon karboniel= absorpsie by 1660 sm⁻¹ (plaat 94 vir die <u>trans</u>-isomeer).

3.16 <u>2'-Hidroksi- α , 4, 4', 6'-tetrametoksi-cis-chalkoon (135c)</u>³⁵

Fotolise van sowel 2'-hidroksitetrametoksi-<u>trans</u>-chal= koon (124d) as tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (<u>119b</u>, verwys par. 3.9) lewer die <u>cis</u>-chalkoon (135c), die KMR-spektrum waarvan (plaat 30, tabel D) weereens 'n algemene skerming van die bensenoïed protone ten opsigte van dié van die <u>trans</u>-isomeer (plaat 23, tabel D) toon, aanduidend dat <u>135c</u> die <u>cis</u>-vorm verteenwoordig³⁶. Die hidroksiproton resoneer as 'n singulet by τ -1.30 teenoor -1.15 vir die trans-isomeer.

Die fragmentasiepatroon (skema 15, tabel 15) toon 'n

metiel- en metoksiradikaalverlies en verloop parallel aan dié van die trans-isomeer.

Dit wil voorkom asof 'n enoon plus 'n enoleterstruktuur, soos verteenwoordig in aurone en α -hidroksichalkone nodig is vir fotolitiese <u>trans</u> \rightarrow <u>cis</u> isomerisasie aangesien "konven= sionele" chalkone, slegs verteenwoordigend van 'n enooneenheid, geen omskakeling ondergaan nie^{*}.

In teenstelling met chalkone sonder 'n α -hidroksi= groep^{34,194}, besit α -hidroksichalkone^{26,28,33} 'n besondere hoë R_F-waarde op sellulose in 2% asynsuuroplossing (0.58 teenoor 0.00). Aangesien die enoliese vorm 'n relatief planêre rangskikking besit en dus 'n verwagte lae R_F-waarde, dui die hoë mobiliteit op die bestaan van 'n keto-enol ewewig^{29,33}. Aangesien die ewewig dinamies is, verseker dit mobiliteit vir beide die trans- en <u>cis</u>-vorms:



*Persoonlike mededeling, Prof. D.G. Roux, Departement Chemie, U.O.V.S., Bloemfontein. Die <u>trans</u>- (124b-e) en <u>cis</u>-derivate (135b en c) bestaan in die gekonjugeerde enoliese vorm en besit 'n intense geel tot oranje kleur sodat bogenoemde aanname bevestig word deur die waarneming dat die chalkoon tydens papierchromatografie as 'n feitlik kleurlose band migreer.

3.17 <u>Die sintese van 2-(α -asetoksi-4-metoksibensiel)-2,4,6-</u> trimetoksi- (137)¹⁸⁸ en 2-(4-metoksibenoïel)-2-asetoksi-4,6dimetoksibenso[b] furan-3(2H)-oon (139)¹⁸⁸ via loodtetrase= taat oksidasie van 2'-hidroksi- α ,4,4',6'-tetrametoksi-transchalkoon (124d)

Alhoewel dit bekend is dat $Pb(OAc)_4$ oksidasie van "kon= vensionele" chalkone <u>cis</u>- en <u>trans</u>-aurone lewer²³, (verwys Hoofstuk II, par. 2.3), is die gedrag van 2[']-hidroksi- α metoksichalkone teenoor dié reagens nog nie ondersoek nie. Loodtetrasetaat kan onder sekere toestande ontbind om ase= toksiradikale te lewer, alhoewel die reaksie volgens 'n ioniese meganisme meer algemeen is¹⁹⁵.

Die oksidasie van 2'-hidroksi- α ,4,4',6'-tetrametoksi-<u>trans</u>-chalkoon (124d) met bogenoemde reagens verloop waar= skynlik volgens 'n vry radikaal meganisme met vorming van <u>136</u> wat deur reaksie met 'n asetoksiradikaal aanleiding gee tot <u>137</u>. Laasgenoemde word waarskynlik na <u>138</u> gehidroliseer wat dan deur oksidasie en asetilering (of omgekeerd) <u>139</u> lewer. Die hoë opbrengs van <u>137</u> (<u>ca</u>. 85%) is opvallend.



<u>137</u>





<u>139</u>

In beide gevalle is die strukture herlei deur van KMR-, MS- en IR-gegewens gebruik te maak.

Die KMR-spektrum (plaat 31, tabel F) van die α -asetok= sibensielomskakelingsproduk (137) toon 'n eenprotonsingulet $(\tau 3.97)$, twee <u>meta</u>-gekoppelde doeblette $(\tau 3.72 \text{ en } 3.92)$, asook 'n AA 'BB'-sisteem ($\tau 2.50 \text{ en } 3.10$) in die aromatiese gebied, aanduidend van die α -, A- en B-ring protone. Die teenwoordigheid van drie aromatiese metoksigroepe, een alifatiese metoksi- ($\tau 6.77$) en een alifatiese asetoksigroep ($\tau 8.15$) dui op struktuur 137.

Die MS-fragmentasiepatroon (skema 19, tabel 19) beves= tig die posisie van die metoksi- en asetoksigroepe deur splyting van die C_2 - en α -bensielkoolstofbinding (direk vanaf die moederioon) met lewering van fragmente m/e 223, 25.6% en 179, 10.0% wat die A- en heterosikliese - en Bringgedeeltes verteenwoordig.

Die 5-lidring- en asetaatkarbonielfunksies word in die IR-spektrum by 1715 en 1760 sm⁻¹ onderskeidelik aange= dui (plaat 97).

Die KMR-spektrum (plaat 32, tabel F) van die 2-asetok= siderivaat (139) toon 'n asetoksigroep by abnormale lae veld (τ 7.73). Hierdie lae waarde vir 'n alifatiese asetoksigroep kan verklaar word deur die anisotropie van die α -karboniel= groep deurdat die asetoksiprotone buite die konus lê en so= doende ontskerm word.

Die IR-spektrum (plaat 98) van <u>139</u> toon strekkingsvi= brasies by 1792, 1745 en 1700 sm⁻¹. In samehang met die KMR- en MS-spektra kan hierdie vibrasies toegesê word aan bensoïel-, asetoksi- en 5-ledige ring karbonielstrekkings= vibrasies onderskeidelik.

Die MS-verbrokkelingspatroon (skema 20, tabel 20) toon, in teenstelling met die α -asetoksiderivaat (137), 'n besondere prominente RDA-tipe splyting met lewering van die brokstukke m/e 180, 10.0% en 206, 23.1% wat die twee molekuul "helftes" aandui. Finale bevestiging van 'n bensoïel= groep word gelewer deur 'n brokstuk $\overset{+}{O} \equiv CC_6H_4OMe$, m/e 135, 50.7%, verkry deur splyting van die C₂- α -koolstofbinding van die moederioon.

3.18 <u>2',4,4',6'-Tetrahidroksi-trans-chalkoon¹² (140a) en</u> omskakelingsreaksies

Die tetrahidroksi-<u>trans</u>-chalkoon (140a) is geïsoleer as trimetieleter¹⁹⁶ (140b) en na metilering met dimetiel= sulfaat met behulp van fisiese metodes gekarakteriseer. Die chalkoon verteenwoordig <u>ca</u>. 0.04% van die metanolekstrak. Weens gebrek aan materiaal kon nie deur asetilering vasge= stel word of die chalkoon natuurlik as die tetrahidroksi= derivaat voorkom nie. Struktuurbevestiging is verkry deur sintese en oksidatiewe omskakeling na tri-<u>O</u>-metiel-<u>trans</u>auroon⁵³ (144) en 4',5,7-tri-<u>O</u>-metiel-isoflavoon¹⁹⁷ (145).



 $\frac{140}{a: R=R^{1}=H}$ b: R=Me; R¹=H

3.19 <u>Die sintese van 2'-hidroksi-4,4',6'-trimetoksi-</u>transchalkoon (140b)

Selektiewe metilering van 2,4,6-trihidroksiasetofenoon (141) met diasometaan lewer die verlangde 4',6'-dimetoksi= derivaat¹⁹⁸ (142; KMR plaat 33) met die 2',6'-dihidroksi= derivaat¹⁹⁹ (143; KMR plaat 34) as byproduk. Kondensasie van <u>142</u> met 4-metoksibensaldehied in etanoliese KOH lewer die 2'-hidroksi-4,4',6'-trimetoksi-<u>trans</u>-chalkoon¹⁹⁶ (140b).

Die KMR-spektrum (plaat 35, tabel G) toon 'n AA BB sisteem (τ 2.44 en 3.08) en twee <u>meta</u>-gekoppelde doeblette (τ 3.88 en 4.02), wat die substitusiepatroon van die twee aromatiese ringe aandui, asook 'n waterstofgebonde hidroksi= proton (τ -1.44), 'n tweeprotonsingulet (τ 2.18) en drie aromatiese metoksigroepe. Hierdie gegewens dui op struktuur <u>140b</u> vir die tri-<u>0</u>-metielchalkoon. Die tweeprotonsingulet (toegeken aan die α - en β -protone) se lae τ -waarde is ver= klaarbaar deur sterk ontskerming ondervind as gevolg van konjugasie met die karbonielgroep. Laasgenoemde word in die IR-spektrum by 1628 sm⁻¹ aangedui (plaat 99).

Diagnostiese MS-fragmentasies (skema 21, tabel 21) sluit onder andere splyting van die C-C-binding tussen die β -kool= stof en die B-ring, α -splyting tot die karboniel, asook splyting tussen die CO-koolstof en die A-ring in. Die brekings= patroon is in goeie ooreenstemming met dié van 2'-hidroksi-3,4,4'-trimetoksi-trans-chalkoon²⁰⁰.

Die fisiese gegewens is in ooreenstemming met die van die natuurproduk (verwys eksperimenteel) betreffende KMR, MS, IR, spt en gemengde spt.



3.20 <u>Omskakeling van 2'-hidroksi-4,4',6'-trimetoksi-</u>trans<u>-</u> chalkoon (140b) na 4,4',6-trimetoksi-trans<u>-auroon (144)</u> via <u>loodtetrasetaat</u> oksidasie

Die <u>trans</u>-auroon⁵³ (144) is verkry na behandeling van die "konvensionele" <u>trans</u>-chalkoon (140b) met $Pb(OAc)_4$ in asynsuur. Dit is bekend²³ dat 2'-hidroksi-<u>trans</u>-chalkone beide <u>cis</u>- en <u>trans</u>-aurone met dié oksideermiddel lewer (verwys Hoofstuk II, par. 2.3). Die reaksie verloop waarskynlik soos aangedui vol= gens 'n vry radikaal meganisme (verwys par. 3.17), hoewel ander roetes moontlik is.



144

Die KMR-spektrum (plaat 36, tabel H) van die tri-<u>O</u>metielauroon (144) toon die afwesigheid van 'n waterstofgebon= de hidroksielproton en 'n eenprotonsingulet by heelwat hoër veld (τ 3.27) as die vinielprotone van die chalkoon (140b). Hierdie absorpsiewaarde is tipies van aurone⁸⁴.

Die opvallende lae veld waarby die 2'- en 6'-protone.

asook die α -proton (α -bensilies) resoneer, word toegeskryf aan konjugasie. Die karboniel word in die IR-spektrum (plaat 100) by 1700 sm⁻¹ aangedui, tipies van 'n 5-ledige ring karbonielgroep.

Ter ondersteuning dui die MS-fragmentasiepatroon (skema 22, tabel 22) op 'n stabiele molekuul met M⁺: m/e 312, 100%. Opvallend, alhoewel nie prominent nie, is die RDA-tipe sply= ting wat plaasvind met lewering van brokstukke m/e 180, 1.3% en 132, 3.3%.

Die sintetiese produk (144) bevestig wedersyds die struktuur van beide die gemetileerde natuurproduk (144) en 2'-hidroksi-4,4',6'-tri-O-metielderivaat (140b) verkry tydens die meti= lering daarvan met dimetielsulfaat.

3.21 <u>Omskakeling van 2'-hidroksi-4,4',6'-trimetoksi-trans-</u> chalkoon (140b) na 4',5,7-tri-0-metielgenistien (145)

Die tri-<u>O</u>-metielisoflavoon¹⁹⁷ (145) is verkry deur be= handeling van 2'-hidroksi-<u>trans</u>-chalkoon (140b) met $T1(NO_3)_3$ in metanol²⁴.

Die oksidasie geskied waarskynlik volgens 'n meganisme soos uiteengesit in Hoofstuk II, par. 2.3 en sluit onder andere solvolise en fenielmigrering in²⁴.



140b

145

Opmerklik in die KMR-spektrum (plaat 37, tabel H) van

die tri-<u>O</u>-metieleter (145) is die kenmerkende⁸⁴ lae veld voorkoms (τ 2.18) van die 2-proton. Laasgenoemde waarde toon 'n chemiese verskuiwing van $\Delta \tau$ -1.09 ten opsigte van dié van die auroon (144). Sodoende kan dus direk deur KMR-analise tussen aurone en isoflavone onderskei word.

Die MS-fragmentasie (skema 23, tabel 23), kenmerkend van 'n isoflavoon, dui op 'n stabiele molekuul (M⁺ m/e 312, 100%) en toon 'n prominente M-l verlies. Die oorsprong van laasgenoemde verlies is onbekend²⁰¹. Bevestiging van die A- en B-ringe onderskeidelik word deur 'n RDA-splyting verkry met die lewering van brokstukke m/e 180, 15.2% en m/e 132, 60.1%.

IR-gegewens bevestig die karbonielgroep deur 'n strek= kingsvibrasie by 1651 sm⁻¹, tipies van 'n 6-ledige ringsis= teem (plaat 101).

Die chalkoon (140b) → isoflavoon (145) -omskakeling dien as wedersydse struktuurbevestiging.

3.22 (-)-4', 5, 7-Trihidroksiflavanoon (Naringenin; 146a)

Naringenin²⁰² (146a) kom op die kenmerkende posisie van flavanone op tweedimensionele papierchromatogramme voor¹⁷⁸ (R_F 0.11 in 2% asynsuuroplossing, v/v) en is na metilering met dimetielsulfaat as die tri-<u>0</u>-metieleter²⁰³ (146b) met behulp van fisiese metodes gekarakteriseer.



*Slegs die 2S-vorm is aangedui.

Die substitusiepatroon volg uit die KMR-spektrum (plaat 38, tabel H) van die tri-<u>O</u>-metielderivaat (146b). Die A- en B-ring protone verskyn as twee <u>meta</u>-gekoppelde doeblette (τ 3.85 en 3.92) en 'n AA'BB'-sisteem (τ 2.59 en 3.05) respektiewelik. Die 2-proton, die X-gedeelte van 'n ABX-sisteem, verskyn as 'n ken= merkende kwartet (τ 4.50 - 4.78) as gevolg van 'n visinale koppe= ling met die C-3 metileenprotone. Die metileenprotone verskyn as 'n komplekse multiplet (τ 6.97-7.23) wat nie op eerste orde grond= slag analiseerbaar is nie vanweë die klein chemiese verskuiwing.

'n RDA-splyting met lewering van fragmente m/e 180, 100% en m/e 134, 96.9% oorheers die MS-fragmentasie (skema 24, tabel 24) wat ooreenstem met die aangewese struktuur.

Die karbonielgroep, tiperend van 'n 6-ledige ringsisteem, word in die IR-spektrum (plaat 102) by 1678 sm⁻¹ aangedui.

Weens 'n tekort aan fenoliese materiaal kon nie vasgestel word of naringenin natuurlik met drie hidroksigroepe voorkom nie. Die $R_{\rm p}$ -waarde (0.11 in 2% asynsuuroplossing, v/v) dui egter daarop.

3.23 3,4,5,7-Tetrahidroksiflavoon (kaempferol, 147a)

Die R_F-waarde van kaempferol (0.00 in 2% asynsuuroplossing, v/v) dui op die planêre struktuur van 'n flavoon.

Kaempferol²⁰⁴, verteenwoordigend van ongeveer 0.5% van die metanolekstrak, is, na metilering met dimetielsulfaat, as die tetra-<u>O</u>-metieleter²⁰⁵ (147b) deur middel van fisiese metodes gekarakteriseer. Finale struktuurbevestiging is verkry deur vergelyking (KMR, spt en gemengde spt) van die tetra-<u>O</u>-metiel= eter met 'n outentieke monster^{*}.

*Verskaf deur Prof. T.R. Seshadri, Universiteit van Delhi, Delhi, Indië.



147

a: R=H b: R=Me

Die struktuur van die tetra-<u>O</u>-metielderivaat (147b) is afgelei deur analise van die KMR-spektrum (plaat 39, tabel H) wat die oksigeneringspatroon van die A- en B-ringe bevestig deur die aanwesigheid van twee <u>meta</u>-gekoppelde doeblette (τ 3.49 en 3.65) en 'n AA'BB'-sisteem (τ 1.90 en 2.97) respek= tiewelik.

Die 2'- en 6'-protone verskyn by besondere lae veld (τ 1.90) ten opsigte van dié van tri-<u>O</u>-metielnaringenin (τ 2.59) en kan verklaar word deur konjugasie. Die verklaring word ver= der gerugsteun deurdat die 2'- en 6'-protone van tetra-<u>O</u>metielkaempferol en sy dihidro-analoog, tetra-<u>O</u>-metiel-2,3-<u>trans</u>-aromadendrin by τ 1.90 en 2.55 onderskeidelik resoneer (vergelyk plate 39 en 26). Die flavoon karbonielgroep is be= vestig deur 'n intense strekkingsvibrasie by 1631 sm⁻¹ in die IR-spektrum (plaat 103).

Die MS-fragmentasiepatroon (skema 25, tabel 25) dui op 'n stabiele molekuul (M⁺ m/e 342, 87.7%). Waterstofradikaalver= lies vanaf die moederioon lewer die basispiek. Die oorsprong van laasgenoemde verlies kan egter nie verklaar word nie²⁰¹. B. <u>Biflavonoïede uit die kernhout van rooi ivoor, en enkele</u> omskakelingsreaksies.

Benewens die vermelde monomeriese komponente bevat die kernhout van rooi ivoor verskeie nuwe tipes biflavonoïede, sommige diastereoisomere, saamgestel uit een of twee een= hede van die relatief seldsame 2-bensielbenso[b]furan-3(2H)one.

3.24 (⁺)-Zeyherin (II-2,I-4,I-4['],II-4,II-4['],I-6,II-6-hepta= hidroksi[I-2,II-7] bi{2-bensielbenso[b] furan-3(2H)-oon} (148a)

Metilering met dimetielsulfaat van die fraksie $R_F^0.45$ (2% asynsuuroplossing, v/v, verwys eksperimenteel), lewer 'n komplekse mengsel, waaronder 'n wit, opties onaktiewe kristal= lyne verbinding, spt 216.8°, M⁺ 656 met molekulêre formule $C_{37}H_{36}O_{11}$, na aanleiding van akkurate massabepaling. Die op= brengs is ca. 0.25% van die totale metanolekstrak.

'n Opvallende kenmerk van die KMR-spektrum van die <u>O</u>-me= tieleter in CDCl₃ (plaat 40, tabel I) is die herkenning van die elemente van die spektrum van tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (<u>119b</u>; plaat 2, tabel A) veral ten opsigte van die karakte= ristieke singulette (ooreenstemmende τ -waardes tussen hakies) geassosieer met die breë metileen- τ 6.88 (6.87) en 2-metok= sifunksies τ 6.75 (6.71), die fenoliese metoksigroepe, τ 6.28 (6.24) [6- en 3-protone onderskeidelik], τ 6.20 (6.15) [6protone elk] en die AA'BB'-sisteem, τ 3.22 (3.25), 2.77 (2.80)[$\Delta \tau$ 0.44 (0.45), J=8.8 Hz], tiperend van die 3',5'en 2',6'-protone onderskeidelik van 'n <u>p</u>-gesubstitueerde 2bensiel- of B-ring. Hierdie ooreenstemming is waarskynlik 'n aanduiding dat tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin die terminale eenheid van die molekuul vorm, 'n aanname wat bevestig is deur die

fotolise van die O-metieleter (verwys par. 3.25).

Die teenwoordigheid van 'n tweede AA'BB'-sisteem (τ 3.33 en 2.83, J=8.8 Hz) dui op 'n addisionele <u>p</u>-gesubstitueerde Bring. 'n Eenprotonsingulet (τ 4.08), oorvleuelend met 'n ABdoeblet van doeblette (τ 4.17 en 4.03, J=1.8 Hz), in die hoër veld aromatiese gebied, dui op A-ring protone, en dus koppe= ling tussen die heterosikliese sisteem van een eenheid en die A-ring van die tweede.

Die oorblywende drie metoksiseine, by τ 6.10, 6.28 en 6.40 en die enigste ander seine, 'n AB-doeblet van doeblette (τ 5.90 en 6.43, J=14.4 Hz), tesame met bogenoemde gegewens, korreleer met 'n 2-(4-metoksibensiel)-benso[b] furan-3(2H)ooneenheid (boonste eenheid) wat in die 2- of α -posisie (ben= siel) deur 'n 5- of 7-gekoppelde maesopsintetra-<u>0</u>-metieleter gesubstitueer is.

Die koppelingspunt aan die aromatiese II-A-ring is bepaal deur die stapsgewyse byvoeging van C_6D_6 tot die CDCl₃-oplossing oor 'n konsentrasie gebied 10-80% (v/v) tydens afname van KMRspektra waartydens al die fenoliese metoksigroepe 'n relatief groot verskuiwing na hoër veld ($\Delta \tau$ 0.51-0.61) ondergaan. Die verskuiwings dui aan dat elke metoksigroep deur 'n proton in die <u>orto</u>-posisie begrens word^{142,206}. Die alifatiese metok= sigroep toon 'n relatief klein verskuiwing ($\Delta \tau$ +0.07). Ver= skuiwings van hierdie orde vir fenoliese metoksigroepe (vergelyk KMR plate 40 en 41, tabel I) bepaal interflavo= noïedbinding by die 7-posisie van die II-A-ring^{142,206}.

Die algemene ontskerming en onderlinge chemiese verskui= wing van die bensielprotone in vergelyking met dié van die terminale eenheid is waarskynlik tewyte aan die magnetiese anisotropie van die II-A-ring in die I-2-posisie en ligging

naas 'n chiraalsentrum respektiewelik.

Die samehang van die prominente IR-karbonielstrekkings= vibrasies, 1710 sm⁻¹ (plaat 104) in ooreenstemming met dié van vyfledige ringsisteme^{41,57,175,176}, en MS-gegewens (sien volgende paragraaf) dui op struktuur <u>148a</u> as dié van $(\stackrel{+}{-})$ -zeyherin.



148

a: R=H b: R=Me

Die MS-fragmentasie (skema 26, tabel 26) van die hepta-<u>O</u>-metieleter (148b) ondersteun die voorgestelde struktuur en toon, soos in die geval van tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (skema 1), die prominente verlies van 'n <u>P</u>-metoksibensielradikaal (m/e 121) wat die ontstaan van die basispiek m/e 535, onder= steun deur 'n metastabiele piek, tot gevolg het. (sien ver= korte skema hieronder). Verdere verlies van m/e 121 vanaf die basispiek ondersteun die teenwoordigheid van 'n tweede 4-metoksibensielradikaal met lewering van 'n fragment m/e 414; 3.0% en skakel aldus die α -posisie (bensiel) as 'n moontlike koppelingspunt uit.

'n Fragment m/e 371; 26.3% word verkry na aanvanklike <u>p</u>-metoksibensielradikaalverlies (boonste eenheid) gevolg deur 'n RDA-tipe splyting (terminale eenheid). Ooreenstem= mende RDA-tipe splytings is waarneembaar by tetra-<u>O</u>-metiel= maesopsin (skema 1) en sy 7-metiel- en 7-broomderivate (skemas 4 en 3 onderskeidelik) hoewel minder prominent in laasgenoemde geval. Die verkryging van fragmente m/e 371 en m/e 414 staaf, in samehang met die KMR-data, die bindings= posisie vanaf C_2 (ring I-C) na die II-A-ring.



Die afwesigheid van RDA-splytings, tiperend van sesle= dige heterosikliese ringe (verwys tetra-<u>O</u>-metiel-2,3-<u>cis</u>en 2,3-<u>trans</u>-aromadendrin, par. 3.13 en hepta-<u>O</u>-metielber= chenin, par 3.28) wat aanleiding sou gee tot 'n prominente fragment m/e 476 by hepta-<u>O</u>-metielzeyherin, lewer verdere getuienis dat ringe I-C en II-C vyfledig is:





m/e 476

m/e 476

3.25 Die fotolise van (⁺)-hepta-0-metielzeyherin (148b)

Fotolise van hepta- $\underline{0}$ -metielzeyherin lewer 'n liggeel amorfe produk, M⁺ 688 (bepaal deur veld desorpsietegniek), 'n toename dus van 32 massa eenhede in verhouding tot die uitgangstof. 'n Ekwivalente massatoename, in vergelyking met die uitgangstof, is gevind by fotolise van maesopsintetra- $\underline{0}$ metieleter waar 'n pentametoksi-1,3-difenielpropiofenoon verkry is (verwys par. 3.9).

IR-spektra van beide bestralingsprodukte toon 'n sterk CO-strekkingsvibrasie by 1625 sm⁻¹ terwyl die fotolise pro= duk van hepta-<u>O</u>-metielzeyherin 'n addisionele vyflidring CO-vibrasies by 1705 sm⁻¹ toon (plate 93 en 105 onderskei= delik). Dit lei tot die gevolgtrekking dat een van die hetero= sikliese ringe in hepta-<u>O</u>-metielzeyherin geopen het met ad= disie van metanol onder bestaande toestande van vry radikaal opwekking (verwys par. 3.9).

In ooreenstemming met die KMR-spektrum (plaat 15, τ waardes tussen hakies) van die 1,3-difenielpropiofenoon, berei vanaf tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin, toon die betralings= produk van hepta-<u>O</u>-metielzeyherin in CDCl₃ (plaat 42, tabel J) 'n waterstofgebonde eenprotonsingulet, τ -1.02 (-1.13), 'n metileensein, τ 6.63 (6.57) en twee oorvleuelende alifatiese metoksiseine, τ 6.73 (6.68). Behalwe vir bogenoemde verskille is die res van die spektrum in goeie ooreenstemming met dié van die uitgangstof. Die spektrum in C₆D₆ (plaat 43, tabel J) toon dat alle aromatiese metoksigroepe na hoër veld verskuif en ontbloot, soos in die geval van hepta-<u>O</u>-metielzeyherin die AB-sisteem (toegeskryf aan die "boonste" metileenprotone) as 'n doeblet van doeblette.

Op grond van bogenoemde argumente is die volgende struk= tuur (149) aan die bestralingsproduk van zeyherinhepta-<u>O</u>-metiel= eter toegeken.



148ъ

149

MS (skema 27, tabel 27) lewer addisionele bewys dat die II-C-ring gesplyt is, met 'n difenielpropiofenoon as terminale eenheid. Die fragment m/e 195; 84.5%, wat die basispiek ver= teenwoordig van die ooreenstemmende propiofenoon verkry van= af maesopsintetrametieleter, is slegs rasionaliseerbaar van= af 'n propiofenoonstruktuur as terminale eenheid. Die brok= stuk m/e 493; 15.7% toon dat die boonste eenheid behoue bly.



m/e 195 (84.5%)



m/e 493 (15.7%)

Soos in die geval van die fotolise van maesopsintetra-<u>O</u>metieleter (verwys par. 3.9) dui die verkryging van <u>149</u> op die kwesbaarheid van 'n hemiketal tydens bestraling. In teen= stelling hiermee is die heterosikliese ring van die boonste eenheid stabiel onder dieselfde toestande.

3.26 Kaliumboorhidried reduksie van hepta-O-metielzeyherin

Aangesien behandeling van hepta-<u>O</u>-metielzeyherin met LiAlH₄¹⁸⁴, selfs onder milde toestande, aanleiding gee tot 'n reeks onstabiele (volgens DCL) verbindings, is 'n milder reduseermiddel, tewete KBH₄, gebruik²⁰⁷. Beide reduksies gee na verwagting 'n reeks produkte aangesien beide reduseermid= dels nie stereospesifieke reduksie bewerkstellig nie met dieselfde kleurreaksie (donker-blou tot swart met H_2SO_4 -C H_2O) waarvan slegs die hoofproduk (opbrengs <u>ca</u>. 30%) van die hepta-<u>O</u>-metielzeyherin KB H_4 -reduksie ondersoek is. Dit is in teenstelling met die gedrag van maesopsintetrametiel= eter wat onder soortgelyke toestande 'n goeie opbrengs (<u>ca</u>. 70%) van die verwagte alkohol tydens LiAl H_4 -reduksie lewer.

Die IR-spektrum (plaat 106) van die reduksieproduk van zeyherinhepta-<u>O</u>-metieleter dui OH-absorpsie (3525 sm^{-1}) sowel as CO-strekkingsvibrasies (1705 sm^{-1}) aan. Laasgenoem= de is egter nie so intens as by hepta-<u>O</u>-metielzeyherin nie. Die MS toon M⁺ 568, 'n toename van twee massa eenhede rela= tief tot die uitgangstof, wat die vermoede dat slegs 'n enkele karbonielfunksie gereduseer is, versterk.

Die KMR-spektrum (plaat 44, tabel K, in $CDCl_3$) toon 'n eenprotonsingulet (τ 4.90) en 'n vry hidroksigroep (<u>ca</u>. τ 7.26, bevestig deur D₂O-uitruiling sowel as asetilering) beide afwesig in die KMR-spektrum van zeyherinhepta-<u>O</u>-metieleter. Die KMR-spektrum (plaat 13) van die alkohol verkry uit die LiAlH₄-reduksie van maesopsintetrametieleter toon 'n soort= gelyke eenprotonsingulet en hidroksifunksie by τ 4.82 en 7.03 onderskeidelik. Die KMR-spektrum in C₆D₆ (plaat 45, tabel K) ontbloot, soos in die geval van hepta-<u>O</u>-metiel= zeyherin, die hoë veld gedeelte van 'n AB-doeblet van doeblette wat andersins in CDCl₃ oorvleuel is deur metoksi= groepe.

Die verbrokkelingspatroon (skema 28, tabel 28) beves= tig dat slegs een karbonielgroep, tewete die van ring II-C, gereduseer is met lewering van die diagnostiese fragmente, m/e 313, 5.0% en m/e 345, 2.1% direk verkry vanaf die

m/e 313 (5.0%)



m/e 345 (2.1%)

Opvallend is die ontskerming van die alifatiese metok= groep in die reduksieproduk in vergelyking met dié van hepta-<u>O</u>-metielzeyherin ($\Delta \tau$ -0.28), soortgelyk aan dié ($\Delta \tau$ -0.26) ondervind tydens reduksie van maesopsintetrametieleter (ver= gelyk plate 2 en 13). Die verklaring hiervoor mag moontlik wees dat in beide maesopsintetra-<u>O</u>-metieleter en zeyherin= hepta-<u>O</u>-metieleter die alifatiese metoksigroepe magneties anisotropies deur die karbonielgroep geskerm is. Die ont= skerming van die metoksigroepe in die alkohole kan toege= skryf word aan ôf die verwydering van die anisotropie van die CO-groep, ôf dat die gevormde OH-funksie 'n posisie <u>cis</u> (ak= siaal) inneem teenoor die alifatiese metoksigroep.

Die feit dat die CO-groep van ring I-C nie reduseer nie kan moontlik aan 'n steriese verhindering toegeskryf word, desondanks die grootte van die hidriedioon.

Op grond van bogenoemde gegewens is struktuur <u>150</u> aan die reduksieproduk van hepta-<u>0</u>-metielzeyherin toegeken.



150

Verdere struktuurbevestiging vir die alkohol (150) is deur asetilering verkry. Die IR-spektrum van die asetaat (plaat 107) toon die afwesigheid van die hidroksifunksie ter= wyl die asetaat- en vyflidring karbonielstrekkingsvibrasies by 1735 en 1702 sm⁻¹ onderskeidelik voorkom.

Die MS (skema 29, tabel 29) bevestig monoasetilering met 'n massatoename van 42 eenhede.

Die KMR-spektrum in CDCl₃ (plaat 46, tabel K) ondersteun die MS en toon 'n bensiliese asetoksigroep (τ 7.88) sowel as 'n ontskermende eenprotonsingulet by besondere lae veld (τ 3.90, $\Delta\tau$ -1.00) in vergelyking met dié van die alkohol, <u>150</u>. Die metileenprotone van die terminale bensielfunksie resoneer weereens as 'n doeblet van doeblette as gevolg van die naas= liggende chiraalsentrum (posisie II-2).

Hierdie KMR-gegewens stem goed ooreen met die van die

verwante monasetaat (plaat 14) verkry <u>via</u> die LiAl H_4 reduk= sie van maesopsintetrametieleter (verwys par. 3.8, vergelyk plate 14 en 46, asook tabelle A en K).

In C_6D_6 toon die KMR-spektrum (plaat 47, tabel K) weer= eens die AB-sisteem, toegeskryf aan die bensielprotone van die boonste eenheid.

Op grond van bogenoemde spektrometriese getuienis word struktuur <u>151</u> vir die asetaat bevestig.



3.27 (-)-Isozeyherin

Uit dieselfde fraksie (R_F 0.45, 2% asynsuuroplossing) waaruit ([±])-zeyherin tydens papierchromatografiese skeiding geïsoleer is, is na dimetielsulfaat metilering en DLC-skei= ding (benseen : asetoon - 8 : 2, v/v) 'n verdere wit, kris= tallyne, opties onaktiewe verbinding, spt 240.6°, verkry. Die opbrengs is <u>ca</u>. 0.19% van die totale metanolekstrak.

Volgens akkurate massabepalings is die molekulêre for= mule van die <u>O</u>-metieleter op $C_{37}H_{36}O_{11}$ vasgestel, ooreen= stemmend dus met dié van (⁺)-hepta-O-metielzeyherin.

IR-spektra toon, in ooreenstemming met dié van die <u>O</u>metieleter van zeyherin, 'n intense CO-strekkingsvibrasie (1715 sm⁻¹), tiperend van 'n vyflidring karboniel= groep 41,57,175,176

Die KMR-spektrum (plaat 48, tabel I) in CDCl₃ van die O-metieleter toon merkwaardige ooreenkoms met die van (-)hepta-O-metielzeyherin en verskil slegs ten opsigte van re= latief klein chemiese verskuiwings (sien vergelykings in tabel I). Die teenwoordigheid van twee AA BB -sisteme, asook twee meta-gekoppelde doeblette en 'n eenprotonsingulet in die hoër veld aromatiese gebied (soortgelyk as by hepta-0-metiel= zeyherin) laat toe vir 'n interflavonoïedbinding tussen een van die heterosikliese ringe of die α -posisie (bensiel) en 'n A-ring in die 5- of 7-posisies. Op 'n soortgelyke wyse as by hepta-O-metielzeyherin ondergaan alle fenoliese metoksi= groepe 'n relatief groot chemiese verskuiwing na hoër veld ten opsigte van die alifatiese metoksigroep met die by= voeging van $C_6 D_6$ oor 'n konsentrasiegebied 10 - 60% tydens die afname van spektra in CDC13. Die verskuiwings dui aan dat elke metoksigroep begrens word deur 'n orto-proton en skakel die 5-posisie op 'n A-ring as 'n koppelingspunt aldus uit 142,206 . Soos in die geval van zeyherinhepta-<u>0</u>-metieleter word die oorblywende doeblet van 'n AB-sisteem (oorvleuel deur metoksiseine in CDCl₃) deur die C₆D₆ byvoeging ontbloot (plaat 49, tabel I).

Die fragmentasie (skema 26, tabel 26) wat parallel aan dié van zeyherinhepta-<u>O</u>-metieleter verloop (sien verge= lykings in skema 26 en tabel 26) en na twee opeenvolgende m/e 121 verliese (<u>p</u>-metoksibensielradikale) vanaf die moe= derioon 'n fragment m/e 414 lewer (verwys par. 3.24) skakel die α -bensielposisie as 'n bindingspunt uit en dui, in same= hang met die KMR-gegewens, op 'n I-2,II-7-interflavonoïedbin= ding identies aan dié by hepta-<u>O</u>-metielzeyherin. Uit hierdie noue ooreenkoms ontstaan die vermoede dat hepta-<u>O</u>-metielzeyherin en sy isomeer diastereo- of rotasieisomere is aangesien beide dieselfde interflavonoïedbinding besit.

Afname van KMR-spektra van <u>O</u>-metielzeyherin met tempe= ratuurverhoging, toon geen verandering in die spektrum oor 'n reeks temperature (<u>ca</u>. 25 - 75[°]) nie. Verhitting van beide isomere vir een uur by 150[°] in sikloheksanoon toon geen ver= andering in die $R_{\rm F}$ -waardes in die sisteem wat hulle skei (benseen : asetoon - 8 : 2) nie. Hierdie waarnemings skakel rotasie-isomerie met redelike sekerheid uit.

Dieselfde struktuur as zeyherin en sy <u>O</u>-metieleter word dus aan isozeyherin en sy <u>O</u>-metieleter toegesê (148a en b).

Aangesien beide die hepta-<u>O</u>-metieleters twee chiraal= sentra besit (rotasie-isomere om die intermolekulêre bin= ding uitgesluit) kan dit as 'n totaal van vier diastereo-iso= mere as twee pare enantiomere bestaan. Laasgenoemde is be= vestig uit die gebrek aan optiese aktiwiteit (SD-kurwes) van beide zeyherin en isozeyherin se hepta-O-metieleters.

Die relatiewe- en absolute konfigurasies van beide enan= tiomere pare, tewete zeyherin- en isozeyherinhepta-<u>O</u>-metiel= eter, is onbekend.

Die volgende stel die vier moontlike diastereo-isomere vir hierdie verbindings as twee enantiomere pare voor:





Geen voorspelling kan egter gewaag word aangaande wat= ter enantiomere paar (-)-zeyherin of (-)-isozeyherin voorstel nie.

Konformasie analise

In die geval van hepta-<u>O</u>-metielzeyherin en -isozeyherin dui konformasie analise dat die nie-ekwivalente protone van die metileensein van die "boonste" eenheid ontskerm word (τ 5.90, 6.43; J≈14.0 Hz en τ 6.05, 6.50; J≈14.0 Hz onderskei= delik) vanweë hul nabyheid in verhouding tot òf die II-6-me= toksisuurstof òf die heterosikliese suurstof. In beide pare enantiomere lê die breë metileen- en die II-2-metoksiseine van die terminale eenheid verwyder van enige skermende of ontskermende invloede en verskyn hul dus in posisies (τ 6.88 en 6.75 en τ 6.89 en 6.70 vir zeyherin- en isozeyherinhepta-<u>O</u>-metieleters onderskeidelik) wat ooreenstem met dié van maesopsintetra-<u>O</u>-metieleter (τ 6.87 en 6.70).

3.28 (⁺)-Berchenin en (⁺)-isoberchenin { II-2, I-4['], II-4, II-4['], I-5, II-6, I-7-heptahidroksiflavanoon [I-3, II-7] 2-bensiel= benso[b] furan-3(2H)-oon } (152a)

Uit die fraksie R_F 0.30 (2% asynsuuroplossing, v/v) is, na dimetielsulfaatmetilering, 'n wit, kristallyne verbinding, spt 249.3°, (<u>ca</u>. 0.5% van die totale metanolekstrak), R_F 0.23 (benseen : asetoon - 8 : 2, v/v), rooi met H_2SO_4 -CH₂O, wat volgens die KMR-spektrum, 'n ongeveer gelyke mengsel van twee verwante verbindings is. Die molekulêre formule van die <u>O</u>-metieletermengsel is deur massaspektrometrie as $C_{37}H_{36}O_{11}$ M⁺ 656 bepaal, identies aan die hepta-<u>O</u>-metieleters van die zeyherins.

Aanvanklik kon geen skeiding van die twee <u>O</u>-metieleters verkry word nie, en is die mengsel as sulks gereduseer en asetileer (verwys par. 3.29). Benseengeïnduseerde metoksi= verskuiwings op die mengsel toon dat alle fenoliese metok= sigroepe na hoër veld verskuif en dat slegs een metoksigroep nie 'n relatief groot verskuiwing ondergaan nie^{142,206}. Dit dui dat elke fenoliese metoksigroep <u>orto</u> tot 'n proton geplaas is. Dit kan dus aangeneem word dat wat vir die mengsel geld desgelyks van toepassing op die individuele komponente is.

Skeiding tussen die twee <u>O</u>-metieleters is egter uit= eindelik verkry in 'n 1,2-dichloroetaan, etielasetaat, ase= toon- 85 : 5 : 10 (v/v) sisteem (vier ontwikkelings) wat twee verbindings, $R_F^{0.47}$ en 0.35, spte 250.3 en 257.1° on= derskeidelik, lewer. Aan hierdie twee verbindings is die benamings <u>O</u>-metielberchenin en -isoberchenin respektiewelik gegee.

Die IR-spektra van beide eters toon die karakteristieke CO-strekkingsvibrasies vir 5- en 6-ledige ringe (1710 en 1690 sm⁻¹ onderskeidelik, plaat 108 vir hepta-<u>O</u>-metielber= chenin) wat goed vergelyk met die spektra van maesopsintetra-<u>O</u>-metieleter (1710 sm⁻¹) en 2,3-<u>trans</u>-aromadendrintetra-<u>O</u>metieleter (1685 sm⁻¹). Dit laat die vermoede ontstaan dat beide 'n 5- en 6-ledige ringsisteem in elk van die twee <u>O</u>metieleters teenwoordig is.

Die KMR-spektra (O-metielberchenin, plaat 50 en -iso= berchenin, plaat 51, beide tabel L) toon in 'n sekere mate 'n ooreenkoms met dié van die twee zeyherinhepta-O-metieleters (plate 40 en 48, tabel I) en lewer in beide gevalle bewys dat die terminale eenheid van die twee bercheninmetieleters uit tetra-O-metielmaesopsin bestaan na aanleiding van die teen= woordigheid van metileen- en alifatiese metoksigroepe. Die KMR-spektra van beide toon, soos in die geval van die twee zeyherinhepta-O-metieleters, twee AA BB sisteme sowel as drie protone ('n een- en tweeprotonsingulet) in die hoër veld aromatiese gebied. Dit dui, in samehang met die feit dat alle fenoliese metoksigroepe in beide hepta-O-metiel= berchenin (plaat 52, tabel L) en -isoberchenin (plaat 53, tabel L) gedurende $C_6 D_6$ -byvoegings na hoër veld verskuif, daarop dat dieselfde tipe interflavonoïedbinding teenwoor= dig is as by die twee zeyherins. (Die vermoede is deur MS bevestig, sien later). Die somtotaal van elf aromatiese protone en die feit dat alle fenoliese metoksigroepe verskuif,

plaas een bindingspunt in die 7-posisie van die terminale A-ring, soos by die zeyherin-<u>O</u>-metieleters. Die spektra van beide berchenineters toon verder, in ooreenstemming met dié van die zeyherin-<u>O</u>-metieleters, ses fenoliese en een alifa= tiese metoksigroep.

'n Opmerklike verskil in die KMR-spektra van die ber= chenin- en zeyherin-O-metieleters is egter dat die AB-sis= teem doeblette opmerklik na laer veld lê (τ 4.12 en 5.34 teenoor 5.90 en 6.43 vir hepta-O-metielberchenin en -O-metiel= zeyherin onderskeidelik) aanduidend dat minstens een van die protone met suurstoffunksie geassosieer is.

'n Tweede opvallende verskil is dat die koppelingskon= stante by bogenoemde "heterosikliese" AB-sisteem kleiner is as die in die geval van die <u>O</u>-metielzeyherins (12.0 Hz in vergelyking met 14.4 Hz). Eersgenoemde stem goed ooreen met 3-gesubstitueerde flavanoon strukture ($J_{2,3}$ =10.0 Hz vir te= tra-<u>O</u>-metielaromadendrin, $J_{2,3}$ =12.0 Hz vir 4['],5,7-tri-<u>O</u>-me= tielaromadendrin en J=12.0 Hz vir <u>O</u>-metielbiflavonoïede be= staande uit flavanooneenhede⁷⁰) en dui op 'n <u>trans</u>-diaksiale rangskikking van die I-2- en I-3-protone.

Die chemiese verskuiwings van die heterosikliese protone (boonste eenheid) van beide die hepta-<u>O</u>-metielberchenins is in goeie ooreenstemming met die biflavonoïed, GB-l-hepta-<u>O</u>metieleter, berei deur Jackson <u>et al.</u>⁷⁰, wat 'n flavanoon as boonste eenheid bevat (sien tabel hieronder).

| | H ₂ | ^н з |
|---|---------------------------|----------------|
| GB-1-hepta- <u>0</u> -metieleter | 4.38(d) | 5.41(d) |
| Bercheninhepta- <u>O</u> -metieleter | 4.12(d) | 5.34(q) |
| Isobercheninhepta- <u>O</u> -metieleter | 4.33(d) | 5.53(d) |
| | J _{2,3} =12.0 Hz | |

Op grond van bogenoemde argumente is struktuur <u>152a</u> aan beide berchenin en isoberchenin toegeken.



152

a: R=H b: R=Me

Verdere bevestiging van die boonste- en terminale een= hede sowel as die bindingspunt aan die boonste eenheid is uit die MS (skema 30, tabel 30) van die hepta-<u>O</u>-metieleter (152b) van beide berchenins verkry (sien verkorte skema hier= onder) wat 'n prominente RDA-verlies sowel as verlies van 'n <u>p</u>-metoksibensielradikaal toon, alhoewel laasgenoemde verlies nie noodwendig uit 'n tetra-<u>O</u>-metielmaesopsineenheid ontstaan nie, maar moontlik ook uit 'n flavanoon⁷⁰ (vergelyk MS-gege= wens van tetra-<u>O</u>-metielaromadendrin en 4',5,7-tri-<u>O</u>-metiel=
aromadendrin, skemas 17 en 18 onderskeidelik).



m/e 355 (78.8; 94.5)

m/e 313 (10.3; 27.3)

*Relatiewe intensiteite van <u>O</u>-metielberchenin en -isober= chenin onderskeidelik aangedui.

Die aangeduide fragmente, tesame met die C_6D_6 -geïndu= seerde verskuiwings, bevestig die I-3,II-7-binding en skakel die α -posisie (bensiel, terminale eenheid) as 'n bindingspunt uit.

In die geval van hepta-<u>O</u>-metielberchenin, toon die KMRspektrum (plaat 50) die metileengroep as die verwagte doeblet van doeblette in teenstelling met dié van hepta-<u>O</u>-metieliso= berchenin (breë singulet, plaat 51) alhoewel beide langs 'n chiraalsentrum geleë is¹⁷⁴. In laasgenoemde geval resoneer die alifatiese metoksigroep by relatief hoër veld (τ 7.03) in vergelyking met dié van maesopsintetra-<u>O</u>-metieleter (τ 6.71).

Beide isomere is opties onaktief. Verhitting van die isomere vir $l\frac{1}{2}$ uur by 150° in sikloheksanoon toon geen on= derlinge omskakeling nie (DLC-gekontroleer) sodat rotasieisomerie blykbaar uitgeskakel is.

Die seslid heterosikliese ring is vyfpuntkoplanêr ("so= fa" konformasie) en dus met $J_{2,3}$ =12.0 Hz aanduidend van 'n <u>trans</u>-diaksiale oriëntasie uit die Karplus-verhouding²⁰⁸, is die 2-feniel- en 3-flavonoïed substituente beide ekwatoriaal.

Hierdeur word die moontlikheid van agt diastereo-isomere by die berchenins (drie chiraalsentra, rotasie-isomerie om die interflavonoïedbinding buite rekening gelaat) tot vier gereduseer wat deur elk van die twee berchenins as 'n enan= tionere paar verteenwoordig word. Hul word as volg voorgestel:







Aangesien beide berchenins 'n laer R_F -waarde as die zey= herins tydens papierchromatografie toon (R_F 0.30 teenoor 0.45, 2% asynsuuroplossing, v/v), volg dit dat eersgenoemdes moont= lik 'n relatief meer planêre struktuur in geheel as die zeyhe= rins besit.

3.29 Kaliumboorhidried reduksie van (-)-hepta-0-metielber= chenin - isobercheninmengsel²⁰⁷.

Verdere bewys dat die terminale eenheid by beide berche= ninhepta-<u>O</u>-metieleters uit maesopsintetra-<u>O</u>-metieleter bestaan, is verkry deur reduksie onder toestande soortgelyk aan dié van hepta-O-metielzeyherin (verwys eksperimenteel).

Die IR-spektrum van die reduksieproduk van die diastereoisomere mengsel toon die aanwesigheid van slegs 'n 6-lidring CO-strekkingsvibrasie (1685 sm⁻¹) aanduidend dat slegs een COfunksie, vermoedelik die van die 5-lidring, soos in die geval van hepta-<u>O</u>-metielzeyherin, die onderste eenheid, gereduseer is. Hidroksifunksie word by 3450 sm⁻¹ aangedui.

Die vermoede dat slegs een karbonielfunksie gereduseer is, bevestig deur MS wat 'n toename van twee eenhede, in vergelyking met die uitgangstof, toon.

Die KMR-spektrum (plaat 54, tabel M) toon die II-3-proton by τ 4.88 as 'n singulet. Hierdie waarde stem goed ooreen met die LiAlH₄ reduksieproduk van maesopsintetra-<u>O</u>-metieleter waar die 3-proton as 'n singulet by τ 4.82 resoneer (plaat 13). Die hidroksielproton (bevestig deur asetilering, plaat 56) reso= neer by τ 5.00. Die KMR-spektrum in C₆D₆ (plaat 55, tabel M) toon dat alle fenoliese metoksigroepe na relatief hoër veld verskuif.

Die MS van die reduksieproduk (skema 31, tabel 31) beves= tig dat slegs die terminale karbonielgroep gereduseer is met die lewering van die volgende prominente brokstukke:



m/e 181 (23.2%)



m/e 478 (100%)

Die feit dat die karbonielgroep van ring I-C nie redu= seer nie kan waarskynlik aan steriese verhindering tewyte wees, moontlik veroorsaak deur die gesamentlike effek van die I-5- en II-6-metoksigroepe of die I-3-flavonoïelsubsti= tuent van ring I-C.

Op grond van bogenoemde gegewens is die struktuur <u>153</u> aan die reduksieproduk van die hepta-<u>O</u>-metielberchenin isobercheninmengsel toegesê.



*Slegs 2S:3S vorm aangedui

Verdere bewys van die struktuur van die alkohol (153) is verkry deur asetilering.

Die IR-spektrum (plaat 109) toon die afwesigheid van

die hidroksifunksie terwyl die asetaat- en 6-lidring karbo= nielstrekkingsvibrasies by 1740 en 1680 sm⁻¹ onderskeidelik voorkom.

Monasetilering word bevestig deur die MS wat 'n toename van 42 eenhede toon (skema 32, tabel 32).

Die KMR-spektrum (plaat 56, tabel M) toon 'n enkele ali= fatiese asetoksisein (τ 7.87) terwyl die hidroksielproton afwesig is. Die II-3-proton (τ 4.13) ondervind relatief nie so 'n groot ontskerming as in die geval van die monasetaat analoë van maesopsintetra-<u>O</u>-metieleter (τ 3.80) en hepta-<u>O</u>metielzeyherin (τ 3.90) nie. 'n Opmerklike verskil is dat laasgenoemde twee analoë die metileensein (terminale eenheid in die geval van die zeyherinanaloog) as 'n doeblet van doe= blette resoneer en as breë singulette in die geval van die II-3-<u>O</u>-asetiel-hepta-<u>O</u>-metielberchenin - isoberchenin mengsel.

Struktuur <u>154</u> vir die monasetaat volg uit bogenoemde ge= gewens.



*Slegs 2S:3S vorm aangedui

Die verkryging van die monasetaat bevestig die enkele hidroksigroep in die alkohol (153) en gevolglik dat slegs een karbonielgroep in die oorspronklike bercheninhepta- $\underline{0}$ -metiel= eter mengsel met kBH_h gereduseer is.

Konformasie analise

Dit is opvallend dat die KMR-spektra van bercheninen isobercheninhepta-<u>O</u>-metieleter in CDC1₃ chemiese verskui= wing van die II-2-metoksi- en metileenfunksies aandui [ber= chenin - 6.85 en 6.92, 7.24 (J=14.4 Hz) en isobercheninhep= ta-<u>O</u>-metieleter 7.03 en 6.93] relatief tot dié van tetra-<u>O</u>metielmaesopsin (6.70 en 6.87).

Konformasie analise toon dat wanneer die A- en C-ringe van beide die boonste en terminale eenhede die verwagte pla= nêre konformasie inneem (I-3-flavonoïelbinding ekwatoriaal) die metileengroep van die terminale eenheid in die nabyheid van die protone van die I-B-fenielgroep kan lê en dat een van die twee protone aldus sterk ontskerm kan word in die geval van $\left[\frac{2S(I)}{3S(I)}; \frac{2R(II)}{2R(II)}\right]$ of $\left[\frac{2R(I)}{3R(I)}; \frac{2S(II)}{2S(II)}\right]$ konfor= masies.

In die geval van die diastereoisomere met $\left[\frac{2S}{I}; \frac{3S}{I}; \frac{2S}{I}\right]$ $\frac{2S}{II}$ = n $\left[\frac{2R}{I}; \frac{3R}{I}; \frac{2R}{II}\right]$ konformasies is die II-2metoksigroep weer in 'n voordelige posisie vir skerming langs die I-B-fenielgroep van die metielprotone soos in die geval van bercheninhepta-<u>0</u>-metieleter ($b\tau$ + 0.18). Die chemiese ver= skuiwings stem dus ooreen met die voorgestelde konformasies $\left[\frac{2S}{I}; \frac{3S}{I}; \frac{2R}{II}\right]$ of $\left[\frac{2R}{I}; \frac{3R}{I}; \frac{2S}{II}\right]$ en $\left[\frac{2R}{I}; \frac{3R}{I}; \frac{2S}{I}$ $\frac{3R}{I}; \frac{2R}{II}$ of $\left[\frac{2S}{I}; \frac{3S}{I}; \frac{2S}{II}\right]$ vir berchenin- en isobercheninhepta-<u>0</u>-metieleter.

3.30 <u>Neoberchenin en isoneoberchenin {II-2,I-4',II-4,II-4',</u> <u>I-5,II-6,I-7-heptahidroksiflavanoon [I-3,II-5] 2-bensielben=</u> <u>so[b] furan-3(2H)-oon</u>} (155a)

Uit dieselfde fraksie as berchenin en isoberchenin (R_F 0.30 in 2% asynsuuroplossing, v/v) is na metilering met di= metielsulfaat 'n amorfe mengsel verkry. Verdere DLC-skeiding (1,2-dichlooretaan-etielasetaat, 95:5, v/v, sewe ontwikkelings) lewer twee amorfe, opties onaktiewe verbindings, beide rooi met $H_2SO_4-CH_2O$, R_F 0.36 en 0.30, onderskeidelik <u>O</u>-metielneoen -isoneoberchenin genoem. Die molekulêre formule, $C_{37}H_{36}O_{11}$ (akkurate massabepaling) is identies aan dié van die <u>O</u>-metiel= eters van die zeyherins, berchenin en isoberchenin en dui op 'n biflavonoïedstruktuur.

IR-spektra (plaat 110 vir <u>O</u>-metielneoberchenin) van beide eters toon, soos by hepta-<u>O</u>-metielberchenin en -isoberchenin, CO-absorpsie by 1710 en 1680 sm⁻¹, tiperend van vyf- en ses= ledige ringe sodat die verbindings moontlik verwant is aan laasgenoemdes. Verdere bevestiging van 'n verwantskap is uit die MS van die twee <u>O</u>-metieleters verkry wat identies is aan dié van berchenin- en isobercheninhepta-<u>O</u>-metieleter (sien later).

Die KMR-spektra van neo- en isoneoberchenin-<u>O</u>-metieleter (plate 57 en 58, tabel L) stem goed ooreen, behalwe vir rela= tief klein chemiese verskuiwings (sien vergelyking in tabel L), met die van berchenin- en isobercheninhepta-<u>O</u>-metieleter en toon eweneens twee AA[']BB[']-sisteme en 'n een- en tweeproton= singulet aanduidend van 'n interflavoniedbinding tussen hetero= sikliese- en A-ringe. Die aanwesigheid van 'n "heterosikliese" AB-sisteem, J=12.0 Hz in beide spektra (vergelykbaar met te= tra-O-metiel-2,3-<u>tr</u>ans-aromadendrin en hepta-<u>O</u>-metielberche= nin en -isoberchenin, tabelle E en L onderskeidelik) dui dat een van die protone met suurstoffunksie geassosieer is. Ses fenoliese- en een alifatiese metoksigroepe verskyn in beide spektra sowel as 'n verbrede metileensein.

Hierdie gegewens pas in by 'n flavanoonstruktuur wat in die 3-posisie aan 'n terminale eenheid, tetra-<u>O</u>-metielmaesop= sin, in die 5- of 7-posisie gebonde is.

Die bindingsposisie aan die A-ring van die terminale eenheid is in posisie vyf bepaal deurdat een van die feno= liese metoksigroepe nie 'n relatief groot chemiese verskui= wing na hoër veld ondergaan met die afname van KMR-spektra in C_6D_6 (plate 59 en 60 vir hepta-<u>O</u>-metielneo- en -isoneober= chenin onderskeidelik, tabel L) nie. Dit is in teenstelling met die hepta-<u>O</u>-metieleters van berchenin en isoberchenin waar alle fenoliese metoksigroepe na hoër veld verskuif en dui dat een fenoliese metoksigroep nie in 'n posisie <u>orto</u> tot 'n proton is nie. Dit skakel die 7-posisie as 'n bindingspunt uit en dui op posisie vyf as bindingspunt aan die terminale A-ring.

Die gegewens dui op struktuur 155b.



155

a: R=H b: R=Me

Alhoewel die MS-fragmentasie (skema 33, tabel 30) parallel verloop aan dié van berchenin- en isobercheninhep= ta-<u>O</u>-metieleters (sien vergelyking in tabel 30 en vergelyk skemas 30 en 33) kan dit nie uitsluitsel gee oor die inter= molekulêre binding nie (I-3,II-5 of II-7), maar ondersteun dit, in samehang met die KMR-gegewens, die voorgestelde struk= tuur en voorsien verdere bewys van die I-3-bindingspunt met lewering van die basispiek, m/e 476, vanaf die moederioon deur 'n RDA-splyting, kenmerkend van flavanone (sien verkor= te skema; vergelyk aromadendrintetra-<u>O</u>-metieleter en naringe= nintri-<u>O</u>-metieleter, skemas 17 en 24 onderskeidelik).



m/e 656 (22.9; 46.4)*



m/e 180 (3.7; 5.3)

m/e 476 (100%)



m/e 355 (84.9; 97.1) m/e 121 (90.1; 99.6)

*Relatiewe intensiteite van hepta-<u>O</u>-metielneo- en -isoneober= chenin onderskeidelik aangedui.

Verlies van die <u>p</u>-metoksibensielradikaal (m/e 476 \rightarrow 355) sluit, tesame met die teenwoordigheid van die metileen= funksies in die KMR-spektra die α -posisie (bensiel) as 'n kop= pelingspunt uit.

Aangesien beide monsters opties onaktief is en geen on= derlinge omskakeling by <u>ca</u>. 150[°] (volgens DLC) verkry word nie, kan rotasie-isomerie met redelike sekerheid uitgeskakel word.

Soos in die geval van berchenin- en isobercheninhepta-<u>O</u>metieleters (verwys par. 3.28), is die heterosikliese 6-lid= ring vyfpunt koplanêr ("sofa" konformasie) en dui die koppe= lingskonstante $J_{2,3}$ =12.0 Hz op 'n <u>trans</u>-diaksiale oriëntasie volgens die Karplus-verhouding²⁰⁸. Die 2-feniel- en 3-flavo= noïedsubstituente is dus beide ekwatoriaal.

Desgelyks as by berchenin en isoberchenin (drie chiraal= sentra elk, rotasie-isomerie om interflavonoïedbinding buite rekening gelaat) verminder die vasgepende <u>trans</u>-konfigurasie van die boonste eenheid die aantal diastereo-isomere van agt na vier wat deur neo- en isoneoberchenin as twee enantiomere



pare verteenwoordig word. Hul kan as volg voorgestel word:

Die laer R_F -waardes van al vier die bercheninisomere ten opsigte van die twee zeyherinisomere tydens papierchromato= grafie (R_F 0.30 teenoor 0.45 in 2% asynsuuroplossing, v/v) dui weereens op 'n moontlike relatief meer planêre struktuur vir eersgenoemdes.

Konformasie analise

Konformasie analise met behulp van modelle toon dat die I-3,II-5-binding, die metileen- en die II-2-metoksiprotone van die "terminale" tetra-<u>0</u>-metielmaesopsineenheid oënskyn= lik verwyder is van enige sterk skermende of ontskermende ef= fek in alle konformasionele posisies. Dit verklaar moont= lik waarom hierdie seine in relatiewe "normale" posisies voorkom (neoberchenin-, τ 6.89 en 6.79, en isoneoberchenin= hepta-<u>C</u>-metieleter, τ 6.94 en 6.82) tot die van maesopsin= tetra-<u>O</u>-metieleter (τ 6.87 en 6.70) self.

3.31 (⁺)-Laktoon A en -B {II-3,I-4,I-4',II-4,II-4',I-6,II-6heptahidroksi-2-bensielbenso[b]furan-3(2H)-oon[I-2,II-7]2(2H)oon } (156a)

Uit dieselfde fraksie op papier (R_F 0.45, 2% asynsuurop= lossing, v/v) waarin die zeyherins voorkom, is na metilering met dimetielsulfaat en DLC-skeiding (benseen, etielasetaat -7:3), 'n amorfe wit produk, spt 257.5°, R_F 0.29, persbruin met H_2SO_4 -CH₂O verkry. Na verdere DLC-ondersoek (1,2-dichloor= etaan, asetoon - 95:5, vyfmaal ontwikkel) van beide die kris= talle en moederloog is twee wit, amorfe vaste stowwe R_F 0.41 en 0.48 verkry, onderskeidelik die <u>O</u>-metieleters van laktoon A en B genoem. Beide is volgens akkurate massabepalings bi= flavonoïede M⁺ 656 en struktuurisomeries aan die <u>O</u>-metiel= zeyherins en -berchenins, $C_{37}H_{36}O_{11}$.

Opvallend van die IR-spektra (plaat 111 vir die <u>O</u>-metiel= eter van laktoon A) is dat benewens die tipiese 5-lidring COstrekkingsvibrasies (1710 sm⁻¹), 'n verdere CO-absorpsie by 1808 sm⁻¹ voorkom, kenmerkend van 'n β Y-onversadigde Y-lak= toon^{209,210,211}. Dit dui daarop dat 'n 5-lidring soos by tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin sowel as 'n 5-lidlaktoonring teen= woordig is.

Vanweë die bevinding dat uit die dimetielsulfaatmetile= ring van maesopsin tesame met tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin die α -metoksichalkoonanaloog as neweproduk ontstaan (sien later), is dit moontlik dat laktoon A en -B vanaf die zeyherins kan

ontstaan waar die terminale eenheid ringopening gevolg deur bensielsuuromskakeling onder die metileringstoestande as volg kan ondergaan:







OH



R=kumaranonieleenheid

Die KMR-spektrum (plaat 61, tabel I) van laktoon A se <u>O</u>metieleter is in goeie ooreenstemming met dié van die zey= herinhepta-<u>O</u>-metieleters en toon ses aromatiese en een alifatiese metoksiseine. 'n AB-sisteem by hoë veld (τ 5.54 en 6.58, J=14.0 Hz), soos by die <u>O</u>-metielzeyherins, tesame met 'n aromatiese <u>meta</u>-gekoppelde AB-sisteem (3.77 en 3.98, J=2.0 Hz) en 'n singulet (τ 4.02) laat die gedagte ontstaan dat die boonste eenheid en die interflavonoïedbinding (be= vestig deur benseengeïnduseerde verskuiwings uitgevoer op die twee <u>O</u>-metieleters voor herskeiding) dieselfde is as by die O-metielzeyherins.

Twee opvallende verskille in vergelyking met die spektra van die zeyherin-<u>O</u>-metieleters is egter te bespeur. Weens die aanliggende chiraalsentrum verskyn 'n tweede metileensein as 'n doeblet van doeblette (τ 6.78 en 7.05, J=14.0 Hz). Die opval= lendste verskil is egter by die twee AA BB -sisteme waarneem= baar waar een van die lae veld doeblette aansienlike skerming ontvang (τ 3.26) in vergelyking met 'n verwagte waarde laer as ca. τ 2.90.

Aangesien die boonste eenheid dieselfde is as by die <u>O</u>metielzeyherins, volg dit uit die IR-spektra dat die onderste eenheid 'n β , δ -onversadigde δ -laktoon heterosikliese eenheid besit.

Hierdie voorstelling verklaar moontlik die abnormale voorkoms van die AA'BB'-sisteme deurdat die II-2'- en II-6'protone geskerm word deur die effek van die magnetiese aniso= tropie van die karbonielgroep van die laktoonring (modelle).

Op grond van bogenoemde spektrometriese bewyse is struk= tuur <u>156b</u> aan die hepta <u>O</u>-metieleter van die laktoon A toe= geken.



156

a: R=H b: R=Me

Alhoewel massaspektrometrie (skema 34, tabel 33) nie die laktoonring direk kan bevestig nie, korreleer dit wel met die struktuur (156b) en verloop met enkele uitsonderings feitlik parallel aan dié van die <u>O</u>-metielzeyherins. 'n Opvallende ver= skil is egter die verlies van metanol vanaf beide die moeder= ioon en basispiek. (Dié verlies is nie waargeneem by tetra-<u>O</u>metielmaesopsin en sy 7-broom- en 7-metielderivate en by die fragmentasie van die zeyherinhepta-<u>O</u>-metieleters nie.) Die basispiek word, soos by die zeyherin-<u>O</u>-metieleters, verkry deur <u>p</u>-metoksibensielradikaalverlies vanaf die moederioon (boonste eenheid).

'n Verdere prominente fragment m/e 193, 18.2% kom voor terwyl dit afwesig is by die zeyherineters.



m/e 193; 18.2%

Bogenoemde fragment word verkry deur aanvanklike horison= tale splyting gevolg deur <u>p</u>-metoksibensielradikaalverlies en waterstofoordrag uit die boonste eenheid.

Opvallend is die splyting van die laktoonring na <u>p</u>-metok= sibensielradikaalverlies vanaf die moederioon, met lewering van die prominente fragment m/e 371, 60.4% gevolg deur kool= stofmonoksiedverlies:



ίχ.

m/e 371; 59.7%



m/e 343; 7.1%

Die KMR-spektrum (plaat 62, tabel I) van die <u>C</u>-metieleter van laktoon B (R_F 0.48; 1,2-dichlooretaan - asetoon, 95:5, v/v, vyfmaal ontwikkel) is in goeie ooreenstemming met dié van die hepta-<u>O</u>-metieleter van laktoon A. Die twee AA[']BB[']-sisteme oorvleuel mekaar egter (hoër veld gedeelte) terwyl die meti= leensein (onderste eenheid) as 'n breë singulet verskyn omdat die protone nie ekwivalent is weens die naasliggende chiraal= sentrum. Behalwe vir klein chemiese verskuiwings is al die an= der elemente van die <u>O</u>-metieleter van laktoon A teenwoordig.

Die fragmentasie (skema 34, tabel 33) verloop parallel aan dié van laktoon A se <u>O</u>-metieleter en toon slegs klein ver= skille in die relatiewe intensiteite. Derhalwe word struktuur 156b ook aan die O-metieleter van laktoon B toegesê.

Aangesien beide verbindings twee chiraalsentra besit (ro= tasie om die interflavonoïedbinding buite rekening gelaat aan= gesien geen omskakeling na die termodinamiese minder stabiele vorm by <u>ca</u>. 150° verkry is, is vier diastereo-isomere vorms moontlik. Aangesien beide die <u>O</u>-metieleters van die laktone opties onaktief is, verteenwoordig hulle die vier diastereoisomere as twee pare enantiomere. Die relatiewe- en absolute konfigurasie van beide enantiomere pare is onbekend, maar word as volg aangedui, alhoewel hul nie spesifiek aan laktoon A of B toegesê kan word nie:





.150



Daar dien op gelet te word dat beide die laktone waar= skynlik nie natuurprodukte is nie, maar moontlik neweproduk= te wat tydens dimetielsulfaat metilering ontstaan.

Konformasie analise

Konformasie analise met behulp van Dreiding modelle dui aan dat die ontskerming van die $-CH_2$ -protone van die "boonste" eenheid (τ 5.54 en 6.58, en 5.70 en 6.58, J=14.0 Hz vir die <u>O</u>-metieleter van laktoon A en -B onderskeidelik relatief tot die van tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin, τ 6.87) tewyte kan wees aan die nabyheid van òf die II-6-metoksi- òf die heterosikliese suurstof waar die II-A- en II-C-ring reghoekig of naastenby reghoekig is met die ooreenstemmende I-A- en I-C-ringe. Die differensiële ontskerming, tewyte aan die aangrensende chi= raalsentrum, word moontlik beklemtoon deur die nabyheid van bogenoemde twee suurstowwe.

In die geval van die hepta-<u>O</u>-metieleter van laktoon A is dit opvallend dat die relatiewe chemiese verskuiwings van die $-CH_2$ -protone van die terminale eenheid (bensofuran-2-oon= eenheid) aansienlik is, $\Delta \tau$ 0.27, J=14.0 Hz, in teenstelling met dié in laktoon B hepta-<u>O</u>-metieleter, $\Delta \tau$ 0.16, J=14.0 Hz (beide ten opsigte van hepta-<u>O</u>-metielzeyherin). Die rede vir die verskil tussen die twee pare enantiomere is nie duidelik uit konformasie analise nie.

3.32 (⁺)-Rhamnin { α , II-2', I-4', II-4, II-4', I-5, II-6', I-7-okta= hidroksiflavanoon [I-3, II-3']-trans-chalkoon} (157a)

Die fraksie na papierchromatografie (R_F 0.30, 2% asyn= suuroplossing, v/v) lewer na dimetielsulfaat metilering 'n amorfe, opties onaktiewe biflavonoïed-<u>O</u>-metieleter, $C_{38}H_{38}O_{11}$, M^+ 670, volgens akkurate massabepaling, R_F 0.44 in 1,2-di= chloroetaan, asetoon - 9:1 (v/v), drie maal ontwikkel. Die <u>O</u>-metieleter toon 'n vaalbruin kleur met $H_2SO_4-CH_2O$.

Die IR-spektrum (plaat 112) besit CO-strekkingsvibrasies by 1678 sm⁻¹ met 'n skouer by 1662 sm⁻¹ terwyl geen absorpsie by 1710 sm⁻¹ (tiperend van vyfledige ringe) teenwoordig is nie. Eersgenoemde twee strekkingsvibrasies is in goeie ooreenstem= ming met die van flavanone en konvensionele- sowel as α -metok= sichalkone onderskeidelik. Dit, tesame met die massa (M⁺ 670) lei tot die vermoede dat die verbinding moontlik uit 'n flava= noon gebonde aan 'n α -metoksichalkoon, bestaan.

Die KMR-spektrum in CDCl₃ (plaat 63, tabel N) van die <u>O</u>metieleter (157b) toon twee AA'BB'-sisteme aanduidend van twee <u>p</u>-gesubstitueerde fenielsisteme terwyl 'n "heterosikliese" ABsisteem (τ 4.10 en 5.39, J=12.0 Hz) dui op die 2- en 3-protone van 'n flavanooneenheid wat op C₃ gesubstitueerd is. Die spek= trum toon agt metoksigroepe met fenoliese of enoliese karak= ter, terwyl die afwesigheid van 'n alifatiese metoksigroep en 'n breë singulet of 'n hoë veld AB-sisteem opmerklik is. In die hoër veld aromatiese gebied verskyn 'n <u>meta</u>-gekoppelde AB-sis= teem (τ 3.83 en 3.87, J=2.0 Hz) wat 'n eenprotonsingulet (τ 3.84) oorvleuel, tiperend van A-ring protone en aanduidend dat een van die A-ringe by die interflavonoëedbinding betrokke is. Bogemelde saam met die teenwoordigheid van 'n addisionele (aro= matiese) proton as 'n singulet (τ 3.78) bevestig die vermoede dat die okta-<u>O</u>-metieleter moontlik uit 'n flavanoon as boonste eenheid vanuit posisie I-3 aan 'n α -metoksichalkoon se A-ring as onderste eenheid kan bestaan.

Die spektrum in C_6D_6 (plaat 64, tabel N) in verhouding tot dié in CDCl₃ (plaat 63, tabel N) toon dat twee metoksi= groepe in C_6D_6 oplossing nie na relatief hoër veld verskuif nie, tewete 'n α -metoksigroep (sien KMR-spektrum van $\alpha, 2', 4, 4',$ 6'-pentametoksi-<u>trans</u>-chalkoon in C_6D_6 , plaat 17) en 'n feno= liese metoksigroep sonder 'n proton in die <u>orto</u>-posisie. Dit laat toe vir 'n bindingspunt aan 'n α -metoksichalkoon as onder= ste eenheid in die II-3'- of II-5'-posisie (kyk 157).

Die MS (skema 35, tabel 34) dui verder op 'n flavanoon- α -metoksichalkoon biflavonoïedstruktuur met 'n I-3,II-3'(II-5')binding. Die basispiek (m/e 490) ontstaan deur 'n RDA-splyting direk vanaf die moederioon. Die verlies van metoksiradikale vanaf sowel die moederioon as die basispiek is tiperend van α -metoksichalkone^{36,200}. Die verkryging van die fragment m/e 327 (56.3%) is slegs rasionaliseerbaar vanaf 'n flavanoon- α metoksichalkoon met 'n I-3,II-3' of II-5' interflavonoïedbin= ding.



m/e 490 **(1**00%)



m/e 327 (56.3%)

'n Fragment m/e 358, dieselfde as die van α ,2',4,4',6'pentametoksi-<u>trans</u>-chalkoon, is aanduidend van horisontale splyting gevolg deur waterstofradikaaloordrag (vergelyk ske= ma 13).

Op grond van bogenoemde getuienis en fotolise na die <u>cis</u>isomeer (verwys par. 3.33) is struktuur <u>157b</u> vir die okta-<u>O</u>metieleter voorgestel.



<u>157</u>*

a: R=H b: R=Me

*Slegs 2S:3S enantiomeer aangedui.

Die koppelingskonstante $J_{2,3}$ =12.0 Hz dui op 'n <u>trans</u>diaksiale rangskikking vir die I-2- en I-3-protone. Met die aanname dat ring I-C die "sofa" konformasie besit, volg dit dat die 2-feniel- en 3- α -metoksichalkoon substituente ekwatoriaal gerangskik is. Met een chiraalsentrum teenwoordig en rotasie-isomerie buite rekening gelaat, is slegs twee dia= stereo-isomere moontlik as 'n enantiomere paar. Gebrek aan op= tiese aktiwiteit van die okta-<u>O</u>-metieleter van rhamnin, die flavoniel-<u>trans</u>-chalkoon, bevestig bogemelde vermoede.

Soos in die geval van laktoon A en B bestaan die moont= likheid dat die flavoniel-<u>trans</u>-chalkoon, rhamnin, uit een van die berchenins tydens metilering gevorm word deur ring= opening van die terminale eenheid. Die bestaan van die fla= voniel-<u>trans</u>-chalkoon as natuurproduk met 'n α -hidroksichalkoon as terminale moïeteit is egter nie uitgesluit nie.

3.33 <u>Die fotolise van okta-0-metielflavoniel-</u>trans<u>-chalkoon</u> (157b)

Bewys van die <u>trans</u>-vorm van die terminale eenheid van die flavonielchalkoon (157b) is verkry deur fotolise na die ooreenstemmende <u>cis</u>-vorm (158) van die terminale eenheid.



Die IR-spektrum van die <u>cis</u>-isomeer toon soos in die ge= val van die <u>trans</u>-isomeer CO-absorpsie by 1679 sm⁻¹ met 'n skouer by 1662 sm⁻¹. Die MS (skema 35, tabel 34) is in oor= eenstemming met die van die <u>trans</u>-vorm.

Die KMR-spektrum (plaat 65, tabel N) toon die 8- en 6protone (ring I-A) as 'n <u>meta</u>-gekoppelde AB-sisteem (τ 3.78 en 3.97 onderskeidelik) en die β - en 5'- (of 3'-) protone (ring II-A) by τ 3.80 en 4.00 respektiewelik. Laasgenoemde toeseggings is egter spekulatief. 'n AB-sisteem (τ 5.43 en 4.15, J=12.0 Hz) dui dat ring I-C geen verandering ondergaan het nie en dat die boonste moïeteit van beide die <u>trans</u>- en <u>cis</u>-verbindings identies is.

Die KMR-spektrum (plaat 66, tabel N) in C_6D_6 toon dat een metoksigroep nie na relatief hoër veld verskuif nie en bevestig weereens die bindingspunt in die 3'- of 5'-posisie van die terminale eenheid. Opvallend, soos in die geval van $\alpha, 2', 4, 4', 6'$ -pentametoksi-<u>cis</u>-chalkoon (plaat 29), verskuif die α -metoksigroep na hoër veld. Hierdie verskynsel is in teen= stelling met beide flavoniel-<u>trans</u>-chalkoon (157b; plaat 64) en $\alpha, 2', 4, 4', 6'$ -pentametoksi-<u>trans</u>-chalkoon waar die α -metok= sigroep nie na hoër veld verskuif nie. Geen verklaring is hiervoor beskikbaar nie.

3.34 $(\stackrel{+}{-})$ -Bibensokumaranonielmetaan $\{I-2, II-2, I-4, II-4, I-4', II-4', II-4', II-4', I-4', II-4', I-4', II-4', II-4',$

Dieselfde fraksie op papier (R_F 0.58, 2% asynsuuroplos= sing, v/v) waaruit tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin, sy 7-metielana= loog en die α -metoksichalkoon geïsoleer is, lewer na metile= ring met dimetielsulfaat 'n biflavonoïed met struktuurformule $C_{39}H_{40}O_{12}$, volgens akkurate massaspektrometrie. Die amorfe

<u>O</u>-metieleter (R_F 0.42, heksaan-asetoon, 6:4) vertoon donker= rooi met H_2SO_4 -CH₂O.

Karakteristiek van die IR-spektrum (plaat 113) van die <u>O</u>-metieleter is die intense CO-strekkingsvibrasie (1710 sm⁻¹) tipies van 5-lidringe sodat soos in die geval van die <u>O</u>-metiel= zeyherins moontlik twee 5-ledige ringe teenwoordig kan wees.

Opmerklik van die KMR-spektrum van die <u>O</u>-metieleter (plaat 67, tabel 0) is die duplisering van seine van veral die AA'BB'sisteem, die alifatiese- en metileenseine, sodat die verbin= ding moontlik òf 'n rotameriese- òf diastereo-isomeriese meng= sel, waarskynlik laasgenoemde, is. Geen poging is aangewend om samesmelting van seine te ondersoek met verhitting van die monster tydens die afname van spektra nie.

Die duplisering van seine dui daarop dat die verbinding moontlik uit twee pare enantiomere bestaan. Hoewel verfynde DLC-skeidingstegnieke waarmee sukses behaal is in die geval van die twee zeyherin-, die twee pare berchenin- en twee lak= toonhepta-<u>O</u>-metieleters, toegepas is, kon geen resolusie ver= kry word nie.

Die KMR-spektrum van die <u>O</u>-metieleter skep dadelik die indruk dat die verbinding uit twee tetra-<u>O</u>-metielmaesopsineen= hede bestaan. Die chemiese verskuiwings van die protone van die boonste eenheid relatief tot die van die terminale eenheid dui aan dat die interflavonoïedbinding nie op dieselfde punte aan die twee molekuul "helftes" geheg is nie en aldus 'n onsim= metriese biflavonoïede as geheel vorm. Die spektrum verskil egter van die van die <u>O</u>-metielzeyherins deurdat die "heterosikliese" AB-sisteem afwesig is en dat twee pare alifatiese metoksi- en metileenseine teenwoordig is (τ 6.78 - 7.08).

Die aard van die interflavonoïedbinding kan egter uit

die KMR-spektra afgelei word. Die aanwesigheid van vyftien seine (twee oorvleuel mekaar by τ 3.4C), aanduidend van twee p-gesubstitueerde fenielsisteme, skakel die I-B- en II-Bringe as bindingspunte uit terwyl die aanwesigheid van die twee pare alifatiese- en metileenseine posisies I-2 en II-2 as koppelingspunte uitskakel. Twee eenprotonsingulette (τ 3.80 en 4.17) dui dat interflavonoïedbinding deur die I-A- en II-Aringe is. Benseengeinduseerde verskuiwings (plaat 68, tabel 0) toon dat slegs een fenoliese metoksigroep nie na hoër veld verskuif nie. Dit skakel 'n I-7, II-7-binding uit sodat die binding I-5, II-7 moet wees. Tesame met die fenoliese metok= sisein word 'n addisionele metileensein blootgestel. Die rela= tief lae veld (τ 6.44 in vergelyking met 7-metieltetra-0-me= tielmaesopsin, τ 6.90) waarby die sein voorkom lei tot die gevolgtrekking dat die metileengroep moontlik dubbeld bensi= lies is, dit wil sê in die interflavonoïedbinding tussen die I-A- en II-A-ringe.

Die integrale kurwe dui op ses aromatiese- en twee alifa= tiese metoksigroepe.

Die MS (skema 36, tabel 35) (M⁺ 700) ondersteun 'n struk= tuur wat uit twee tetra-<u>O</u>-metielmaesopsineenhede bestaan met 'n intermolekulêre binding wat 'n metileengroep insluit uit die volgende diagnostiese brokstukke:



m/e 415 (17.6%)



m/e 415 (17.6%)





m/e 357 (5.7%)







m/e 193 (88.2%)

m/e 193 (88.2%)

Op grond van bogenoemde spektrometriese getuienis is struktuur <u>159b</u> aan die okta-<u>O</u>-metieleter toegeken.



<u>159</u>



Met twee chiraalsentra (rotasie-isomerie om die inter= molekulêre binding nie oorweeg nie) is vier diastereo-isome= re moontlik. Weens gebrek aan optiese aktiwiteit verteenwoordig bibensokumaranonielmetaan beide van die twee moontlike enan= tiomere pare.

Die hoër mobiliteit van bibensokumaranonielmetaan op sel= lulose ten opsigte van die zeyherins en berchenins kan toe= geskryf word aan die oorweging dat die kwasi-<u>aksiale</u> oriënta= sie van beide die I-2- en II-2-hidroksi- en bensielfunksies 'n maksimum afwyking van die planêre rangskikking veroorsaak om aldus affiniteit vir sellulose tot 'n minimum te beperk³⁶ ter= wyl die CH_2 -groep van die intermolekulêre binding 'n verdere afwyking van planariteit van die twee molekuul "helftes" te= weegbring.

3.35 (+)-7-(4-Hidroksibensiel)maesopsin (160a)

Dieselfde fraksie op papier (R_F 0.45, 2% asynsuuroplossing, v/v) waarin die zeyherins voorkom, lewer na dimetielsulfaat= metilering 'n verdere 7-gesubstitueerde analoog van tetra-<u>O</u>metielmaesopsin as 'n amorfe verbinding, R_F 0.49 in heksaan asetoon, 6:4 wat donkerrooi met $H_2SO_4-CH_2O$ vertoon.

Massaspektrometrie bepaal die struktuurformule as C₂₇H₂₈O₇ sodat die verbinding streng gesproke nie as 'n biflavonoïed geklassifiseer kan word nie.

Die IR-spektrum (plaat 114) toon die konvensionele COstrekkingsvibrasie van 'n vyflidring by 1710 sm⁻¹.

Die KMR-spektrum (plaat 69, tabel P) toon elemente van beide die spektra van tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin en sy 7-metiel= analoog, dog is die volgende addisionele seine teenwoordig: 'n tweede AA'BB'-sisteem (τ 2.98 en 3.40) aanduidend van <u>p</u>gesubstitueerde sisteme, 'n ekstra fenoliese metoksigroep

(τ 6.32) en bibensiliese metileenfunksie (τ 6.19).

Dit laat, tesame met 'n massa toename van 120 eenhede in vergelyking met tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin, die vermoede ont= staan dat 'n tweede <u>p</u>-metoksibensielgroep aan die A-ring van tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin gebonde is. Dit word ondersteun deur 'n hoë veld (aromatiese gebied) eenprotonsingulet (τ 4.09). In die KMR-spektrum (plaat 6, tabel A) van die analoë 7-me= tieltetra-<u>O</u>-metielmaesopsin resoneer die 5-proton by τ 4.07. Die spektrum van die <u>O</u>-metieleter in C₆D₆ (plaat 70, tabel P) laat al vier fenoliese metoksigroepe na 'n relatief hoër veld verskuif wat die bindingspunt op die 7-posisie van tetra-<u>O</u>metielmaesopsin aandui.

Verdere ondersteuning van die struktuur is verkry deur die MS (skema 37, tabel 36) wat die volgende beduidende brokstukke aandui:



m/e 343 (100%)

m/e 343 (100%)



m/e 193 (47.9%)



m/e 237 (12.2%)

Op grond van bogenoemde data is die struktuur <u>160b</u> aan





a: R=Hb: R=Me

Met slegs een asimmetriese koolstof (C_2) is twee diaste= reo-isomere moontlik wat deur <u>160</u>, weens optiese onaktiwiteit, as 'n enantiomere paar verteenwoordig word.

C. Addendum

Optiese aktiwiteit van maesopsin en die O-metieleters van maesopsin, zeyherin, isozeyherin, berchenin en isoberchenin.

Die waarneming dat die <u>O</u>-metieleters van die hoofkompo= nente (maesopsin-, zeyherin-, isozeyherin-, berchenin- en isoberchenin-<u>O</u>-metieleters) uit <u>B. zeyheri</u> almal opties on= aktief is, het aanleiding gegee tot die vermoede dat rasemi= sering moontlik volg uit een of meer van die volgende: (i) verhitting, (ii) suurtoestande gedurende chromatografie of (iii) inwerking van alkali gedurende hul metilering met di= metielsulfaat onder sogenaamde watervrye toestande.

Om laasgenoemde te toets is kristallyne maesopsin onder bogenoemde toestande gemetileer. Die produkte (volle <u>O</u>-metiel= eters van beide α -metoksichalkoon en maesopsin in die verhou= ding van <u>ca</u>. 1:7) het getoon dat beperkte ringopening geduren= de metilering plaasvind; 'n resultaat dui op die moontlikheid van rasemisering van maesopsin.

Ondersoek op die <u>O</u>-metieleters van maesopsin, zeyherin, isozeyherin, berchenin en isoberchenin is dus gedoen deur chromatografiese skeiding (verwys eksperimenteel) maar sonder toepassing van hitte, en sonder asynsuur in die loopmiddel (water). Die daaropvolgende metilering is met diasometaan.

Die <u>O</u>-metieleters van al die verbindings toon optiese aktiwiteit soos aangedui deur hul SD-kurwes (plate 123 - 127).

Hierdie belangrike bevinding toon aan dat die 2-hidrok= si-2-bensielkumaranoon uit α-hidroksichalkoon ontstaan deur bemiddeling van ensieme en nie uit 'n α-hidroksichalkoon 2-hidroksi-2-bensielkumaranoonewewig nie. Bogemelde benadering skep die geleentheid om die absolute konfigurasies van hier= die klasse verbindings deur x-straal anomale verstrooiings= metodes te bepaal.

D. Die rooi pigment.

Geen afleiding aangaande die struktuur van die rooi pig= ment kon uit die beskikbare fisiese gegewens gemaak word nie.

Die molekuul is egter hidrofobies (R_F 0.0 in 2% asynsuur= oplossing op sellulose) en moet 'n chromofoor(e) besit wat vir die intense donkerrooi kleur verantwoordelik is. Die UV-spek= trum in metanol toon absorpsie maksima by 267, 300, 400 en 536 nm (plaat 122) moontlik aanduidend van aromatiese karakter.

Uit 'n alkalismelting²¹² uitgevoer op die rooi pigment, is aanduidings van <u>p</u>-hidroksibensoësuur verkry, aanduidend op die bestaan van 'n aromatiese kern in die pigment. Die bevinding is egter in direkte teenstelling met die KMR-gegewens (plaat 71) van die pigment (fenoliese vorm) wat geen protone in die aromatiese gebied toon nie. 'n Opvallende breë sein, τ 5.32, kan moontlik aan -CH=-groepe toegeskryf word. Die IR-spektrum (plaat 115, KBr), toon intense OH-absorpsie (~3500 sm⁻¹) terwyl absorpsie by 1650 sm⁻¹ moontlik aan karbonielfunksies toege= skryf kan word. Die MS (tabel 37) toon M⁺ 414, 25.3% met die basispiek by m/e 44 en toon twee opeenvolgende CO-verliese vanaf die basispiek, m/e 386, 27% en 358, 12%, aanduidend van minstens twee CO-groepe.

Weens gebrek aan materiaal kon geen omskakelingsreaksies op die pigment uitgevoer word nie.

Opvallend is dat die donkerrooi kleur in metanoloplossing binne 24 - 36 uur tot ligbruin in indirekte sonlig verander. Op sellulose, selfs in direkte sonlig, bly die rooi kleur eg= ter vir lang periodes behoue. E. <u>Die eerste waargenome oksidatiewe koppeling aan die β -posisie van 'n chalkoon²¹³.</u>

Dit word algemeen aanvaar dat I-3,II-8-gekoppelde bifla= vonoïede waarin bv. 'n 4['],5,7-trihidroksiflavanooneenheid aan 'n analoog (<u>161</u>, R=dihidroflavanol-, flavanoon-, flavoon- of 2-hidroksi-2-bensielkumaranooneenhede, laasgenoemde I-3,II-7gekoppel) verbind is, biogeneties uit oksidatiewe koppeling ontstaan^{70,147,157,214}. Die voorgestelde oorsprong is voorgestel as uit die chalkoon (162) <u>via</u> sy kanoniese vorm (163) wat aan die A-ring (fenoksiradikaal) van 'n tweede flavonoïedeenheid aanheg. Geen pogings is tot dusver aangewend om die omskake= lings in vitro te ondersoek nie.



161



<u>162</u>



163

Daar is dus gepoog om α -(4-hidroksi-2,6-dimetoksifeniel)-2',4-dihidroksi-4',6'-dimetoksi-<u>trans</u>-chalkoon (168) vanaf die <u>trans</u>-chalkoon (164a) en 3,5-dimetoksifenol (166) onder tipiese oksidatiewe toestande vir fenoloksidasie, alkaliese K_3 Fe(CN)₆^{22,57} deur middel van die kanoniese vorm (<u>165</u> en <u>167</u> onderskeidelik) van die chalkoon (164a) en die dimetok= sifenol (166) te berei. Die verwagte produk sou dan <u>via</u> β - en α siklisering analoë van die berchenin- en zeyherin tipe bi= flavonoëede respektiewelik lewer. 'n KMR-studie sou in laasge= noemde geval die skermende invloed van die "groot" fenoliese substituent op die metielprotone van die "boonste" eenheid be= vestig.



164

a: R=H

b: R=Ac

Die beplande sintetiese roete is as volg:



<u>168</u>

Herhaling van hierdie reaksie met 2,4['],6-tri-<u>O</u>-metiel= maesopsin (169), in plaas van 3,5-dimetoksifenol, <u>via</u> die ka= noniese vorm (170) gevolg deur siklisering, sou 'n metode vir die sintese van die zeyherins en berchenins daarstel:





zeyherin analoog

berchenin analoog

Die sintese van die benodigde <u>trans</u>-chalkoon²¹³ (164a) is gedoen deur konvensionele aldolkondensasie tussen 2[']-hidrok= si-4['],6[']-dimetoksi-asetofenoon en 4-hidroksibensaldehied²². Die KMR-spektrum (plaat 72, in asetoon-d₆, tabel Q) van die produk toon twee fenoliese metoksifunksies (τ 5.98 en 6.12). Opmerklik is dat die twee hidroksifunksies nie opgespoor kon word nie. Asetilering lewer egter 'n diasetaat²¹³ (164b) waarvan die KMR-spektrum (plaat 73, tabel Q) die <u>O</u>-asetiel= protone by τ 7.68 en 7.82 aandui, bevestigend van die twee hidroksifunksies.

Die fragmentasie van die dihidroksi- en di-<u>O</u>-asetiel-<u>trans</u>-chalkone (skemas 38 en 39 onderskeidelik) bevestig die strukture met M^+ m/e 300, 100% en M^+ m/e 384, 40.6%. Beide toon prominente fragmente na splyting van die karboniel- en die α -koolstofbinding.

Onder oksidatiewe toestande^{22,57} met alkaliese $K_3Fe(CN)_6$ ondergaan die chalkoon (164a) α -siklisering na 4[']-hidroksi-4,6-dimetoksiauroon²¹³ (172) waarvan die struktuur bevestig is deur KMR (plaat 74, tabel R) en MS (skema 40, tabel 40).

Herhaling van dieselfde reaksie in teenwoordigheid van oormaat dimetoksifenol gee β -koppeling in plaas van die ver= wagte α -koppeling. Reaksie van die <u>trans</u>-chalkoon (164a) en 3,5-dimetoksifenol (166) in alkaliese K₃Fe(CN)₆ lewer dus, be= newens die auroon (172) 'n verbinding wat met behulp van fisiese metodes as 'n diastereo-isomeriese mengsel van 2-[α -(4-hidrok= si-2,6-dimetoksifeniel)-4-hidroksibensiel]-4,6-dimetoksibenso= [b] furan-3(2H)-one²¹³ (171a) gekarakteriseer is.



a: R=H; b: R=Ac

DLC-ondersoek in 1,2-dichlooretaan, asetoon - 97:3 (v/v, vier ontwikkelings) dui op die teenwoordigheid van vier dia= stereo-isomere (R_F 0.17, 0.12, 0.09 en 0.03) wat in die KMR-spektrum as twee enantiomere pare verteenwoordig word.

Die KMR-spektrum (plaat 75, tabel S, in asetoon-d₆) van die gemengde diol (171a) toon in die heterosikliese gebied twee pare doeblette (τ 4.34, 4.39, 5.37 en 5.47, J=10.6 Hz) wat dui op die 2- en 3-protone van 3-gesubstitueerde flavanone soos tetra-<u>O</u>-metiel-2,3-<u>trans</u>-aromadendrin en die <u>O</u>-metiel= eters van die berchenins.

IR-spektra dui egter op 'n vyfledige ringsisteem weens CO-strekkingsvibrasies by 1700 sm⁻¹ (plaat 116).

Die MS (skema 41, tabel 41) toon geen aanduiding van 'n RDA-tipe splyting nie, maar wel die difenielmetaanfragment m/e 259, 100% (173a) wat 'n seslidring uitsluit en aldus kop= peling in die β -posisie bevestig.



173

a: R=Hb: R=Ac

Asetilering van die mengsel diastereo-isomere gevolg deur DLC-skeiding in 1,2-dichlooretaan, asetoon – 97:3 (v/v, vier ontwikkelings) lewer twee diasetate (171b), R_F 0.50 en 0.44, as amorfe enantiomere. Die KMR-spektra (plate 76 en 77
onderskeidelik, tabel S) toon die twee asetoksigroepe by τ 7.83. Bewys van die intermolekulêre binding van die 4-posisie van die 3,5-dimetoksifenol word verkry deur tweeprotonsingulette (τ 3.63 en 3.65 onderskeidelik vir die diasetate met R_F 0.50 en 0.44) wat dui op chemiese ekwivalensie van die 3''- en 5''protone. In die diolmengsel is dié singulet weens oorvleueling met die 5- en 7-protone nie duidelik nie.

'n Koppelingskonstante van 10.6 Hz vir beide die diolmengsel en die twee diasetate dui op 'n <u>trans</u>-diaksiale rangskikking vir die 2- en α -protone³².

Beide diasetate toon weereens 5-lidring CO-strekkingsvi= brasies by 1700 sm⁻¹ (plaat 117) wat ondersteun word deur die afwesigheid van RDA-splyting in die MS (skema 42, tabel 42). Die difenielmetaanfragment, m/e 343, 100% (173b), soortgelyk aan die by die diol, bevestig die koppeling in die β -posisie. Die fragment word direk verkry vanaf die moederioon, bevestig deur 'n <u>meta</u>stabiele piek by m/e 219.4 sowel as deur dogterioon= analise.

Na aanleiding van die KMR-gegewens van die koppelingspro= duk (171a en b) kan die struktuur stereochemies as volg ge= skryf word:





<u>171</u>^{**-**}

a: R=H; b:R=Ac

*Slegs een enantiomeer in beide gevalle aangedui.

Die voorgestelde meganisme vir die koppeling en omskake= ling na die diastereo-isomeriese diolmengsel is vry radikaal vorming op die 2'-hidroksigroep (174) gevolg deur aanval van laasgenoemde op die α , β -dubbelbinding om 'n resonans gestabili= seerde bensiliese β -radikaal (175) te lewer. Laasgenoemde onder= gaan 'n oksidatiewe waterstofradikaalverlies in die 2-posisie om die auroon (172) te vorm. Terselfdertyd vind 'n direkte kop= peling van <u>175</u> met die kanoniese vorm (167) van die fenoksiradi= kaal (176) plaas om die α -bensielgesubstitueerde 2-bensielbenso= furanoon te lewer.



'n Alternatiewe dog moontlik meer aanvaarbare meganisme vir die koppeling volg uit onlangse werk^{π} wat dui op die moontlik= heid dat die biradikaal (177) na siklisering deur die fenolaat= anioon (178) as volg aangeval kan word:

*Persoonlike mededeling, Dr. D. Ferreira, Departement Chemie, U.O.V.S., Bloemfontein.





Die diastereo-isomere diolmengsel ontstaan dus nie uit die auroon (172) nie aangesien koppeling met <u>167</u> dan in die 2-posisie van die auroon (172) se kanoniese vorm (179) sou geskied.



179

Aangesien oksidasie van die auroon (172) geen produk le= wer nie is dit 'n eenduidige bewys dat die diol (171a) uit die chalkoon (164a) ontstaan en dat koppeling deur middel van die tussenverbinding (179) nie bereik kan word nie.

HOOFSTUK IV

Flavonoïede en 'n stilbeen uit die kernhout van Berchemia dis= color en enkele omskakelingsreaksies.

4.1 Inleiding

Aangesien <u>Berchemia</u> <u>discolor</u> taksonomies nou verwant is aan <u>B. zeyheri</u> en die twee spesies mekaar geografies oorvleuel, is 'n aanvullende ondersoek op die kernhoutstowwe van eersge= noemde gedoen om te bepaal in welke mate die twee spesies tak= sonomies ooreenstem.

Opvallend is die kleurverskil van die kernhout; rooipienk by <u>B. zeyheri</u> en geelbruin tot bruin by <u>B. discolor</u>. 'n Moont= like verklaring op chemiese grondslag is hiervoor gevind.

Die volgende behels 'n kort bespreking van sommige van die verbindings uit die kernhout, asook enkele omskakelingsreaksies op sommige uitgevoer.

4.2 a, 2', 3, 4, 4', 6'-Heksahidroksi-trans-chalkoon (180a)

Die α -hidroksichalkoon (180a) verteenwoordig slegs die derde^{26,28,33} in 'n reeks natuurlike α -hidroksichalkone en is as die heksametieleter (180b) en die heksasetaat (180c) met behulp van fisiese metodes gekarakteriseer. Bewys vir die <u>trans</u>-vorm is verkry deur fotolitiese omskakeling van <u>180b</u> na die cis-isomeer (181).





a: R=H; b: R=Me; c: R=Ac



Die IR-spektrum van die metieleter (180b) toon CO-strek= kingsvibrasies by 1665 sm⁻¹ wat in goeie ooreenstemming met dié van die pentametoksianaloog (1660 sm⁻¹) uit rooi ivoor is (verwys par. 3.11).

Die KMR-spektrum (plaat 78, tabel T) van die heksametiel= eter (180b) toon 'n ABC-sisteem in die aromatiese gebied en 'n tweeprotonsingulet [τ 3.82 (τ 3.82)^{*} aanduidend van chemiese ekwivalensie van die 3'- en 5'-protone] wat die fenoliese sub= stitusiepatroon van die B- en A-ringe bevestig. 'n Eenproton= singulet τ 3.45 (τ 3.44)^{*} verteenwoordig die β -proton terwyl ses metoksigroepe met aromatiese karakter teenwoordig is.

In samehang hiermee toon die KMR-spektrum (plaat 79, tabel T) van die asetielderivaat (180c) ses asetoksifunksies en bevestig dus die aantal hidroksifunksies in <u>180a</u> bo twyfel. Die KMR-spektrum van die heksasetaat (180c) toon 'n groot chemiese verskuiwing na lae veld vir die 3'- en 5'-protone en die β proton ($\Delta \tau$ -0.85 en $\Delta \tau$ -0.42 onderskeidelik) ten opsigte van dié van die heksametielderivaat (180b).

Die MS van die heksametiel- en heksasetoksi-<u>trans</u>-chalkone (skemas 43 en 44, tabelle 43 en 44 onderskeidelik) toon, soos in die geval van die pentametiel- en pentasetoksi-<u>trans</u>-chal= koon (124b en c, verwys par. 3.11 en 3.12) fragmentasie hoof= saaklik deur verlies van funksionele groepe voor en na α -sply= ting. Sodoende word bewys gelewer vir die A- en B-ringgedeeltes.

Fotolise van die heptametoksi-<u>trans</u>-chalkoon (180b) lewer die <u>cis</u>-isomeer (181). Hierdeur word bewys vir die <u>trans</u>-vorm (laer energie toestand) verkry.

Die KMR-spektrum van 181 (plaat 80, tabel T) toon, soos in

*Ooreenstemmende waardes van α , 2', 4, 4', 6'-pentametoksi-<u>trans</u>chalkoon (verwys par. 3.11, KMR plaat 16).

die geval van die ooreenstemmende paar isomere uit rooi ivoor (par. 3.11 en 3.15, plate 16 en 28 vir die <u>trans</u>- en <u>cis</u>-vorms onderskeidelik), die karakteristieke³⁶ verskuiwing van die β en B-ringprotone na hoër veld (τ 3.94 en 4.04 respektiewelik), $\Delta \tau$ + 0.49 en $\Delta \tau$ + 0.22 onderskeidelik in vergelyking met dié van die trans-analoog (180b).

Die fragmentasie (skema 43, tabel 43) van die twee iso= mere (180b en 181) verloop parallel terwyl CO-absorpsie in beide gevalle in die IR-spektrum by 1665 sm⁻¹ vertoon.

4.3 $(\stackrel{+}{-})$ -Alfitonien {2-(3,4-dihidroksibensiel)-2,4,6-trihidroksi= benso[b] furan-3(2H)-oon } (182a)

Alfitonien (182a) kom in dieselfde fraksie as die vooraf= gaande α -hidroksichalkoon (180a) op papier voor en is reeds voorheen deur Birch <u>et al.³⁹ uit die hout van Alphitonia exelsa</u> geïsoleer en gekarakteriseer.



182

a: R=H b: R=Me c: R=Ac

Alfitonien is as die <u>O</u>-metiel- (182b) en <u>O</u>-asetielderivate (182c) met behulp van fisiese metodes gekarakteriseer.

Soortgelyk aan tetra-O-metielmaesopsin toon <u>O</u>-metielalfi= tonien³⁹ CO-strekkingsvibrasies by 1710 sm⁻¹ (plaat 118), tipies van 'n 5-lidringketoon^{41,57,175,176}.

Die KMR-spektrum (plaat 81, tabel U) toon 'n ABC-sisteem en 'n <u>meta</u>-gekoppelde AB-sisteem (τ 3.92 en 4.05) wat die aro= matiese substitusie patroon bevestig. Vier aromatiese- en een alifatiese metoksigroepe sowel as 'n verbrede metileensein¹⁷⁴, laasgenoemde soos in die geval van tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin, is teenwoordig.

Die MS (skema 45, tabel 45) van <u>182b</u> (M^+ 374, 79.3%) dui aan die gemaklike verlies van die 2-(3,4-dimetoksibensielgroep) (m/e 151, 100%) met lewering van die A- en heterosikliese ring= gedeelte (m/e 223, 98.8%). 'n RDA-tipe splyting (m/e 180, 30.5% en m/e 194, 1.2%), baie meer prominent as by tetra-<u>O</u>-metiel= maesopsin en sy 7-metielderivaat vind plaas (verwys par. 3.3 en 3.5).

Bogenoemde gegewens bevestig die struktuur <u>182b</u> as dié van penta-O-metielalfitonien.

Asetilering van <u>182a</u> lewer 'n pentasetaat (182c) en al= dus bewys van die aantal hidroksifunksies.

Die KMR-spektrum (plaat 73, tabel U) van die <u>O</u>-asetiel= derivaat (182c) toon die verwagte ontskerming van die aro= matiese protone relatief tot die van die <u>O</u>-metieleter. Opval= lend in die spektrum van die <u>O</u>-asetielderivaat (soos by <u>O</u>-ase= tielmaesepsin, par. 3.3) is die verwagte chemiese verskuiwing van die metileen protone nou prominent en vertoon as 'n doeblet van doeblette.

Cpmerklik in die fragmentasie (skema 46, tabel 46) van die pentasetaat is 'n RDA-tipe fragmentasie (m/e 279, 8.9%) direk vanaf die moederioon:



m/e 279 (8.9%)

'n Soortgelyke splyting is nie opvallend in die MS van die analoë tetra-O-asetielmaesopsin nie (sien skema 2).

4.4 Die fotolise van (⁺)-penta-O-metielalfitonien (182b).

Uit die fotolise van $(\stackrel{+}{-})$ -penta-<u>O</u>-metielalfitonien (182b) ontstaan, soos by $(\stackrel{+}{-})$ -maesopsintetra-<u>O</u>-metieleter (verwys par. 3.9), 'n heptametoksi-1,3-difenielpropiofenoon analoog, 1-(2hidroksi-4,6-dimetoksi)-2,2-dimetoksi-3-(3,4-dimetoksifeniel)propan-1-oon (184) deur homolise van die 1,2-binding van die bensofuraanring met die vorming van 'n biradikaal (183). Ok= sidasie van die bensieleenheid deur addisie van metanol aan C_2 van die propaanketting lewer die propiofenoonderivaat (184).



182b

<u>1.84</u>

<u>183</u>

[0]



Die KMR-spektrum (plaat 83, tabel V) toon 'n <u>meta</u>-gekop= pelde AB-sisteem en 'n swak gedefinieerde ABX-sisteem (breë sinjaal) vir die 1- en 3-fenielkerne onderskeidelik wat die aromatiese substitusiepatroon bevestig. 'n Waterstofgebonde hidroksielproton (τ -1.30, CO-absorpsie by 1625 sm⁻¹), twee alifatiese metoksigroepe (τ 6.70) en 'n tweeprotonsingulet (τ 6.58, metileenfunksie) is teenwoordig.

MS (skema 47, tabel 47) bevestig die molekulêre massa, M^+ 406, bepaal deur veld-desorpsie tegniek, terwyl verbrokke= ling ten opsigte van fragmentasie feitlik parallel met die pentametoksipropiofenoon (<u>122</u>, skema 12, tabel 12) verloop en hoofsaaklik verskil betreffende die relatiewe intensiteite van die brokstukke. Splyting van die C₁-C₂- en C₂-C₃-bindings vind geredelik plaas terwyl metanolverlies vanaf die moeder= ioon die ooreenstemmende α -metoksichalkoon lewer.

Opvallend is dat die fotolise van alfitonienpentametiel= eter geen α -metoksi-<u>cis</u>-chalkoon (soos by tetra-<u>O</u>-metielmaesop= sin) lewer nie. Dit kan moontlik verklaar word deurdat die ster= ker elektrontrekkende induktiewe effek veroorsaak deur die addisionele 3'-OMe funksie op die B-ring van eersgenoemde voor= keur aan die vorming van die propiofenoon ten koste van die α -metoksi-<u>cis</u>-chalkoon verleen.

4.5 α , 2', 4, 4', 6'-Pentahidroksi-trans-chalkoon (124a) en (+)maesopsin (119a)

Bogenoemde twee verbindings is uit fraksie B van die teenstroomvordeling (verwys eksperimenteel) geïsoleer en is na metilering met dimetielsulfaat en asetilering as die <u>O</u>meticleters en <u>O</u>-asetielderivate met behulp van fisiese me= todes geïdentifiseer. Die KMR-, massa- en IR-spektra (lg. slegs van die <u>O</u>-meticleters) spte en gemengde spte (van die

<u>O</u>-metieleters) van bogenoemde twee derivate is identies aan die van die ooreenstemmende derivate uit <u>B. zeyheri</u> (verwys par. 3.3, 3.11, 3.12).

Na voltooiing van die ondersoek op <u>B. zeyheri</u> en nadat die op <u>B. discolor</u> in die finale stadia was, is maesopsin deur HCO_3^{-} -ekstraksie¹⁷³ gevolg deur kristallisasie uit water in die suiwer fenoliese vorm verkry (KMR plaat 1, tabel 1). Meti= lering van maesopsin met diasometaan lewer slegs tetra-<u>O</u>metielmaesopsin, in teenstelling met die dimetielsulfaatme= tode wat addisioneel die analoë α -metoksi-<u>trans</u>-chalkoon as neweproduk (\approx 15%) lewer.

Opvallend is dat geen bensielsuuromskakeling van laasge= noemde waargeneem is nie.

Hierdie bevinding dui aan dat die flavonoïel- α -metoksi= chalkoon (verwys par. 3.32) waarskynlik 'n artefak is alhoewel die natuurlike voorkoms van die flavonoïel- α -hidroksichalkoon nie algeheel uitgesluit word nie.

4.6 <u>(+)-Katesjien (3',4',5,7-tetrahidroksi-2,3-</u>trans<u>-flavan-</u> <u>3-ol) (185a) en (-)-epikatesjien (3',4',5,7-tetrahidroksi-</u> <u>2,3-</u>cis<u>-flavan-3-ol) (186a)</u>

Beide flavan-3-ole³ is na diasometaanmetilering as die tetra- $\underline{0}$ -metielderivate (185b en 186b) met behulp van fisiese metodes gekarakteriseer.



<u>185</u>

a: R=H b: R=Me



<u>186</u>

a: R=H b: R=Me Die KMR-spektrum (plaat 84, tabel W) van (+)-tetra-<u>O</u>metielkatesjien²¹⁵ (185b) bevestig die 2,3-<u>trans</u>-konfigurasie⁸ deur die koppelingskonstante van die 2- en 3-protone ($J_{2,3}$ = 8.2 Hz) en die metileenprotone (oktet, $|J_{gem}|=16.0$ Hz, $J_{3,4(a)}=$ 9.0 Hz en $J_{3,4(e)}=5.4$ Hz).

Uit die KMR-spektrum (plaat 85, tabel W) van (-)-tetra-<u>O</u>-metielepikatesjien²¹⁶ volg die <u>cis</u>-konfigurasie⁸ weens die klein koppelingskonstante, $J_{2,3}$ <1.0 Hz. Die noue voorkoms van die metileensein word aan die klein koppelingskonstantes weens die <u>cis</u>-konfigurasie toegeskryf⁸.

MS (skema 48, tabel 48) van beide bogenoemde metieleters verloop parallel en toon 'n prominente RDA-splyting vanaf die moederioon M⁺ m/e 346. Die basispiek, m/e 167 word gerasiona= liseer deur RDA-splyting gevolg deur proton oordrag na die Aringfragment en is algemeen vir flavan-3-ole²¹⁷.

4.7 3,4',5-Trihidroksidihidrostilbeen (187a)

Die dihidrostilbeen (187a) is weens lae konsentrasie na diasometaan metilering as die <u>O</u>-metieleter (187b) met behulp van fisiese metodes gekarakteriseer.



b: R=Me

Die IR-spektrum (plaat 119) van die metieleter (187b) dui geen CO-strekkingsvibrasies aan nie. Die KMR-spektrum (plaat 86, tabel X) toon 'n AA'BB'-sisteem en 'n drieprotonsingulet $(\tau \ 3.63)$ wat die fenoliese substitusiepatroon bevestig vir die B- en A-ringe onderskeidelik. Drie aromatiese metoksigroepe is teenwoordig asook 'n vierprotonsingulet by relatief hoë veld $(\tau \ 7.15)$ aanduidend van twee chemics ekwivalente metileengroepe, geskerm deur die twee aangrensende aromatiese kerne. Die gege= wens dui op struktuur <u>187b</u>.

MS (skema 49, tabel 49) ondersteun die struktuur en toon M^+ m/e 272 (100%). Fragmentasie geskied hoofsaaklik deur sply= ting van die bindings tussen die A-ring en α -koolstof, die α en α' -koolstowwe en die α' -koolstof en die B-ring. Uitsonderlik is dat 'n tweede basispiek m/e 121, tewyte aan die fragment CH₃ $\overset{+}{O}=C_6H_{\mu}=CH_2$, teenwoordig is.

Dit is opvallend dat die dihidrostilbeen, met in agneming van die biogenese van dihidrostilbene vanaf poliketied (sien hoofstuk V), die ekwivalente substitusiepatroon van maesopsin en sy α -hidroksichalkoon analoog besit.

4.8 <u>Kaempferol</u> 204 (147a)

Kaempferol is na metilering met dimetielsulfaat as die tetra- $\underline{0}$ -metieleter²⁰⁵ (147b) geïdentifiseer deur vergelyking van die KMR- en massaspektra met dié van die tetra- $\underline{0}$ -metiel= derivaat verkry vanaf die natuurproduk uit <u>Berchemia</u> <u>zeyheri</u> (verwys par. 3.23).

4.9 <u>Kwersitien²¹⁸ (188a)</u>

Die R $_{\rm F}$ 0.0 van kwersitien in 2% asynsuuroplossing (v/v) dui op 'n planêre of hidrofobiese molekuul.



188

a: R=H b: R=Me

Kwersitien is na metilering met dimetielsulfaat as die penta-<u>O</u>-metielderivaat²¹⁹ (188b) met behulp van KMR- en massa= spektrometrie as volg gekarakteriseer.

Die fenoliese substitusiepatroon volg uit die KMR-spektrum (plaat 87, tabel Y) terwyl die MS (skema 50, tabel 50) dui op 'n stabiele molekuul M⁺ m/e 372, 100%. Kenmerkend van flavonole is die verlies van 'n proton vanaf die moederioon²⁰¹ (m/e 371, 94.7%) en die afwesigheid van 'n RDA-splyting.

Dit is opvallend dat die flavonole die substitusiepatroon van die hoofkomponente (die α-hidroksichalkone en hul hemiase= tale) en die katesjiene weerspieël.

4.10 <u>Onbekende verbindings A en B, moontlik verwant aan die</u> dihidrostilbeen (187a).

Tesame met voorafgaande twee flavone kom twee verbindings in dieselfde fraksie (R_F 0.0 en <u>ca</u>. 0.1 in 2 en 20% asynsuurop= lossing onderskeidelik en dus aanduidend op hidrofobiese struk= ture) voor wat op die oog af volgens spektrometriese data re= latief eenvoudige molekules blyk te wees. Geen struktuurvoor= stellings kon egter gedoen word nie, hoofsaaklik weens die feit dat geen bevredigende massaspektra by herhaling verkry kon word nie (beide AEI-MS 9 en CH-5 apparaat) (sien tabelle 51 -56).

Verbinding A wat 'n dieprooi kleur besit toon CO-absorp= sie by 1735 sm⁻¹ (plaat 120) terwyl die UV-spektrum absorpsie maksima vertoon by 270 en 475 nm met skouers by 310 en 285 nm.

Verbinding B, liggeel van kleur, daarinteen vertoon COabsorpsie by 1747 en 1675 sm⁻¹ (plaat 121) en absorpsie maksi= ma by 270 en 380 nm.

Die waarde van 270 nm vir beide bogenoemde verbindings is in ooreenstemming met die enkele λ maks vir 3,4',5-trimetoksi= dihidrostilbeen (187b).

Die wisselende MS-gegewens blyk uit die volgende: vir ver= binding A: M^+ 502, 412 en 316 met die basispieke by 310 en 161 in verskillende spektra; vir verbinding B: M^+ 414, 370 en 340 met basispieke by 340 en 325. (Sien tabelle by 51 - 53 en 54 -56 vir verbindings A en B onderskeidelik.)

Die KMR-spektra van beide verbindings A en B (plate 88 en 89 onderskeidelik) toon 'n 4-protonsingulet by τ 7.23 en 7.30 respektiewelik. 'n Soortgelyke singulet (τ 7.13) verskyn in die KMR-spektrum (plaat 86) van 3,4',5-trimetoksidihidrostilbeen. Dit dui moontlik daarop dat 'n -CH₂-CH₂--groep, soortgelyk aan die dihidrostilbeen, maar in 'n effens meer geskermde omgewing, in verbindings A en B mag voorkom.

Die KMR-spektra van verbindings A en B (plate 88 en 89 onderskeidelik) toon dat die aromatiese protone tot veel laer veld lê relatief tot die van die dihidrostilbeen, moontlik aan= duidend van konjugasie met die aromatiese kern(e). Verbinding A besit twee aromatiese metoksigroepe teenoor die drie van ver= binding B. In beide gevalle lê die metoksigroepe na laer veld $(\underline{ca} \cdot \Delta \tau - 0.23)$ as in die geval van 3, 4', 5-trimetoksidihidro-

stilbeen (187b).

4.11 Chemo-taksonomiese verwantskap

Die chemo-taksonomiese verwantskap tussen die twee spesies, aangedui deur die teenwoordigheid van identiese en verwante α hidroksichalkone en hul hemiketale sowel as flavonole in hoë konsentrasies, is opvallend.

Benewens bogenoemde belangrike ooreenkoms, bestaan sekere noemenswaardige verskille. Buiten die ekwivalente substitusie= patroon in beide spesies, is 'n aanvullende katesjol oksigene= ringspatroon by <u>B. discolor</u> aangetref soos weerspieël in die α hidroksichalkoon, sy analoë hemiketal, kwersitien en die kate= sjienes.

Die hoër reduksiepotensiaal van die aanvullende katesjol hidroksileringspatroon by <u>B. discolor</u> veroorsaak 'n dienooreen= stemmende donker kernhout kleur deur geredelike oksidasie. <u>B.</u> <u>zeyheri</u> bevat slegs komponente met <u>p</u>-hidroksifunksies op die B-ringe. Weens die laer reduksiepotensiaal van die sisteem vind oksidasie en gevolglike kleurverdieping moeilik plaas en kan die rooi pigment in die kernhout teen 'n veel ligter agtergrond as by B. discolor waargeneem word.

Die afwesigheid van biflavonoïede by <u>B. discolor</u> dui moont= lik op verskillende ensiemsisteme in die twee spesies en/of dat 'n α -hidroksichalkoon slegs met 'n konvensionele chalkoon verbind (soos by <u>B. zeyheri</u>) om biflavonoïede te lewer (verwys volgende hoofstuk).

HOOFSTUK V

<u>Biogenese van flavonoïede en biflavonoïede in Berchemia spp.</u> <u>met spesiale verwysing na die rol van α-hidroksichalkone.</u>

Die biogenetiese ontstaan van die basiese $C_6-C_3-C_6$ -kool= stofskelet van flavonoïede en analoë verbindings is reeds op oortuigende wyse bepaal²²⁰⁻²²³, alhoewel nog onsekerheid oor die tussenstappe bestaan. Die A-ring ontstaan deur kop-totstert kondensasie van drie asetaat- of malonaateenhede²²⁴⁻²²⁶ volgens die asetaathipotese²²⁷, terwyl die B-ring en C₃-kool= stofketting afkomstig is van kaneelsuur of 'n derivaat daarvan, afgelei van sjikimiensuur^{224,228}. Bevestiging hiervoor is hoof= saaklik vanaf voedingseksperimente verkry^{220,226,229}.

Konvensionele chalkone is tot onlangs algemeen aanvaar as gemeenskaplike biogenetiese voorlopers vir flavonoïede <u>via</u> chalkoonepoksiede^{57,230,231} of vry radikaalmeganismes²².

Die onlangse isolering van vier natuurlike α -hidroksichal= kone aan hierdie laboratorium^{27,28,33,232} en die gemak waarmee dit in biosintetiese skemas vir flavonoïede ingevoer word, werp 'n nuwe lig op biosintetiese tussenstappe. In sommige gevalle minstens sou dit by voorkeur bo konvensionele chalkone as ge= meenskaplike biogenetiese voorlopers kon dien. So byvoorbeeld kan 2-bensiel-2-hidroksibenso[b] furan-3(2H)-one biogeneties nie vanaf konvensionele chalkone op eenvoudige grondslag ge= rasionaliseer word nie. 3-Hidroksigesubstitueerde flavone en dihidroflavonole, flavan-3,4-diole en flavan-3-ole kan bioge= neties direk vanaf α -hidroksichalkone verkry word, maar slegs <u>via</u> 'n hipotetiese roete vanaf konvensionele chalkone²³³.

Benewens die verkryging van 'n reeks biflavonoïede van 'n totale nuwe tipe, is beide konvensionele- en α -hidroksichalkone

vir die eerste keer in dieselfde spesie (rooi ivoor) verkry. Hierdie verbindings skep dus 'n ideale geleentheid om aan te toon hoe deur middel van konvensionele- en veral <u>via</u> α -hidrok= sichalkone die ontstaan van eenvoudige flavonoïede (skema A) en biflavonoïede (skemas B - F) uit rooi ivoor en <u>Berchemia</u> discolor biogeneties gerasionaliseer kan word.

In die skemas vir die biogenese van die biflavonoïede is die boonste eenheid deurgaans eerste gesikliseer. Die isolasie van die twee laktone (verwys par. 3.31) en die α -metoksichalkoon biflavonoïed (verwys par. 3.32), in samehang met die bevinding dat metilering van maesopsin met dimetielsulfaat as byproduk die α -metoksichalkoon lewer, maak dit moeilik om te onderskei of hul natuurprodukte of artifakte wat tydens metilering met dimetiel= sulfaat ontstaan, is. Dit bemoeilik die voorspelling waar si= klisering (boonste of terminale eenheid) eerste gaan plaasvind.



Skema A

Biogeneties kan zeyherin en isozeyherin <u>via</u> 'n konvensionele chalkoon as boonste eenheid en 'n α -hidroksichalkoon as termi= nale eenheid deur middel van 'n vry radikaal meganisme ontstaan (skema B). Meganisties is die rasionalisering egter slegs moontlik as die kanoniese vorm (189) van die auroon, verkry vanaf die konvensionele chalkoon, ingevoer word. Die skema kan waarskynlik uitgesluit word op grond van die feit dat die auroon en 3,5-dimetoksifenol met K₃Fe(CN)₆ in alkaliese medium geen koppelingsproduk lewer nie²¹³ (verwys na eksperimenteel). 'n Aanvaarbare meganisme vir die ontstaan van die zeyherins word in skema C aangedui.



Skema B

Skema C dui die moontlike ontstaan van zeyherin en iso= zeyherin sowel as berchenin en isoberchenin volgens 'n ioniese meganisme vanaf twee α -hidroksichalkone aan. Die skema dui ook die moontlike ontstaan van die flavanoon- α -hidroksichal= koon biflavonoïed aan.



ÔН

OH

-siklisering

он_о

0

ÓН

HO

HQ

ĊН

HO

II

ΉО

β

HC

Skema C











berchenin en isoberchenin

flavanoon-α-hidroksichalkoon biflavonoïed

Soos in skema C uiteengesit kan neo- en isoneoberchenin (3,5-interflavonoïed binding) moontlik op 'n soortgelyke wyse ontstaan.

Met 'n konvensionele chalkoon as boonste eenheid sou ber= chenin en isoberchenin (asook neo- en isoneoberchenin) moont= lik biogeneties volgens 'n vry radikaal meganisme kon ontstaan (skema D).

Skema D





berchenin en isoberchenin

Bibensokumaranonielmetaan kan volgens 'n vry radikaal me ganisme (skema E) vanaf 'n α -hidroksichalkoon en 'n hipotetiese 3'-metiel- α -hidroksichalkoon biogeneties gerasionaliseer word.

Skema E



Op 'n soortgelyke wyse as in skema E uiteengesit kan 7-<u>p</u>-hidroksibensielmaesopsin biogeneties <u>via</u> 'n vry radikaal me= ganisme vanaf fenol en die hipotetiese 3[']-metiel- α -hidroksi= chalkoon verkry word (skema F).



Skema F

193

maesopsin

'n Tweede dog minder waarskynlike moontlikheid is dat 7-(2-hidroksibensiel)maesopsin vanaf <u>p</u>-hidroksibensielalko= hol en die α -hidroksichalkoon kan ontstaan.

Opsommend kan dus beweer word dat by die berchenins, met konvensionele chalkoon as biogenetiese voorloper vir die boonste eenheid, 'n vry radikaal meganisme vir hul ontstaan die mees waarskynlike is. 'n "Konvensionele" chalkoon as voor= loper vir die boonste eenheid by die zeyherins skep egter 'n probleem by rasionalisering van α -siklisering (sien onaanvaar= bare skema B). Rasionalisasie van die biogenetiese oorsprong van die zeyherins met 'n α -hidroksichalkoon as voorloper vir die boonste eenheid <u>via</u> 'n ioniese meganisme word as die mees aanvaarbare roete beskou (skema C).

Met die uitsondering van die twee laktone en die flavo= niel-<u>trans</u>-chalkoon besit al die biflavönoïede as terminale eenheid die hemiasetal vorm van die α -hidroksichalkoon wat slegs vanaf die α -hidroksichalkoon (hetsy <u>via</u> ioniese- of vry ra= dikaal meganismes) as biogenetiese voorloper kan ontstaan.

In <u>Berchemia</u> <u>discolor</u>, die boom taksonomies die naaste verwant aan <u>B. zeyheri</u>, is dit opvallend dat geen konvensio= nele chalkone en geen biflavonoïede aangetref is nie, maar wel hoë konsentrasies α -hidroksichalkone. Dit gee aanleiding tot bespiegelings dat konvensionele chalkone en α -hidroksi= chalkone gesamentlik <u>via</u> vry radikaal- (oksidatief) en/of ioniese meganismes moontlik as biogenetiese voorlopers vir biflavonoïede kan optree of dat die ensiemsisteem in <u>B. dis=</u> <u>color</u>, in teenstelling met <u>B. zeyheri</u>, nie in staat is om die omskakeling te bewerkstellig nie.

Die biogenese van dihidrostilbene.

Die biosintese van stilbene geskied volgens 'n fenielpro= panoïed-polimalonaat weg (skema G), oorspronklik deur Birch en Donovan²²⁷ voorgestel. Pryce²³⁴ het aangetoon dat die C_{15} karbonielsuur, lunulariensuur (190), as voorloper vir die C_{14} -dihidroksistilbeen, lunularien (191), kan optree terwyl 'n onlangse studie van die biosintese van lunulariensuur²³⁵ die werk van Birch en Donovan²²⁷ bevestig. Aangesien lunula= rien 'n eenvoudige dekarboksileringsproduk van lunulariensuur is, is dit moontlik meer aanvaarbaar (skema G) om die reduksiestap voor dekarboksilering in te voer om sodoende die dihidrostil= been (uit Berchemia discolor geïsoleer) te vorm.



190





<u>p</u>-kumariel-CoA



<u>p</u>-kumarieltriasynsuur



3,4',5-trihidroksi-2-karboksistilbeen



3,4',5-trihidroksidihidrostilbeen

HOOFSTUK VI

STANDAARD EKSPERIMENTELE METODES

Tensy anders vermeld, is die volgende eksperimentele tegnieke algemeen tydens hierdie ondersoek toegepas.

1 Chromatografiese metodes

(a) Papierchromatografie

(i) Twee-dimensionele papierchromatogramme is op Whatman no.l papier (28,5 x 46 sm) in twee rigtings ontwikkel, onderskei= delik met waterversadigde butan-2-ol (eerste rigting) en 2% (v/v) asynsuuroplossing (tweede rigting). $R_{\rm F}$ -waardes met be= trekking tot die twee oplosmiddels is deurgaans in hierdie volgorde aangedui.

(ii) Bereidende-skaal papierchromatografie is m.b.v. Whatman no.3 papier (46 x 57 sm) uitgevoer. Opwaartse ontwikkeling geskied in 2% (v/v) of 20% (v/v) asynsuuroplossing (16 en 18 uur onderskeidelik). Na droging is die chromatogramme m.b.v. sproeireagense en fluoressensie onder ultravioletlig (UV) van gemengde golflengte ondersoek. Die bande is met 'n 70% (v/v) etanoloplossing by kamertemperatuur vir 48 uur geëlueer. Indamping van die eluate geskied onder verminderde druk by ca. 60° .

(b) <u>Dunlaagchromatografie</u> (DLC)

Kwalitatiewe dunlaagchromatografiese ondersoeke is uitge= voer op glasplate (5 x 20 sm), bedek met 'n laag (1,0 mm) Kie= selgel PF_{254} (Merck). Bereidende-skaal dunlaagchromatografiese skeiding van mengsels is uitgevoer op glasplate (20 x 20 sm), bedek met 'n laag (1,0 mm) Kieselgel PF_{254} (100g Kieselgel in 240 ml gedistilleerde water/vyf plate). Voor aanwending is die aanwendingsoppervlakte met benseen gereinig. In beide ge= valle is die plate by kamertemperatuur gedroog en ongeakti= veerd gebruik. Na skeiding is die plate by kamertemperatuur gedroog en bande onderskei d.m.v. sproeireagense en UV (golf= lengte 254 nm). Die gemerkte bande is afgeskraap, die verbin= dings met asetoon geëlueer en onder verminderde druk by 60[°] ingedamp.

(c) Kolomchromatografie

Kolomskeiding is uitgevoer in kolomme met binne deursneë wat wissel van 1,0 sm tot 3,5 sm. As skeidingssubstraat is ge= aktiveerde Kieselgel 60 (Merck, korrelgrootte 230 - 400 Maas), gepak tot op 'n hoogte van 30 sm tot 70 sm in 'n geskikte ontwik= kelingsisteem, gebruik. Fraksies is opgevang met behulp van 'n Isco Model 272 outomatiese fraksieversamelaar. Die verhouding van materiaal wat geskei word tot substraat wissel van <u>ca</u>. 1:50 tot 1:120, afhangende van hoe krities die skeidingsvereis= te vir die betrokke komponente is. Die vloeispoed is gestan= daardiseer op 10 ml tot 12 ml/30 min. Die mengsel van komponen= te is opgelos in 'n minimum hoeveelheid van die ontwikkelingsis= teem en op die kolom oorgebring. In gevalle waar die komponente nie in die sisteem wou oplos nie, is hul op die minimum hoe= veelheid silika geabsorbeer en droog op die kolom oorgebring.

(d) <u>Sproeireagense</u>

(i) <u>Ammonialkaliese silwernitraat</u>²³⁷

Ammonialkaliese silwernitraat is berei deur gekonsentreer=

de ammoniakoplossing by 'n silwernitraatoplossing (4g AgNO₃ in 50 ml gedistilleerde water) te voeg tot die gevormde sil= weroksied net oplos. Nadat die twee-dimensionele papierchro= matogram liggies gesproei is, is dit gewas met gedistilleer= de water (3x) en die oormaat reagens vernietig met behulp van 'n 1% (g/v) natriumtiosulfaatoplossing. Oormaat chemikalieë is verwyder deur die chromatogram vir <u>ca</u>. 1 uur onder lopende kraanwater te was en daarna by kamertemperatuur gedroog.

(ii) Bis-gediasoteerde bensidien 238,239

Bensidien (5g) is in gekonsentreerde soutsuur (14m1) op= gelos en by gedistilleerde water (980 ml) gevoeg. Papierchro= matogramme is liggies gesproei met 'n varsbereide mengsel van bensidien en 10% (g/v) natriumnitrietoplossing in die verhou= ding 3:2 (v/v) en vir <u>ca</u>. 1 uur onder lopende kraanwater ge= was.

(iii) <u>Swaelsuur-formaldehied</u>²⁴⁰

Dunlaagchromatogramme is liggies met 'n 2% (v/v) oplossing van formaldehied (40%) in gekonsentreerde swaelsuur gesproei en by 110⁰ tot optimum kleurontwikkeling verhit.

2 Chemiese metodes

(i) <u>Metilering met diasometa</u>an²⁴¹

Fenoliese materiaal (200 mg) is in metanol (<u>ca</u>. 50 ml) op= gelos en afgekoel tot -15° . Diasometaan, ontwikkel deur die reaksie van KOH (15 korrels) in etanol (48 ml) en water (2 ml) met diazald (N-metiel-N-nitroso-<u>p</u>-tolueensulfoonamied) (7,5 g) in eter (100 ml), is direk in die voorafbereide oplossing oor= gestook. Die reaksiemengsel is vir 48 uur by -15⁰ gelaat en die oormaat diasometaan is daarna in 'n vinnige lugstroom by kamertemperatuur afgedamp.

(ii) <u>Metilering met dimetielsulfaat</u>²⁴²

Droë fenoliese materiaal is in 'n geskikte hoeveelheid droë asetoon opgelos, watervrye kaliumkarbonaat (<u>ca</u>. 1 g/250 mg monster) is bygevoeg en die mengsel is onder terugvloei ver= hit (55° tot 60°) met meganiese roering. Droë, varsgedistil= leerde dimetielsulfaat is drupsgewys bygevoeg terwyl die reak= sieverloop met DLC gevolg is. Na voltooiing van die reaksie is die reaksiemengsel filtreer, 'n gelyke volume gedistilleer= de water is bygevoeg en die asetoon onder verminderde druk by 60° afgedamp. Oormaat dimetielsulfaat is met 15% (g/v) natrium= hidroksied vernietig. Na 12 uur is die amorfe neerslag filtreer en alkalivry gewas met gedistilleerde water.

(iii) <u>Asetilering</u>²⁴³

Die droë verbinding is in 'n minimum droë piridien opgelos en asynsuuranhidried (<u>ca</u>. 0,075 ml/l mg monster) is bygevoeg. Die oplossing is vir ongeveer 5 min. by 60° verhit waarna dit afgekoel en vir 8 uur by kamertemperatuur gelaat is. Die reak= sie is beëindig deur byvoeging van fyn ys. Die amorfe neerslag is piridienvry met gedistilleerde water gewas.

3 Spektrometriese- en spektroskopiese metodes

(i) <u>Kernmagnetiese resonansspektrometrie</u> (KMR)

KMR-spektra is afgeneem in deuteriochloroform $(CDCl_3)$, deuteriobenseen (C_6D_6) , mengsels van CDCl_3 en C_6D_6 en deuterio-

asetoon (CD_3COCD_3) op Varian T60, HA100 en S300 spektrometers met tetrametielsilaan (TMS) as interne standaard. Chemiese verskuiwings is aangegee op die τ -skaal en koppelingskonstan= tes (J) tot 0,2 Hz noukeurig. Die afkortings s, d, t, dd en m is gebruik om singulet, doeblet, triplet, doeblet van doe= blette en multiplet onderskeidelik aan te dui.

(ii) Massaspektrometrie (MS)

Akkurate massabepalings en massaspektra is afgeneem op AEl MS-9 en Varian CH-5 massaspektrometers, beide met dubbele fokus.

(iii) Infrarooi-spektroskopie (IR)

Infrarooiabsorpsiespektra is afgeneem in chloroform of deur die kaliumbromied-skyf-metode met Unicam SP1000 of Uni= cam SP200 spektrofotometers.

(iv) Ultravioletspektroskopie (UV)

Ultravioletspektra is afgeneem in spektroskopiese suiwer chloroform met 'n Perkin-Elmer 402 spektrofotometer.

(v) Fotolise

UV-bestralings is uitgevoer in 'n Rayonet fotochemiese reaktor (New England Ultra Violet-Company). Die verbinding is opgelos in metanol teen 'n konsentrasie van 2,7 x 10^{-3} M in 'n langnek rondeboomfles en bestraal by 350 nm. Om outoksidasie te beperk is stikstof elke halfuur deur die reaksiemengsel gestuur. Die reaksieverloop is gevolg met behulp van DLC.

4 <u>Smeltpunte</u>

Smeltpunte is bepaal met 'n Mettler FR11 outomatiese smelt= puntapparaat en is ongekorrigeerd.

HOOFSTUK VII

Isolering, struktuurondersoek, sintese en omskakelingsreaksies van sommige flavonoïede uit die kernhout van Berchemia zeyheri.

Die materiaal waarop die ondersoek uitgevoer is, kom uit die kernhout van die inheemse boomsoort, algemeen bekend as rooiheut of rooi ivoor (red ivory). Die monsters, in die vorm van balke <u>ca</u>. 3x0.40x0.3 m, is deur die Nasionale Parkeraad in die Krugerwildtuin gedurende 1969 versamel.

A. Ekstrahering en fraksionering van die flavonoïede uit die kernhout van Berchemia zeyheri.

Boorsels (4.08 kg) uit die rooibruin kernhout is met <u>n</u>heksaan (2x15 1) vir 2x24 uur periodes by kamertemperatuur ontvet. Indamping van die gekombineerde ekstrakte onder vermin= derde druk by <u>ca</u>. 60° lewer 'n oranje, wasagtige materiaal (5.15 g). Geen verdere ondersoek is hierop uitgevoer nie. Na lugdroging is die boorsels met metanol (3x10 1) vir 3x24 uur periodes by kamertemperatuur geëkstraheer. Na chromatografiese bevestiging van die identiteit van die drie afsonderlike ek= strakte, is hul gekombineer en onder verminderde druk by 60° drooggedamp om 'n rooierige, amorfe poeier (390.2 g, 9.59% op= brengs) te lewer. Onderstaande voorstelling toon die versprei= ding van die fenoliese komponente in die ekstrak volgens 'n tweedimensionele papierchromatogram na sproeiing met <u>bis</u>-ge= diasoteerde bensidien^{238,239}. Sproeiing met ammonialkaliese silwernitraat²³⁷ lewer geen reduksie nie.



waterversadigde

butan-2-ol .

A. $(\stackrel{+}{-})$ -Maesopsin; $\alpha, 2', 4, 4', 6'$ -pentahidroksi-<u>trans</u>- en <u>cis</u>chalkoon; $(\stackrel{+}{-})$ -7-metielmaesopsin en $(\stackrel{+}{-})$ -bibensokumaranonielmetaan (R_F 0.77, 0.58), bruinrooi.

B. $(\frac{+}{2})$ -7-(4-Hidroksibensiel)maesopsin; $(\frac{+}{2})$ -zeyherin; $(\frac{+}{2})$ isozeyherin; $(\frac{+}{2})$ -laktoon A en $(\frac{+}{2})$ -laktoon B (0.78, 0.45), ligbruin.

C. $(\stackrel{+}{-})$ -2,3-<u>trans</u>-aromadendrin; $(\stackrel{+}{-})$ -berchenin; $(\stackrel{+}{-})$ -isoberchenin; $(\stackrel{+}{-})$ -isoberchenin; $(\stackrel{+}{-})$ -isoneoberchenin en $(\stackrel{+}{-})$ -flavoniel-<u>trans</u>chalkoon (0.89, 0.30), ligbruin.

D. (-)-Naringenin (0.88, 0.11) pienkbruin.

E. Kaempferol; 2',4,4',6'-tetrahidroksi-<u>trans</u>-chalkoon; 4,4',6trihidroksiauroon en die rooi pigment (0.90, 0.0), pienkbruin. F. Floroglusinol (0.73, 0.52), pers.

Die identiteit en teenwoordigheid van floroglusinol is deur papierchromatografiese vergelyking vasgestel.

Onder UV-lig van gemengde golflengte vertoon die mengsels A, D en E onderskeidelik ligblou, geel en helder pienkrooi.

Tien teenstroomverdelings, elk afsonderlik op 25 g van die

metanolekstrak (250 g), is met waterversadigde etielasetaat en etielasetaatversadigde water (200 ml van elk per buis) as boonste en onderste fases onderskeidelik uitgevoer. Elke stroom= verdeling is vir 20 oordragte van die boonste fase deurgevoer. Beide fases van elke buis is papierchromatografies ondersoek. Daar is gevind dat die boonste fase van buis 20 komponente A -E in 'n gekonsentreerde vorm bevat terwyl komponent F en agter= grondmateriaal afwesig was. Die boonste fase van buis twintig is onder verminderde druk by 60° tot 'n amorfe helderrooi poeier (60.4 g) drooggedamp.

Bogenoemde poeier (46 g) is vervolgens in asetoon (2.3 1) opgelos, op Whatman no. 3 papier (460 velle, 100 mg per vel) aangewend en vir 16 uur in 2% asynsuuroplossing (v/v) opwaarts ontwikkel. Vyf bande is met behulp van UV-lig en sproeiing met <u>bis</u>-gediasoteerde bensidien onderskei, afsonderlik geëlueer met 70% etanoloplossing (v/v) en onder verminderde druk by 60° drooggedamp.

Die volgende tabel dui die opbrengste van die eluate aan:

| Band | R _F [≭] | Opbrengs (g) |
|------|-----------------------------|--------------|
| A | 0.67 | 16.60 |
| в | 0.51 | 2.42 |
| С | 0.36 | 2.15 |
| D | 0.12 | 0.68 |
| E | 0.0 | 5.43 |
| | | |

*in 2% asynsuuroplossing na skeiding.

7.1 Band A (R_F C.67)

Band A bestaan hoofsaaklik uit (-+)-maesopsin⁴⁰ (<u>119</u>a; KMR: plaat 1, tabel A; verwys par. 8.17). Band A (16.0 g) is ver=
volgens met dimetielsulfaat gemetileer en uit metanol gekris= talliseer.

7.1.1 (-)-Tetra-0-metielmaesopsin (119b)

Tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin is as liggeel kubiese kristalle (7.41 g), spt. 130.4° (lit.¹⁷³ 130 - 131°) verkry. KMR: plaat 2, tabel A; IR: plaat 90; MS: skema 1, tabel 1.

Die moederloog (9.4 g) vanaf bogenoemde kristallisasie, is deur middel van kolomchromatografie (benseen-etielasetaat, 8:2, v/v) gechromatografeer en volgens DLC oordeelkundig in vyf frak= sies verdeel, R_F 0.52, 0.47, 0.37, 0.35 en 0.23.

7.1.2 $\alpha, 2', 4, 4', 6'$ -Pentametoksi-trans-chalkoon³³ (124b)

DLC-skeiding (heksaan-asetoon, 6:4, v/v) van die fraksie R_F 0.52 lewer 'n produk R_F 0.54, donkerbruin met die sproei= reagens, wat uit metanol as <u>liggeel naaldjies</u> (101 mg), spt. 132.2°, kristalliseer, λ_{maks}^{CHC1} 3327.5, 242 nm (log & 4.31, 4.10); KMR: plate 16 en 17, tabel D; IR: plaat 94; MS: skema 13, tabel 13. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₂₀H₂₂O₆: 358.1416; gevind: 358.1403.

7.1.3 (-)-Tetra-0-metielmaesopsin¹⁷³ (119b)

Die fraksie $R_F^{0.47}$, rooi met die sproeireagens, kristalli= seer uit metanol (750 mg, verwys par. 7.1.1).

7.1.4 $\alpha, 2', 4, 4', 6'$ -Pentametoksi-cis-chalkoon³³ (135b)

DLC-skeiding (heksaan-asetoon, 6:4, v/v) van die fraksie R_F 0.37 lewer 'n produk, R_F 0.45, donkerbruin met die sproei= reagens, wat as <u>geel plaatjies</u> (32 mg), spt. 161.2°, uit meta= nol kristalliseer. λ_{maks}^{CHCl} 3 300 (skouer~340), 243 nm (log£ 3.95, 4.09); IR: CO-absorpsie by 1660 sm⁻¹; KMR: plate 28 en 29, tabel D; MS: skema 13, tabel 13. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₂₀H₂₂O₆: 358.1416; gevind: 358.1404.

7.1.5 (-)-7-Metieltetra-0-metielmaesopsin (119e)

Kristallisasie van die fraksie R_F 0.35, donkerrooi met die sproeireagens, uit metanol lewer fyn <u>liggeel plaatjies</u> (14 mg), spt. 132.6°. KMR: plate 6 en 7, tabel A; IR: plaat 91; MS: skema 4, tabel 4. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₂₀H₂₂O₆: 358.1416; gevind: 358.1428.

7.1.6 (+)-Okta-O-metielbibensokumaranonielmetaan (159b)

DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 7:3, v/v) van die frak= sie R_F 0.23 lewer 'n <u>geel, amorfe vaste stof</u> (60 mg), R_F 0.29, donkerrooi met die sproeireagens. KMR: plate 67 en 68, tabel 0; IR: plaat 113; MS: skema 36, tabel 35. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{39}H_{40}O_{12}$: 700.2882; gevind: 700.2461.

7.2 <u>Band B (R</u> 0.51)

Dimetielsulfaatmetilering van band B (2.40 g) gevolg deur kolomchromatografie (benseen-etielasetaat, 7:3, v/v as elueer= middel) lewer na oordeelkundige DLC-kombinasies vier hooffrak= sies, R_F 0.36, 0.29, 0.07 en 0.05.

7.2.1 (-)-7-(4-Metoksibensiel)-2,4,4',6-tetra-0-metielmaesop= sin (160b)

DLC-skeiding (heksaan-asetoon, 6:4, v/v) van die fraksie R_F 0.36, lewer 'n <u>geel, amorfe vaste stof</u> (11.8 mg), R_F 0.49, donkerrooi met die sproeireagens. KMR: plate 69 en 70, tabel P; IR: plaat 114; MS: skema 37, tabel 36. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{27}H_{28}O_7$: 464.1832; gevind: 464.1812.

7.2.2 $(\stackrel{+}{-})$ -Hepta-O-metiellaktone (156b)

Verfynde DLC-skeiding (1,2-dichlooretaan-asetoon, 95:5, v/v, vyf ontwikkelings) van die fraksie R_F 0.29, lewer twee produkte, R_F 0.48 en 0.41, beide persbruin met die sproei= reagens.

(a) (-)-Hepta-O-metiellaktoon A (156b)

Die fraksie R_F 0.48. lewer 'n <u>wit, amorfe vaste stof</u> (23.6 mg), spt. 262.1[°]. KMR: plaat 61, tabel I; IR: plaat 111; MS: skema 34, tabel 33. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{37}^{H}_{36}O_{11}$: 656.2257; gevind: 656.2231.

(b) (-)-Hepta-O-metiellaktoon B (156b)

Die fraksie R_F 0.41, lewer 'n <u>wit</u>, <u>amorfe vaste stof</u> (14.0 mg), spt. 254.2°. KMR: plaat 62, tabel I; MS: skema 3⁴, tabel 33. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₃₇H₃₆O₁₁: 656.2257; gvind: 656.2229.

Die twee hepta-<u>O</u>-metieleters van die laktone (<u>ca</u>. 1.0 mg van elk) is afsonderlik vir $l\frac{1}{2}$ uur by <u>ca</u>. 150[°] in sikloheksa= noon verhit. Na afdamping van die oplosmiddel kon geen onder= linge omskakeling volgens DLC waargeneem word nie.

7.2.3 (-)-Hepta-O-metielzeyherin (148b)

DLC-skeiding (benseen-asetoon, 8:2, v/v) van die fraksie 0.07 gevolg deur kristallisasie uit asetoon lewer <u>fyn, wit</u> <u>naaldjies</u> (121 mg), spt. 216.8[°]. R_F 0.31, donkerrooi met die sproeireagens. KMR: plate 40 en 41, tabel I; IR: plaat 104; MS: skema 26, tabel 26. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{37}H_{36}O_{11}$: 656.2257; gevind: 656.2256

7.2.4 (+)-Hepta-0-metielisozeyherin (148b)

DLC-skeiding (benseen-asetoon, 8:2, v/v) van die fraksie R_F 0.05 lewer by kristallisasie uit asetoon <u>wit naaldjies</u> (117 mg), spt. 240.6[°]; R_F 0.23, donkerrooi met die sproeirea= gens. KMR: plate 48 en 49, tabel I; IR: CO-strekkingsvibrasies by 1715 sm⁻¹; MS: skema 26, tabel 26. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₃₇H₃₆O₁₁: 656.2257; gevind: 656.2239.

Die twee hepta-O-metieleters van zeyherin en isozeyherin

(<u>ca</u>. 1.0 mg van elk) is afsonderlik vir $l\frac{1}{2}$ uur by <u>ca</u>. 150[°] in sikloheksanoon verhit. Afdamping van die oplosmiddel gevolg deur DLC-ondersoek (benseen-asetoon, 8:2, v/v) toon geen on= derlinge omskakeling nie sodat die moontlikheid van rotameriese vorms uitgeskakel kon word.

7.3 Band C (R_F 0.36)

Dimetielsulfaatmetilering van band C (2.10 g) gevolg deur kolomskeiding (benseen-asetoon, 8:2, v/v as elueermiddel) lewer na oordeelkundige DLC-ondersoek vyf hooffraksies, R_F 0.52, 0.48, C.40, 0.32 en 0.22.

7.3.1 (-)-3,4',5,7-Tetra-0-metiel-2,3-trans-aromadendrin¹⁸⁸ (126)

DLC-skeiding (benseen-asetoon, 9:1, v/v) van die fraksie R_F 0.52 lewer by kristallisasie uit etanol <u>kleurlose naalde</u> (98 mg), spt. 141.1^o, R_F 0.26, ligbruin met die sproeireagens. KMR: plaat 26, tabel E; IR: plaat 95; MS: skema 17, tabel 17. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₁₉H₂₀O₆: 344.1240; gevind: 344.1245.

7.3.2 (+)-4',5,7-tri-0-metiel-2,3-trans-aromadendrin¹⁹¹ (134)

DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 7:3, v/v) van die fraksie R_F 0.48 lewer by kristallisasie uit metanol liggeel naaldjies (64 mg), spt. 150.4° (lit.¹⁹¹ 141 - 3°), R_F 0.44, ligbruin met die sproeireagens. KMR: plaat 27, tabel E, IR: plaat 96; MS: skema 18, tabel 18.

7.3.3 (+)-Oktametoksiflavoniel-trans-chalkoon (157b)

DLC-skeiding (1,2-dichlooretaan-asetoon, 9:1, v/v, drie ontwikkelings) van fraksie R_F 0.40 lewer 'n <u>geel</u>, <u>amorfe vaste</u> <u>stof</u> (30.1 mg), R_F 0.44, vaalbruin met die sproeireagens.

KMR: plate 63 en 64, tabel N; IR: plaat 112; MS: skema 35, tabel 34. Akkurate massa op M^+ : bereken vir $C_{38}H_{38}O_{11}$: 670.2414; gevind: 670.2445.

7.3.4 (+)-Hepta-0-metielneo- en -isoneoberchenin (155b)

DLC-skeiding (1,2-dichlooretaan-etielasetaat, 95:5, v/v, agt ontwikkelings) van die fraksie $R_{\rm F}$ 0.32, lewer twee produk= te, $R_{\rm F}$ 0.36 en 0.30, beide rooi met die sproeireagens.

(a) (-)-Hepta-0-metielneoberchenin (155b)

Die fraksie R_F 0.36 lewer 'n <u>liggeel, amorfe produk</u> (40.8 mg), spt. 211.3°. KMR: plate 57 en 59, tabel L; IR: plaat 110; MS: skema 33, tabel 30. Akkurate massa op M⁺: be= reken vir C₃₇H₃₆O₁₁: 656.2257; gevind: 656.2253.

(b) (-)-Hepta-0-metielisoncoberchenin (155b)

Die fraksie R_F 0.30 lewer 'n <u>liggeel, amorfe vaste stof</u> (38.1 mg), spt. 221.6[°]. KMR: plate 58 en 60, tabel L; IR: COabsorpsie by 1710 en 1680 sm⁻¹; MS: skema 33, tabel 30. Akku= rate massa op M⁺: bereken vir $C_{37}H_{36}O_{11}$: 656.2257; gevind: 656.2273.

Laasgenoemde twee hepta-O-metieleters (<u>ca</u>. 1.0 mg van elk) is afsonderlik vir $l\frac{1}{2}$ uur by <u>ca</u>. 150⁰ in sikloheksanoon verhit. Afdamping van die oplosmiddel gevolg deur DLC-ondersoek, toon geen onderlinge omskakeling nie.

7.3.5 (-)-Hepta-O-metielberchenin en -isoberchenin (152b)

DLC-skeiding (1,2-dichlooretaan-etielasetaat-asetoon, 85:5:10, v/v, vier ontwikkelings) van die fraksie R_F 0.22, lewer twee produkte, R_F 0.47 en 0.35, beide rooi met die sproei= reagens.

(a) (-)-Hepta-O-metielberchenin (152b)

Die fraksie R_F 0.47 lewer 'n wit, amorfe vaste stof (50 mg), spt. 250.3°. KMR: plate 50 en 52, tabel L; IR: plaat 108; MS: skema 30, tabel 30. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{37}H_{36}O_{11}$: 656.2257; gevind: 656.2251.

(b) (+)-Hepta-O-metielisoberchenin (152b)

Die fraksie R_F 0.35, lewer 'n <u>wit, amorfe vaste stof</u> (43 mg), spt. 257.1°. KMR: plate 51 en 53, tabel L; IR: COabsorpsie by 1710 en 1690 sm⁻¹; MS: skema 30, tabel 30. Akku= rate massa op M⁺: bereken vir $C_{37}H_{36}O_{11}$: 656.2257; gevind: 656.2253.

Laasgenoemde twee hepta-<u>O</u>-metieleters (<u>ca</u>. 1.0 mg van elk) is afsonderlik vir $l\frac{1}{2}$ uur by 150° in sikloheksanoon (3 ml) ver= hit. Verwydering van die oplosmiddel gevolg deur DLC-ondersoek toon geen onderlinge omskakeling nie.

7.4 Band D (R_E 0.12)

Metilering van band D (600 mg) gevolg deur DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 7:3, v/v) lewer slegs een produk, R_F 0.40, ligbruin met die sproeireagens.

7.4.1 (-)-4, 5,7-Tri-0-metielnaringenin (146b)

Die produk, R_F 0.40, kristalliseer uit asetoon as wit, kubiese kristalle (130 mg), spt. 120.7° (lit.²⁰³ 117-118°). KMR: plaat 38, tabel H; IR: plaat 102; MS: skema 24, tabel 24.

7.5 Band E (R 0.00)

Metilering van band E (5.4 g) gevolg deur chromatogra= fering op 'n kolom (benseen-etielasetaat, 7:3, v/v as elueer= middel) lewer na fraksiekombinasies, volgens DLC, drie hoof= fraksies, R_F 0.72, 0.31 en 0.09. DLC-skeiding (benseen-asetoon, 9:1, v/v) van die fraksie R_F 0.72, gevolg deur kristallisasie uit etanol, lewer donker= oranje naaldjies (16 mg) spt. 109.3° (lit.¹⁹⁶ 113°), R_F 0.53, donkerrooi met die sproeireagens. KMR: plaat 35, tabel G; IR: plaat 99; MS: skema 21, tabel 21.

7.5.2 <u>4,4',6-Tri-O-metielauroon 53,188</u> (144)

DLC-skeiding (benseen-asetoon, 8:2, v/v) van die fraksie R_F 0.31, gevolg deur kristallisasie uit asetoon, lewer geel naaldjies (12 mg) spt. 170.6° (lit.⁵³ 166.5-167.5°), R_F 0.45, rooi met die sproeireagens. KMR: plaat 36, tabel H; IR: plaat 100; MS: skema 22, tabel 22.

7.5.3 3,4 ,5,7-Tetra-0-metielkaempferol (147b)

DLC-skeiding (heksaan-asetoon, 7:3, v/v) van fraksie R_F 0.09, gevolg deur kristallisasie uit etanol lewer wit naalde (268 mg) spt. 156.3° (lit.²⁰⁵ 153°), R_F 0.14, heldergeel met die sproeireagens. KMR: plaat 39, tabel H; IR: plaat 103; MS: skema 25, tabel 25.

7.5.4 Die rooi pigment

14 g Van die fraksie 20 (bo), verkry vanaf die teenstroom= verdeling in die aanvanklike skeiding, is in etielasetaat (250 ml) opgelos en met 'n versadigde oplossing NaHCO₃ (6x150 ml) geëkstraheer. Die intense rooi etielasetaatekstrak is vervolgens bikarbonaatvry (4x100 ml) met water gewas en by 50° onder va= kuum tot 'n donkerrooi, amorfe poeier (320 mg) ingedamp. 'n Ge= deelte van die materiaal (160 mg) is op agt velle Whatman no. 3 papier aangewend en afwaarts in 90% mieresuur-3N HCl, 1:1 (v/v) ontwikkel. Drie bande $R_{\rm F}$ 0.53 (heldergeel), 0.34 (pienk= rooi) en 0.23 (geelblou) is met behulp van UV-lig (gemengde golflengte) onderskei, met 70% etanoloplossing geëlueer, en by 50° onder vakuum tot amorfe poeiers ingedamp.

(a) Die MS van die band R_F 0.53 (37 mg) toon M⁺ 300, 42.4%, met basispiek by m/e 45 en is nie verder ondersoek nie. (b) Die MS van die band R_F 0.23 (67 mg) toon M⁺ 286, 98% en is in redelike ooreenstemming met die MS van 'n sintetiese monster kaempferol. Verskille kan moontlik aan onsuiwerhede in die na= tuurlike monster toegeskryf word. Die R_F -waardes van beide in bogenoemde loopmiddel stem ooreen.

(c) Die band R_F 0.34 (14 mg) lewer die rooi pigment, KMR: plaat 71; MS: tabel 37; IR: plaat 115; UV: plaat 122.

'n Alkalismelting²¹² is uitgevoer op die rooi pigment (2 mg) deur dit op te los in gesmelte KOH (2 korrels) in 'n hardeglas miniatuurproefbuis en dit twee minute lank te verhit sonder dat die KOH kook. Na vinnige afkoeling in 'n lugstroom is die alkali met 3N H_2SO_4 aangesuur. Skeiding tussen die fenole en fenoliese karboksielsure is deur eterekstraksie en die NaHCO₃-metode be= werkstellig. Chromatografiese vergelyking van die fenoliese en karboksielsuur afbraakprodukte met verskillende referensiemon= sters en sproeireagense het 'n ooreenkoms met <u>p</u>-hidroksibensoë= suur getoon.

B. <u>Omskakelingsreaksies en sintese van sommige van die inhoud=</u> <u>stowwe van B. zeyheri.</u>

7.6 Asetilering van band A $(R_F 0.67)$

Asetilering van band A (100 mg, verwys par. 7.1) gevolg deur DLC-skeiding (1,2-dichlooretaan-asetoon, 9:1, v/v) lewer twee produkte, $R_{\rm F}$ 0.50 en 0.44.

(a) $(\frac{+}{2})$ -2,4,4,6-Tetra-0-asetielmaesopsin (119c)

Die fraksie R_F 0.50, donkerrooi met die sproeireagens, lewer 'n <u>geel</u>, <u>amorfe vaste stof</u> (49.8 mg), spt. 89.6[°]. KMR: plaat 3, tabel A; MS: skema 2, tabel 2. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{23}H_{20}O_{10}$: 456.1056; gevind: 456.1057.

(b) α, 2', 4, 4', 6'-Pentasetoksi-trans-chalkoon (124c)

Die fraksie R_F 0.44, bruinrooi met die sproeireagens, lewer 'n <u>geel, amorfe vaste stof</u> (44.5 mg), spt. 92.1[°]. KMR: plate 18 en 19, tabel D; MS: skema 14, tabel 14. Akkurate massa op M⁺ -42: bereken vir C₂₃H₂₀O₁₀: 456.1056; gevind: 456.1092.

7.7 (-)-7-Broom-2,4,4',6-tetra-0-metielmaesopsin (119d)

Piridiniumhidrobromiedperbromied is berei¹⁸⁰ deur broom (25 g) stadig by 'n yskoue mengsel van piridien (15 ml) en HBr (30 ml, 48%) te drup terwyl goed geroer is. Die resulterende baksteenrooi naalde is affiltreer, met asynsuur gewas, en <u>in</u> vacuo gedroog. Opbrengs: 29 g, 60%.

Tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (100 mg) en piridiniumhidrobro= miedperbromied (90 mg) is in 'n minimum hoeveelheid metanol by kamertemperatuur opgelos. Na <u>ca</u>. l uur kristalliseer die mono= broomderivaat (119d) as <u>liggeel naalde</u> (72 mg), spt. 159.9[°]. KMR: plate 4 en 5, tabel A; MS: skema 3, tabel 3. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{19}H_{19}O_6Br$: 422.0365; gevind: 422.0382.

7.8 <u>Birch-reduksie¹⁷³ van 2,4,4',6-tetra-0-metielmaesopsin</u> (119b)

Tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (1.5 g) opgelos in etileenglikol= dimetieleter (25 ml), is met vloeibare NH₃ (<u>ca</u>. 100 ml) gemeng. Klein stukkies Na (250 mg) is by die mengsel gevoeg. Agt mi= nute nadat al die Na opgelos het, is water (10 ml) bygevoeg en 1 die mengsel onder verminderde druk ingedamp. Die mengsel is met etielasetaat (3x100 ml) geëkstraheer en na droging oor Na₂SO₄ afgedamp.

(a) (<u>+)-2-(4-Metoksibensiel)-4,6-dimetoksibenso[b]</u> furan-3(2H)-oon (119j)

Bogenoemde ekstrak lewer by kristallisasie uit etanol wit naaldjies (250 mg), spt. 120.4[°] (lit.¹⁷³ lll[°]). KMR: plaat 12, tabel A; IR: plaat 92; MS: skema 9, tabel 9.

(b) <u>(+)-4,4',6-Tri-0-metielmaesopsin (119f)</u>

DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 8:2, v/v) van 250 mg van die moederloog onder (a) verkry, lewer by kristallisasie uit etanol, wit, knolvormige kristalle (37 mg) spt. 161.2[°] (lit. 172,182 144-5[°] en 158-9[°]), R_F 0.14, donkerrooi met die sproeireagens. KMR: plaat 8, tabel A; IR (KBr) toon CO-strek= kingsvibrasies by 1715 sm⁻¹; MS: skema 5, tabel 5.

7.9 <u>Diasometaanmetilering van maesopsin (119a)</u>

Maesopsin (250 mg) is met diasometaan in metanol vir 30 uur gedeeltelik gemetileer terwyl die reaksieverloop chroma= tografies (DLC) gevolg is. Twee produkte R_F 0.31 en 0.10, beide donkerrooi met die sproeireagens, is met behulp van DLC-skei= ding (benseen-asetoon, 8:2, v/v) geïsoleer.

(a) (<u>+</u>)-4,4['],6-Tri-0-metielmaesopsin (119f)

Die produk, R_F 0.31, is identies (spt., KMR) aan dié onder par. 7.8(b) beskryf. Opbrengs: 48 mg.

(b) (-)-4',6-Di-0-metielmaesopsin (119g)

Die produk R_F 0.10 kristalliseer uit etanol as <u>wit</u> <u>naaldjies</u> (84 mg), spt. 207.4[°]. KMR: plaat 9, tabel A; MS: skema 6, tabel 6. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{17}^{H}16^{°}6^{\circ}$ 316.0947; gevind: 316.1211. 7.10 (-)-2-0-Asetiel-4,4',6-tri-0-metielmaesopsin (119h)

Asetilering van 4,4['],6-tri-<u>O</u>-metielmaesopsin (25 mg) lewer die ooreenstemmende monasetaat by kristallisasie uit etanol as <u>wit naaldjies</u> (20 mg), spt. 140.1[°]. KMR: plaat 10, tabel A; MS: skema 7, tabel 7. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{20}H_{20}O_7$: 372.1209; gevind: 372.1292.

7.11 (-)-2,4-Di-0-asetiel-4',6-di-0-metielmaesopsin (119i)

Asetilering van 4',6-di-<u>O</u>-metielmaesopsin (40 mg) lewer die ooreenstemmende diasetaat by kristallisasie uit etanol as <u>liggeel naalde</u> (32 mg), spt. 129.3[°]. KMR: plaat 11, tabel A; MS: skema 8, tabel 8. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{21}H_{20}O_8$: 400.1158; gevind: 400.1147.

7.12 <u>Litiumaluminiumhidried reduksie¹⁸⁴ van 2,4,4',6-tetra-</u> O-metielmaesopsin (119b)

Litiumaluminiumhidried (500 mg), gesuspendeer in droë te= trahidrofuraan (10 ml), is by tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (500 mg), opgelos in droë tetrahidrofuraan (50 ml), gedrup. Die reaksie= mengsel is vir 15 min. by kamertemperatuur geroer en vervol= gens vir 1 uur op 'n waterbad gerefluks. Na afkoeling in ys is waterversadigde etielasetaat (50 ml) en 3N swawelsuur (100 ml) versigtig by die reaksiemengsel gevoeg, met etielasetaat ge= ekstraheer en die ekstrak agtereenvolgens met 5% NaHCO₃ (3x50 ml) en water (3x50 ml) behandel. Droging oor Na₂SO₄ ge= volg deur afdamping van die etielasetaat onder verminderde druk by 60° lewer 'n geel olie (<u>ca</u>. 470 mg)

(a) (-)-3-Hidroksi-2-(4-Metoksibensiel)-2,4,6-trimetoksidihi= drobenso[b] furaan (120a)

DLC-skeiding (benseen-asetoon, 8:2, v/v) van bogenoemde geel olie, lewer 'n <u>liggeel, amorfe vaste stof</u> (207 mg), $R_{\rm F}$

0.47, donkerblou met die sproeireagens. KMR: plaat 13, tabel B; MS: skema 10, tabel 10. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{19}H_{22}O_6$: 346.1416; gevind: 346.1493.

(b) (+)-3-Asetoksi-2-(4-metoksibensiel)-2,4,6-trimetoksidi= hidrobenso[b] furaan (120b)

Asetilering van voorafgaande alkohol (50 mg) lewer die monasetaat as 'n <u>ligbruin, amorfe vaste stof</u> (49 mg). KMR: plaat 14, tabel B; MS: skema 11, tabel 11. Akkurate massa op M^+ : bereken vir $C_{21}H_{24}O_7$: 388.1522; gevind: 388.1532.

7.13 Fotolise van 2,4,4',6-tetra-0-metielmaesopsin (119b).

2,4,4['],6-Tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (300 mg), opgelos in metanol (402 ml), is in 'n kwartsfles met UV-lig (350 nm) vir 3 uur in 'n fotochemiese reaktor onder stikstof atmosfeer be= straal. DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 92:8, v/v) lewer drie fraksies, R_F 0.69, 0.61 en 0.48.

(a) 2'-Hidroksi- α , 4, 4', 6'-tetrametoksi-cis-chalkoon³⁵ (135c)

Die fraksie, $R_{\rm F}$ 0.69, rooibruin met die sproeireagens, lewer by kristallisasie uit metanol oranjegeel naalde (38 mg), spt. 109.6° (lit.³⁵ 116°). KMR: plaat 30, tabel D; MS: skema 15, tabel 15.

(b) $1-(2-\text{Hidroksi}-4, 6-\text{dimetoksifeniel})-2, 2-\text{dimetoksi}-3-(4-metoksifeniel})-propan-1-oon³⁵ (122)$

Die fraksie R_F 0.61, rooibruin met die sproeireagens, lewer liggeel naalde by kristallisasie uit metanol (141 mg), spt. 114.1[°] (lit.³⁵ 114[°]). KMR: plaat 15, tabel C; IR: plaat 93; MS: skema 12, tabel 12.

Die fraksie R_F 0.48 bestaan uit die uitgangstof, tetra-O-metielmaesopsin (40 mg). 7.14 <u>Sintese van (+)-3,4',5,7-tetra-0-metiel-2,3-</u>cis<u>-aroma=</u> <u>dendrin¹⁸⁸ (125) en (+)-3,4',5,7-tetra-0-metiel-2,3-</u>trans<u>-</u> aromadendrin¹⁸⁸ (126).

(a) 2',4',6'-Trihidroksi-2-metoksiasetofenoon (127)

Anhidriese floroglusinol (12.6 g), droë metoksiasetonitriel (14.3 g) en varsgesmelte sinkchloried (ca. 25 g) is in droë eter (250 ml) afgekoel (ys-soutmengsel) tot ca. -5° , droë HCl-gas is vir 5 uur by -5° tot 0° deurgelei en die mengsel vir 48 uur by -15° gelaat¹⁸⁶. Vervolgens is droë soutsuurgas vir 'n ver= dere 2 uur by -5° deurgelei en die mengsel vir 'n verdere 24 uur by -15° gelaat. Na dekantering van die eter is die oranje= bruin, korsagtige neerslag met droë eter (2x50 ml) gewas en vir $2\frac{1}{2}$ uur met water (250 ml) gerefluks. Die warm oplossing is filtreer en die ligbruin neerslag verkry by afkoeling, uit water gekristalliseer om liggeel naalde (16.4 g), spt. 191.4^o (lit.¹⁸⁵ 191^o) te lewer. KMR: plaat 20.

(b) <u>2'-Hidoksi-2,4',6'-trimetoksiasetofenoon¹⁸⁷ (128) en</u> 2,2',4',6'-tetrametoksiasetofenoon¹⁸⁷ (129)

2',4',6'-Trihidroksi-2-metoksiasetofenoon (1.3 g) is vir 24 uur met diasometaan in droë eter gemetileer. DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 8:2, v/v) lewer die trimetoksiderivaat as kleurlose naalde uit etanol (850 mg), spt. 103° (lit.¹⁸⁷ $102-4^{\circ}$), R_F 0.57, oranjebruin met die sproeireagens. KMR: plaat 21.

As byproduk is die tetrametoksiderivaat as 'n ligbruin, amorfe vaste stof (180 mg), spt. 44.9 (lit.¹⁸⁷ 49-52[°]), R_F 0.34 (benseen-etielasetaat, 8:2, v/v) oranjebruin met die sproeireagens, geïsoleer. KMR: plaat 22. (c) <u>2'-Hidroksi-α, 4, 4', 6'-tetrametoksi-</u>trans<u>-chalkoon²⁵ (124d)</u> 2'-Hidroksi-2, 4', 6'-trimetoksiasetofenoon (580 mg), 4-me=

toksibensaldehied (360 mg), opgelos in etanol (12 ml), is vir een uur met 40% KOH (7 ml, g/v) onder terugvloei verhit²⁵. Na verwydering van die meeste etanol onder verminderde druk, is die reaksiemengsel met gekonsentreerde HCl-ys, 1:1 (50 g) behandel. Eterekstraksie (3x100 ml) gevolg deur DLC-skeiding (benseenasetoon, 9:1, v/v) lewer by kristallisasie uit metanol helder= geel naalde (650 mg), spt. 118.8° (1it.^{25,44} 120–121°), R_F 0.51, rooibruin met die sproeireagens. KMR: plaat 23, tabel D; MS: skema 15, tabel 15.

(d) (<u>+)-3,4',5,7-Tetra-0-metiel-2,3-</u>cis<u>- (125) en -2,3-</u>trans<u>-</u> aromadendrin (126)

2'-Hidroksi- α ,4,4',6'-tetrametoksi-<u>trans</u>-chalkoon (100 mg) is met NaOAc (450 mg) in 'n 50% etanoloplossing (15 ml, v/v) vir 24 uur onder terugvloei verhit^{30,31}. Na droogdamping onder ver= minderde druk by 60° is die organiese materiaal met droë asetoon geëkstraheer. DLC-skeiding (benseen-asetoon, 9:1, v/v) lewer drie produkte, R_F 0.26, 0.32 en 0.53.

(i) $(-)^{-3,4}, 5, 7$ -Tetra-0-metiel-2,3-cis-aromadendrin¹⁸⁸ (125)

Die fraksie R_F 0.32 (17 mg) lewer 'n <u>liggeel, olie-agtige</u> produk, bruin met die sprocireagens. KMR: plaat 25, tabel E; MS: skema 17, tabel 17. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{19}H_{20}O_6$: 344.1259; gevind: 344.1260.

(ii) (+)-3,4',5,7-Tetra-0-metiel-2,3-trans-aromadendrin¹⁸⁸ (126)

Die fraksie R_F 0.26 lewer by kristallisasie uit etanol <u>kleurlose naalde</u> (31 mg), spt. 141.4⁰, bruin met die sproei= reagens. KMR: plaat 26, tabel E; IR: plaat 95; MS: skema 17, tabel 17. Akkurate massa op M^+ : bereken vir $C_{19}H_{20}O_6$: 344.1259; gevind: 344.1262.

Die fraksie, $R_{\rm F}$ 0.53, bestaan uit die uitgangstof (34 mg). 7.15 <u>Omskakelingsreaksies van 2'-hidroksi- α , 4, 4', 6'-tetrametok=</u> <u>si-trans-chalkoon (124d).</u>

(a) 2'-Asetoksi-α,4,4',6'-tetrametoksi-trans-chalkoon (124e)

Asetilering van 2'-hidroksi- α ,4,4',6'-tetrametoksi-<u>trans</u>chalkoon (50 mg) lewer die ooreenstemmende 2'-asetoksiderivaat (48 mg), R_F 0.43 in benseen-asetoon, 9:1, v/v, donkerbruin met die sproeireagens, as 'n <u>liggeel, amorfe vaste stof</u>. KMR: plaat 24, tabel D; MS: skema 16, tabel 16. Akkurate massa op M⁺: bere= ken vir C₂₁H₂₂O₇: 386.1365; gevind: 386.1301.

(b) <u>2'-Hidroksi- α , 4, 4', 6'-tetrametoksi-cis-chalkoon³⁵ (123)</u>

2'-Hidroksi- α ,4,4',6'-tetrametoksi-<u>trans</u>-chalkoon (50 mg) is opgelos in metanol (67 ml) en vir 8 uur in 'n kwartsfles met UV-lig (350 nm) onder 'n N₂-atmosfeer bestraal. DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 92:8, v/v) lewer 'n produk, R_F 0.66, bruin met die sproeireagens, wat as donkergeel naalde uit meta= nol (34 mg), spt. 111.0°, (lit.³⁵ 116°) kristalliseer. Die KMR- en MS-gegewens is identies aan die <u>cis</u>-chalkoon verkry uit die fotolise van tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (verwys par. 7.13a).

(c) $\underline{\alpha}, \underline{2}', \underline{4}, \underline{4}', \underline{6}'$ -Pentametoksi-trans-chalkoon³³ (124b)

2'-Hidroksi- α ,4,4',6'-tetrametoksi-<u>trans</u>-chalkoon (100 mg) is vir 8 uur met dimetielsulfaat gemetileer. Kristallisasie uit metanol lewer <u>geel naaldjies</u> (85 mg), spt. 132.1°. Die KMR-, MS- en IR-gegewens is identies aan dié van die natuurproduk (verwys par. 7.1.2). (d) $\alpha, 2', 4, 4', 6'$ -Pentametoksi-cis-chalkoon³³ (135b)

 $\alpha, 2', 4, 4', 6'$ -Pentametoksi-<u>trans</u>-chalkoon (50 mg) opgelos in metanol (68 ml) is vir 5 uur in 'n kwartsfles en onder 'n N₂atmosfeer met UV-lig (350 nm) bestraal. DLC-skeiding (benseenetielasetaat, 8:2, v/v) gevolg deur kristallisasie uit metanol lewer <u>geel plaatjies</u> (42 mg), spt. 161.4°, R_F 0.39, donkerbruin met die sproeireagens. KMR-, MS- en IR-gegewens is identies aan dié van die natuurproduk (verwys par. 7.1.4).

(e) Oksidasie van 2'-hidroksi-α,4,4',6'-tetrametoksi-transchalkoon (124d) met Pb(OAc)₄²³.

Die 2'-hidroksi- α -metoksichalkoon (344 mg) is met Pb(OAc)₄ (665 mg) in asynsuur (15 ml) vir 30 min. by <u>ca</u>. 96°C verhit. Na afdamping van die asynsuur onder verminderde druk, is die mengsel opgeneem in CHCl₃ (150 ml) en geëkstraheer met 10% (w/v) NaHCO₃-oplossing (2x50 ml). DLC-skeiding (benseen-etiel= asetaat, 8:2, v/v) van die inhoud van die organiese fase gee twee produkte (R_F 0.46 en 0.41).

(i) $(\stackrel{+}{-})$ -2-Asetoksi-2-(4-metoksibensoiel)-4,6-dimetoksibenso[b] = furan-3(2H)-oon¹⁸⁸ (139)

Die fraksie R_F 0.46, geelbruin met die sproeireagens, lewer 'n <u>liggeel, amorfe vaste stof</u> (15 mg). KMR: plaat 32, tabel F; IR: plaat 98; MS: skema 20, tabel 20. Akkurate massa op M⁺: be= reken vir C₂₀H₁₈O₈: 386.100; gevind: 386.101.

(ii) $(\stackrel{+}{-})-2-(\alpha-\text{Asetoksi}-4-\text{metoksibensiel})-2,4,6-\text{trimetoksiben}=$ so[b] furan-3(2H)-oon¹⁸⁸ (137)⁷

Die fraksie, R_F 0.41, geelbruin met die sproeireagens, kristalliseer as <u>wit naaldjies</u> uit etanol (225 mg), spt. 195.6[°]. KMR: plaat 31, tabel F; IR: plaat 97; MS: skema 19, tabel 19. Akkurate massa op M⁺-59: Bereken vir C₁₉H₁₉O₆: 343.1180; ge= vind: 343.1176.

7.16 <u>Sintese van 2'-hidroksi-4,4',6'-trimetoksi-</u>trans<u>-chal=</u> koon¹⁹⁶ (140b) en omskakelingsreaksies.

(a) 2-Hidroksi-4,6-dimetoksiasetofenoon (142)

2',4',6'-Trihidroksiasetofenoon (2.5 g, anhidries) is met oormaat diasometaan vir 18 uur in droë tetrahidrofuraan by -15^oC gemetileer. DLC-skeiding (benseen-asetoon, 8:2, v/v) lewer twee produkte, R_F 0.81 en 0.56, beide ligbruin met die sproeireagens.

Die fraksie R_F 0.81 lewer 2'-hidroksi-4',6'-dimetoksiaseto= fenoon as fyn wit naaldjies (1.6 g) spt. 80.7°, (lit.¹⁹⁸ 85-8°) na kristallisasie uit etanol. KMR: plaat 33.

Die fraksie R_F 0.56, lewer by kristallisasie uit etanol 2',6'-dihidroksi-4'-metoksiasetofenoon (386 mg), spt. 140°, (lit.¹⁹⁹ 139-140°), as ligbruin naalde. KMR: plaat 34.

(b) 2'-Hidroksi-4,4',6'-trimetoksi-trans-chalkoon (140b)

2-Hidroksi-4,6-dimetoksiasetofenoon (880 mg) en 4-metok= sibensaldehied (620 mg) is in etanol (25 ml) opgelos en in 'n 40% (g/v) KOH-oplossing (15 ml) vir $1\frac{1}{2}$ uur by 96° geroer²⁵. Die reaksiemengsel is vervolgens by gekonsentreerde HCl-ys, 1:1 (200 g) gevoeg en met eter geëkstraheer. DLC-skeiding (ben= seen-asetoon, 9:1, v/v) gevolg deur kristallisasie uit meta= nol lewer baksteenrooi naalde (710 mg), spt. 109.5° (lit.¹⁹⁶ 113°), R_F 0.54, donkerrooi met die sproeireagens. KMR-, IRen MS-gegewens stem ooreen met dié van die natuurproduk (ver= wys par. 7.5.1).

suur (10 ml), is met $Pb(OAc)_4$ (660 mg) vir 40 min. by 96° ver= hit²³. Na afdamping van die asynsuur is die reaksiemengsel op= geneem in CHCl₃ (100 ml) en met 10% (g/v) NaHCO₃-oplossing (2x50 ml) geëkstraheer. DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 8:2, v/v) gevolg deur kristallisasie uit asetoon lewer oranje= geel naalde (209 mg), spt. 171° (1it⁵³ 166.5-167.5°), R_F 0.29, oranjerooi met die sproeireagens. KMR-, IR- en MS-gegewens stem ooreen met dié van die natuurproduk (verwys par. 7.5.2)

(d) 4',5,7-Trimetoksi-isoflavoon (4',5,7-Tri-0-metielgenis= tien)¹⁹⁷ (145)[#]

Die 2[']-hidroksi-<u>trans</u>-chalkoon (50 mg) gesuspendeer in MeOH (25 ml), is met Tl(NO₃)₃ (80 mg) vir 4 uur geroer terwyl die oplossing van oranje na feitlik kleurloos verander het²⁴. Die mengsel is vervolgens met 10% (v/v) HCl (10 ml) aangesuur en vir 6 uur by 96[°] verhit. Ekstraksie met etielasetaat gevolg deur DLC-skeiding (benseen-asetoon, 8:2, v/v) lewer by kristal= lisasie uit metanol roomkleurige naalde (32 mg), spt. 164.1[°] (lit.¹⁹⁷ 162-3[°]), R_F 0.41, bruingeel met die sproeireagens. KMR: plaat 37, tabel H; IR: plaat 101; MS: skema 23, tabel 23.

7.17 Fotolise van hepta-0-metielzeyherin (148b)

Hepta-<u>O</u>-metielzeyherin (150 mg), opgelos in metanol (201 ml), is vir $1\frac{1}{2}$ uur in 'n kwartsfles onder 'n stikstof= atmosfeer met UV-lig (350 nm) bestraal. DLC-skeiding (ben= seen-asetoon, 8:2, v/v) lewer twee produkte, $R_{\rm F}$ 0.53 en 0.37.

(a) 2-(4-Metoksibensiel)-4,6-dimetoksibenso[b] furan-3(2H)oon [I-2,II-3] 1-(2-hidroksi-4,6-dimetoksifeniel)-2,2-dime= toksi-3-(4-metoksifeniel)-propan-1-oon (149)^K

Die fraksie R_F 0.53, geelbruin met die sproeireagens, le= wer 'n <u>liggeel, amorfe vaste stof</u> (40.7 mg), spt. 104.3°. KMR: plate 42 en 43, tabel J; IR: plaat 105; MS: skema 27, tabel 27. Akkurate massa op M^+ -32: bereken vir $C_{37}H_{36}O_{11}$: 656.2257; ge= vind: 656.2293.

Die fraksie (81 mg), R_F 0.37, bestaan uit onomgeskakelde hepta-<u>O</u>-metielzeyherin.

7.18 <u>Die kaliumboorhidriedreduksie²⁰⁷ van hepta-</u>0-metielzeyhe= rin (148b).

7.18.1 ([±])-II-3-Hidroksi-II-2, I-4, I-4['], II-4, II-4['], I-6, II-6hepta-0-metiel-{2-bensielbenso[b] furan-3(2H)-oon}[I-2, II-7]{2bensieldihidrobenso[b] furaan } (150)

Hepta-<u>O</u>-metielzeyherin (100 mg), opgelos in tetrahidrofu= raan (25 ml), is oor 'n tydperk van <u>ca</u>. 30 min. by 'n oplossing van KBH₄ (100 mg) en KOH (100 mg) in etanol-water, 7:3, v/v (30 ml) gedrup terwyl goed geroer is. Die reaksiemengsel is vir 1 uur by 60° verhit, stadig (<u>ca</u>. 1 uur) afgekoel en 'n versadig= de NH₄Cl oplossing (5 ml) is bygevoeg. Afdamping van die etanol, ekstraksie met CHCl₃ (2x75 ml) gevolg deur DLC-skeiding (ben= seen-asetoon, 7:3, v/v) lewer 'n <u>geel, amorfe vaste stof</u> (47 mg), R_F 0.43, groenblou met die sproeireagens. KMR: plate 44 en 45, tabel K; IR: plaat 106; MS: skema 28, tabel 28. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₃₇H₃₈O₁₁: 658.2413; gevind: 658.2437.

7.18.2 (+)-II-3-Asetoksi-II-2,I-4,I-4',II-4',II-4',I-6,II-6hepta-0-metiel-{2-bensielbenso[b] furan-3(2H)-oon}[I-2,II-7]{2bensieldihidrobenso[b] furaan}(151)

Die alkohol (47 mg) verkry onder 7.18.1, is vir 8 uur by kamertemperatuur geasetileer. DLC-skeiding (benseen-asetoon, 8:2, v/v) lewer 'n <u>bruin, amorfe stof</u> (38 mg), R_F 0.47, pers= bruin met die sproeireagens. KMR: plate 46 en 47, tabel K; IR: plaat 107; MS: skema 29, tabel 29. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₃₉H₄₀O₁₂: 700.2520; gevind: 700.2448.

7.19 <u>Die kaliumboorhidriedreduksie²⁰⁷ van die enantiomere</u> <u>hepta-0-metielberchenin- en -isobercheninmengsel.</u>

7.19.1 $(\stackrel{+}{})$ -II-3-Hidroksi-II-2,I-4',II-4,II-4',I-5,II-6,I-7-hepta-O-metielflavanoon[I-3,II-7]2-bensieldihidrobenso[b] furaan (153)

Bogenoemde mengsel (100 mg), gesuspendeer in tetrahidro= furaan (25 ml), is oor 'n tydperk van 20 min. by 'n oplossing van KBH₄ (100 mg) en KOH (100 mg) in 70% etanol-water (v/v, 30 ml) gedrup terwyl goed geroer is. Die mengsel is vir een uur by 60° verhit, stadig afgekoel (<u>ca</u>. 40 min.) en 'n versadigde op= lossing NH₄Cl (5 ml) bygedrup. Afdamping van die etanol ge= volg deur CHCl₃-ekstraksie (2x100 ml) en DLC-skeiding (ben= seen-etielasetaat, 6:4, v/v) lewer 'n <u>geel, amorfe vaste stof</u> (43 mg), R_F 0.49, donkergroen met die sproeireagens wat na on= geveer 'n uur na donkerblou omskakel. KMR: plate 54 en 55, ta= bel M; MS: skema 31, tabel 31. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₃₇H₃₈O₁₁: 658.2414; gevind: 658.2426.

7.19.2 $(\stackrel{+}{})$ -II-3-Asetoksi-II-2,I-4',II-4,II-4',I-5,II-6,I-7hepta-0-metielflavanoon [I-3,II-7]2-bensieldihidrobenso[b] fu= raan (154)

Die alkohol (43 mg) onder 7.19.1 verkry is vir 8 uur by kamertemperatuur geasetileer. DLC-skeiding (benseen-asetoon, 8:2, v/v) lewer 'n <u>bruin, amorfe produk</u> (38 mg), R_F 0.41, pers= bruin met die sproeireagens. KMR: plaat 56, tabel M; IR: plaat 109; MS: skema 32, tabel 32. Akkurate massa op M⁺: bere= ken vir $C_{39}H_{40}O_{12}$: 700.2520; gevind: 700.2427. 7.20 <u>Die fotolise van (⁺)-okta-0-metielflavanoon [I-3,II-3]</u> trans-chalkoon (157b)

Die flavoniel-<u>trans</u>-chalkoon (28 mg), opgelos in metanol (40 ml), is vir 5 uur in 'n kwartsfles met UV-lig (350 nm) be= straal. DLC-skeiding (1,2-dichlooretaan-asetoon, 9:1, v/v, twee ontwikkelings) lewer twee produkte, R_F 0.39 en 0.31, beide vaalbruin met die sproeireagens.

7.20.1 α , II-2', I-4', II-4, II-4', I-5, II-6', I-7-0kta-0-metiel= <u>flavanoon[I-3,I-3']-cis-chalkoon (158)</u>

Die fraksie R_F 0.39 lewer 'n <u>liggeel, amorfe vaste stof</u> (15 mg). KMR: plate 65 en 66, tabel N; IR: CO-absorpsie by 1670 sm⁻¹; MS: skema 35, tabel 34. Akkurate massa op M⁺: be= reken vir C₃₈H₃₈O₁₁: 670.2414; gevind: 670.2341.

Die fraksie R_F 0.31 bestaan uit onomgeskakelde flavonieltrans-chalkoon (7 mg).

7.21 <u>Sintese van (⁺)-2-[α-(4-hidroksi-2,6-dimetoksifeniel)-4-</u> <u>hidroksibensiel]-4,6-dimetoksibenso[b] furan-3(2H)-oon²¹³</u> (171a).

(a) 2-Hidroksi-4,6-dimetoksiasetofenoon (142)

Die verbinding is soos voorheen (par. 7.16a) berei deur 2,4,6-trihidroksiasetofenoon (2.5 g) vir 18 uur in droë tetra= hidrofuraan met oormaat diasometaan te behandel (Opbrengs 1.7 g).

(b) 2',4-Dihidroksi-4',6'-dimetoksi-trans-chalkoon²¹³ (164a)

By 2-hidroksi-4,6-dimetoksiasetofenoon (1.6 g) en 4-hi= droksibensaldehied (1.06 g), opgelos in etanol (15 ml), is 60% (w/w) KOH-oplossing (30 ml) gevoeg terwyl geroer is²². Water is bygedrup totdat 'n homogene mengsel verkry is. Die reaksie= mengsel is vervolgens vir 60 uur by kamertemperatuur geroer, waarna dit by gekonsentreerde HCl-ys, 1:3 (<u>ca</u>. 250 g) gevoeg en met eter geëkstraheer is. DLC-skeiding (benseen-asetoon, 9:1, v/v) toon twee produkte, R_F 0.69 en 0.33.

(i) Die fraksie R_F 0.69, bruin met die sproeireagens, bestaan uit ongereageerde asetofenoon (<u>ca</u>. 480 mg).

(ii) Die fraksie R_F 0.33, bruinrooi met die sproeireagens, kristalliseer as <u>oranje naalde</u> (l.l g), spt. 189.1[°], uit eta= nol. KMR: plaat 72, tabel Q; MS: skema 38, tabel 38. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₁₇H₁₆°₅: 300.0993; gevind: 300.1014.

(c) 2', 4-Diasetoksi-4', 6'-dimetoksi-trans-chalkoon²¹³ (164b)

Asetilering van die 2',4-dihidroksichalkoon (50 mg) ge= volg deur DLC-skeiding (benseen-asetoon, 9:1, v/v) lewer 'n <u>geel, amorfe vaste stof</u> (42 mg), R_F 0.50, rooibruin met die sproeireagens. KMR: plaat 73, tabel Q; MS: skema 39, tabel 39. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{21}H_{20}O_7$: 384.1209; gevind: 384.1241.

(d) <u>4'-Hidroksi-4,6-dimetoksiauroon²¹³ (172)</u>

By 2',4-dihidroksi-4',6'-dimetoksi-<u>trans</u>-chalkoon (100 mg), opgelos in 2N NaOH (0.67 ml), is 'n K_3 Fe(CN)₆-oplossing (220 mg in 5 ml H_2 0), gevoeg²². Na 10 min. is water (15 ml) by die re= aksiemengsel gevoeg en is die oplossing tot pH 4 met asynsuur aangesuur. Die geel neerslag is affiltreer en goed met water gewas. DLC-skeiding (benseen-asetoon, 8:2, v/v) toon twee pro= dukte, R_F 0.45 en 0.32.

(i) Die fraksie R_{F} 0.45 bestaan uit ongereageerde chalkoon (16 mg).

(ii) Die fraksie R_F 0.32, rooi (wat mettertyd na geelbruin om=

skakel) met die sproeireagens, lewer by kristallisasie uit asynsuur <u>geel naalde</u> (42.1 mg), spt. 257.2°. KMR: plaat 7⁴, tabel R; MS: skema 40, tabel 40. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{17}H_{14}O_5$: 298.0837; gevind: 298.0832.

(e) Diastereoisomeriese $(\frac{+}{2})-2-[\alpha-(4-\text{hidroksi}-2,6-\text{dimetoksife}=\frac{1}{2})-4-\text{hidroksibensiel}]-4,6-\text{dimetoksibenso}[b] furan-3(2H)-00n^{213}$ (171a)

By 2',4-dihidroksi-4',6'-dimetoksi-<u>trans</u>-chalkoon (400 mg) en 3,5-dimetoksifenol (408 mg), opgelos in 2N NaOH (4.36 ml), is 'n K_3 Fe(CN)₆-oplossing (880 mg in 20 ml water) gevoeg²². Na 10 minute is water (50 ml) bygevoeg en die reaksiemengsel tot pH 4 met asynsuur aangesuur. Die heldergeel neerslag is affil= treer en met water gewas. DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 7:3, v/v) toon drie komponente R_F 0.51, 0.24 en 0.10.

(i) Die fraksie R_F 0.51 bestaan uit ongereageerde chalkoon (27 mg). (ii) Die fraksie R_F 0.24 lewer 4'-hidroksi-4,6-dimetoksiauroon (92 mg).

(ii) Die fraksie R_F 0.10, ligbruin met die sproeireagens, lewer
'n enantiomere mengsel as 'n <u>liggeel, amorfe vaste stof</u> (102 mg).
KMR: plaat 75, tabel S; IR: plaat 116; MS: skema 41, tabel 41.

DLC-skeiding (1,2-dichlooretaan-asetoon, 97:3, vier ont= wikkelings) skei bogenoemde enantiomere mengsel in vier dia= stereoïsomere, R_F 0.17, 0.12, 0.09 en 0.03.

(f) $(\stackrel{+}{-})$ -2-[α -(4-Asetoksi-2,6-dimetoksifeniel) -4-asetoksiben= siel]-4,6-dimetoksibenso[b] furan-3(2H)-one²¹³ (171b)

Asetilering van die diolmengsel (100 mg) gevolg deur DLCskeiding (1,2-dichlooretaan-asetoon, 97:3, v/v) lewer twee produkte, R_F 0.50 en 0.44. (i) Die fraksie $R_{\rm F}$ 0.50, rooi met die sproeireagens, lewer 'n <u>liggeel, amorfe vaste stof</u> (45 mg). KMR: plaat 76, tabel S; IR: plaat 117; MS: skema 42, tabel 42. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₂₉H₂₈O₁₀: 536.1682; gevind: 536.1661.

(ii) Die fraksie R_F 0.44, rooi met die sproeireagens, lewer 'n <u>liggeel, amorfe vaste stof</u> (27 mg). KMR: plaat 77, tabel S; IR: CO-strekkingsvibrasies by 1710 en 1760 sm⁻¹; MS: skema 42; tabel 42. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₂₉H₂₈O₁₀: 536.1682; gevind: 536.1662.

Bogenoemde twee diasetate (twee enantiomere), <u>ca</u>. 1.0 mg van elk, is afsonderlik vir $l\frac{1}{2}$ uur by <u>ca</u>. 150⁰ in sikloheksa= noon verhit. Na afdamping van die oplosmiddel kon geen onder= linge omskakeling volgens DLC waargeneem word nie, sodat die moontlikheid van rotameriese vorms uitgeskakel kan word.

229

HOOFSTUK VIII

Isolering, struktuurondersoek en omskakelingsreaksies van sommige inhoudstowwe uit die kernhout van Berchemia discolor.

Die ondersoek is uitgevoer op materiaal afkomstig uit die Krugerwildtuin. Die monsters, bestaande uit horisontale stamsegmente <u>ca</u>. 20 sm in deursnit en <u>ca</u>. 12 sm in dikte met 'n bruin kernhout, <u>ca</u>. 12 sm in deursnit, is gedurende Janua= rie 1973 deur die Nasionale Parkeraad versamel en geïdentifi= seer.

8.1 <u>Ekstrahering en fraksionering van die inhoudstowwe uit</u> die kernhout van Berchemia discolor<u>en omskakelingsreaksies</u>.

Boorsels (8.53 kg) uit die kernhout van <u>B. discolor</u> is met <u>n</u>-heksaan (3x15 1) vir 24 uur periodes by kamertempera= tuur ontvet. Indamping van die gekombineerde ekstrakte lewer 'n bruin, wasagtige materiaal (6.19 g) waarop geen verdere ondersoek uitgevoer is nie. Na lugdroging is die boorsels ver= volgens met metanol (3x15 1) vir 24 uur elk by kamertempera= tuur geëkstraheer. Na chromatografiese bevestiging van die identiteit van die drie afsonderlike ekstrakte, is hul gekom= bineer en onder verminderde druk by <u>ca</u>. 60[°] ingedamp om 'n ligbruin, amorfe poeier (520 g, 6.1%) te lewer.

Die verspreiding van die fenoliese komponente in die metanolekstrak op 'n tweedimensionele papierchromatogram ver= toon as volg:



waterversadigde

A. (⁺)-Maesopsin en α,2',4,4',6'-pentahidroksi-<u>trans</u>-chalkoon (R_F 0.81, 0.66), rooibruin[#].
B. (⁺)-Alfitonien en α,2',3,4,4',6'-heksahidroksi-<u>trans</u>-chal= koon (0.60, 0.66), ligbruin[#].
C. Floroglusinol (0.64, 0.60), bloupers[#].
D. (+)-Katesjien (0.57, 0.47), rooibruin[#], grysswart⁺.
E. (-)-Epikatesjien (0.48, 0.33), rooibruin[#], grysswart⁺.
F. 3,4',5-Trihidroksidihidrostilbeen (0.87, 0.16), ligpienk[#].
G. Kaempferol, kwersitien en onbekende verbindings A en B
(0.7, 0.0), liggeel[#].

*Kleurreaksies met bis-gediasoteerde bensidien.

⁺Kleurreaksies met ammonialkaliese silwernitraat.

Die teenwoordigheid en identiteit van die katesjiene (D en E) en floroglusinol (C) is deur papierchromatografiese ver= gelyking met referensimonsters vasgestel. Die identiteit van die katesjienes is later bewys deur hul isolasie en hul KMR+

butan-2-ol

en MS-spektra.

Die poeier (125 g) is in die onderste fase (125 ml) van 'n water-butan-2-ol-<u>n</u>-heksaan (5:3:2, v/v)-mengsel opgelos. Na verdere verdunning tot 150 ml is die mengsel in die eerste ses buise van 'n "Quickfit (Model 20) Steady State Distribution" appa= raat (25,0 ml per buis) ingevoer. Die boonste en onderste fases van bogenoemde mengsel is vir 'n teenstroomverdeling gebruik en na 103 oordragte is, na aanleiding van tweedimensionele papierchromatografie, die volgende fraksies gekombineer en ingedamp onder verminderde druk by <u>ca</u>. 60° tot ligbruin, amor= fe poeiers: 22-30 (fraksie 1, 30.1 g), 53-75 (fraksie 2, 9.4 g) en 85-100 (fraksie 3, 7.2 g).

8.2 Fraksie 1

'n Gedeelte van die fraksie (9 g), buise 22-30 uit teen= stroomverdeling, is op Whatman no. 3 papier aangewend (100 mg per vel) en vir 16 uur opwaarts in 2% asynsuuroplossing ont= wikkel. Drie bande, R_F 0.68, 0.48 en 0.33 is sodoende verkry, wat na eluering met etanol-water (7:3 v/v), onder verminderde druk by 60° ingedamp is om amorfe bruin poeiers, 1.44 g, 3.80 g en 0.53 g onderskeidelik te lewer.

8.3 <u>Band 1 (R_F 0.68)</u>

Metilering van die band R_F 0.68 (600 mg) met oormaat di= metielsulfaat lewer by DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 7:3, v/v) twee produkte, R_F 0.31 en 0.26.

8.4 α , 2', 3, 4, 4', 6'-Heksametoksi-trans-chalkoon (180b)

Die fraksie, R_F 0.31, rooibruin met die sproeireagens, kristalliseer uit metanol as <u>liggeel plaatjies</u> (72 mg), spt. 138.1[°]. KMR: plaat 78, tabel T; IR: CO-strekkingsvibrasies by 1665 sm⁻¹; MS: skema 43, tabel 43. Akkurate massa op M⁺: be= reken vir C₂₁H₂₄O₇: 388.1515; gevind: 388.1514.

8.5 (+)-2,3',4,4',6-Penta-0-metielalfitonien (182b)

Die fraksie R_F 0.26, rooi met die sproeireagens, lewer by kristallisasie uit metanol wit naalde (372 mg), spt. 120.6[°] (lit.³⁹ 120.4[°]). KMR: plaat 81, tabel U; IR: plaat 118; MS: skema 45; tabel 45.

8.6 Asetilering van band 1 (R_F 0.68).

Asetilering van band 1 (150 mg) gevolg deur DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 8:2, v/v) lewer twee produkte, R_F 0.48 0.39.

8.7 <u>α,2',3,4,4',6'-Heksasetoksi-</u>trans<u>-chalkoon (180c)</u>

Die fraksie R_F 0.48, bruin met die sproeireagens, lewer 'n <u>liggeel, amorfe vaste stof</u> (51 mg), spt.63.8°. KMR: plaat 79, tabel T; MS: skema 44, tabel 44. Akkurate massa op M⁺-42: bereken vir C₂₅H₂₂O₁₂: 514.1104; gevind: 514.1137.

8.8 (+)-2,3',4,4',6-Pentasetoksialfitonien (182c)

Die fraksie R_F 0.39, rooibruin met die sproeireagens, lewer 'n <u>liggeel</u>, <u>amorfe vaste stof</u> (58.4 mg), spt. 69.3[°]. KMR: plaat 82, tabel U; MS: skema 46, tabel 46. Akkurate massa op M⁺-42: bereken vir C₂₃H₂₀O₁₁: 472.1494; gevind: 472.1017.

8.9 α , 2', 3, 4, 4', 6'-Heksametoksi-cis-chalkoon (181)

 α ,2',3,4,4',6'-Heksametoksi-<u>trans</u>-chalkoon (180b, 50 mg) is opgelos in metanol (67 ml) en vir 5 uur met UV-lig (350 nm) in 'n stikstof atmosfeer bestraal. DLC-skeiding (benseen-etiel= asetaat, 7:3, v/v) lewer twee produkte, R_F 0.32 en 0.20.

Die fraksie R $_{\rm F}$ 0.32 (27 mg), bruin met die sproeireagens, bestaan uit onveranderde <u>trans</u>-chalkoon. Die fraksie R $_{\rm F}$ 0.20,

bruin met die sproeireagens, lewer by kristallisasie uit etanol die <u>cis</u>-chalkoon as <u>geel, kubiese kristalle</u> (15.2 mg), spt. 129.1[°]. KMR: plaat 80, tabel T; IR: CO-strekkingsvi= brasies by 1660 sm⁻¹; MS: skema 43, tabel 43. Akkurate massa op M⁺: bereken vir C₂₁H₂₄°₇: 388.1515; gevind: 388.1514.

8.10 <u>1-(2-Hidroksi-4,6-dimetoksifenie1)-2,2-dimetoksi-3-(3,4-</u> dimetoksifenie1)-propan-1-oon (184)

Penta-<u>O</u>-metielalfitonien (100 mg), opgelos in metanol (134 ml), is vir $2\frac{1}{2}$ uur met UV-lig (350 nm) bestraal. DLCskeiding (benseen-etielasetaat, 8:2, v/v) toon twee produk= te, $R_{\rm p}$ 0.49 en 0.40.

Die fraksie R_F 0.40, rooibruin met die sproeireagens, bestaan uit onveranderde penta-<u>O</u>-metielalfitonien (38.5 mg) terwyl die fraksie R_F 0.49, rooibruin met die sproeireagens, die propan-1-oonderivaat as 'n <u>amorfe, geel vaste stof</u> (14.6 mg) lewer. KMR: plaat 83, tabel V; IR: CO-absorpsie by 1625 sm⁻¹; MS: skema 47, tabel 47. Akkurate massa op M⁺-32: be= reken vir C₂₀H₂₂O₇: 374.1366; gevind: 374.1360.

8.11 <u>Band 2 (R_F 0.48)</u>

Metilering van die band R_F 0.48 (600 mg, verwys par. 8.2) met diasometaan lewer by DLC-skeiding (benseen-asetoon, 8:2, v/v) een produk, R_F 0.38.

8.12 (+)-3',4',5,7-Tetra-0-metiel-2,3-trans-katesjien²¹⁵ (185b)

Bogenoemde produk, rooibruin met die sproeireagens, kris= talliseer uit etanol as wit naaldjies (451 mg), spt. 142.1° (lit.²¹⁵ 144-6°); $[\alpha]_D^{24}$ +11.3°, <u>c</u> 0.9 in asetoon (lit.²¹⁵ $[\alpha]_D^{25}$ + 13.4° in asetoon). KMR: plaat 84, tabel W; MS: skema 48, ta= bel 48.

8.13 Band 3 (R_F 0.33)

Metilering van die band R_F 0.33 (400 mg, verwys par. 8.2) met diasometaan lewer by DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 7:3, v/v) een produk, R_F 0.44.

8.14 (-)-3',4',5,7-Tetra-0-metiel-2,3-cis-epikatesjien²¹⁶ (186b)

Bogenoemde produk, rooibruin met die sproeireagens, kris= talliseer uit etanol as wit naaldjies (63 mg), spt. 155.4° (lit. 216 153-154°); [α] $^{23}_{D}$ -52.5°, <u>c</u> 1.0 in asetoon (lit. 216 [α] $^{25}_{D}$ -61.5°). KMR: plaat 85, tabel W; MS: skema 48, tabel 48.

8.15 Fraksie 2

Dimetielsulfaatmetilering van fraksie 2, buise 53-75 uit die teenstroomverdeling, (400 mg) gevolg deur DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 8:2, v/v) lewer twee produkte, R_F 0.52 en 0.47.

8.16 $\underline{\alpha}, \underline{2}', \underline{4}, \underline{4}', \underline{6}'$ -Pentametoksi-trans-chalkoon³³ (124b)

Die fraksie R_{F} 0.52, bruin met die sproeireagens, kristal= liseer uit etanol as <u>liggeel naalde</u> (48 mg), spt. 132.1[°]. KMRen MS-gegewens is identies met dié van die ooreenstemmende produk uit <u>B. zeyheri</u>.

8.17 (+)-2,4,4',6-Tetra-0-metielmaesopsin (119b)

Die fraksie $R_F^{0.47}$, rooi met die sproeireagens, kristal= liseer as liggeel, kubiese kristalle (197 mg), spt. 130.6[°] (lit.¹⁷³ 130-132[°]) uit metanol. KMR-, IR- en MS-gegewens is identies aan die van die ooreenstemmende produk uit <u>B. zey=</u> heri.

8.18 (-)-Maesopsin⁴⁰ (119a)

Fraksie 2 (2 g), opgelos in etielasetaat (150 ml) is met

235

5% NaHCO₃-oplossing (4x100 ml) geëkstraheer¹⁷³. Die onderste fase is met 3N HCl aangesuur en met etielasetaat (2x100 ml) geëkstraheer. Die ekstrak is vervolgens suurvry met water ge= was (4x100 ml), oor Na₂SO₄ gedroog, en onder verminderde druk by <u>ca</u>. 60° ingedamp. Na twee kristallisasies uit water is maesopsin as ligbruin, korsagtige kristalle, spt. 217° (lit.¹⁷³ 218-220°), verkry. KMR: plaat 1, tabel A.

Maesopsin (100 mg elk) is vervolgens afsonderlik met dime= tielsulfaat en oormaat diasometaan gemetileer. DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 8:2, v/v) van eersgenoemde metilering lewer twee produkte, R_F 0.51 en 0.47. Die fraksie 0.51, bruin met die sproeireagens, lewer α ,2',4,4',6'-pentametoksi-<u>trans</u>chalkoon (14 mg). Die fraksie R_F 0.47, rooi met die sproei= reagens, lewer (⁺)-tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (79 mg). DLC- skei= ding (benseen-etielasetaat, 8:2, v/v) van die diasometaanmeti= lering lewer een hoofproduk R_F 0.48, rooi met die sproeireagens, naamlik (⁺)-tetra-<u>O</u>-metielmaesopsin (85 mg). Geen aanduiding van die vorming van α ,2',4,4',6'-pentametoksi-<u>trans</u>-chalkoon is waargeneem nie.

8.19 Fraksie 3

Fraksie 3 (7.2 g), buise 85-100 van die teenstroomverde= ling, is aangewend op Whatman no. 3 papier (90 mg per vel) en vir 18 uur opwaarts ontwikkel in 20% asynsuuroplossing (v/v). Na eluering met 70% etanoloplossing (v/v) van die bande R_F 0.47 (oranjepienk met <u>bis</u>-gediasoteerde bensidien) en R_F <u>ca</u>. 0.1 (liggeel met dieselfde sproeireagens) is die eluate onder verminderde druk by 60[°] ingedamp om bruin, amorfe poeiers, 225 mg en 1.07 g onderskeidelik, te lewer.

8.20 3,4,5-Trimetoksidihidrostilbeen (187b)

Diasometaanmetilering van bogenoemde band R_F 0.47 (225 mg), gevolg deur DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 9:1, v/v) lewer 'n <u>olie-agtige produk</u> (23 mg) R_F 0.71, rooi met die sproeirea= gens. KMR: plaat 86, tabel X; IR: plaat 119; MS: skema 49, tabel 49. Akkurate massa op M⁺: bereken vir $C_{17}H_{20}O_3$: 272.1412; gevind: 272.1403.

8.21 <u>Die fraksie R_{F} ca. 0.1</u>

Dimetielsulfaatmetilering van dié fraksie (l.0 g), gevolg deur DLC-skeiding (benseen-asetoon, 9:1, v/v, twee ontwikke= lings) toon drie produkte, R_F 0.67, 0.19 en 0.06.

8.21.a <u>Onbekende verbinding B, moontlik verwant aan die dihi=</u> drostilbeen (187b)

Die band R_F 0.67, geelbruin met die sproeireagens, kris= talliseer uit chloroform as geel naalde (36 mg), spt. 187.8°. KMR: plaat 89; IR: plaat 121; MS: tabelle 54-56; UV: λ_{maks}^{MeOH} 270 en 380 nm.

8.21.b 3,4',5,7-Tetra-O-metielkaempferol (147b)

Die band R_F 0.19, geel met die sproeireagens, lewer by kristallisasie uit etanol liggeel naalde (36 mg), spt. 161.1^o (lit.²⁰⁵ 153^o). Die KMR- en MS-gegewens is identies met dié van die ooreenstemmende produk uit <u>B. zeyheri</u>.

8.21.c <u>3,3',4',5,7-Penta-</u>0-metielkwersitien (188b)

Die band R_F 0.06, geel met die sproeireagens, kristalli= seer uit etanol as liggeel naalde (124 mg), spt. 153.1° (lit.²¹⁹ 151-2°). KMR: plaat 87, tabel Y; MS: skema 50, tabel 50. 8.22 Onbekende verbinding A, moontlik verwant aan die dihidro= stilbeen (187b)

Aansuring (3N H_2SO_4) van die NaOH-filtraat, verkry by vernietiging van oormaat dimetielsulfaat na metilering van die fraksie R_F <u>ca</u>. 0.1, lewer na etielasetaatekstraksie, ge= volg deur DLC-skeiding (benseen-etielasetaat, 9:1, v/v), 'n donkerrooi, amorfe produk (<u>ca</u>. 8 mg), R_F 0.46, vaalbruin met die sproeireagens. KMR: plaat 88; IR: plaat 120; MS: tabelle 51-53; UV: λ_{maks}^{MeOH} 270 en 475 nm(skouers by 310 en 285 nm).

| Kernmagnetiese-resonansspektrometrie | : | Tabel | A – Y |
|--------------------------------------|---|-------|--------------|
| | | Plaat | 1-89 |
| Infrarooispektroskopie | : | Plaat | 90-121 |
| Ultravioletspektroskopie | : | Plaat | 122 |
| Sirkulêre dichroïsme-kurwes | : | Plaat | 123-127 |
| Massaspektrometrie | : | Tabel | 1-56 |
| | | Skema | 1-50 |
| Bibliografie | : | No. 1 | -243 |

Die volgende afkortings word deurgaans gebruik:

1

| А | asetoon |
|---|--------------|
| В | benseen |
| С | chloroform |
| 0 | onsuiwerheid |
| P | piridien |

prop. propaan

KMR-spektrometrie

In die volgende tabelle is die chemiese verskuiwings in τ -waardes en die koppelingskonstantes (J) in Hz aangedui. Tensy anders vermeld, is al die spektra op 'n TS-60 MHz apparaat afgeneem.

Tabel A: KMR-spektrometrie van (±)-maesopsin en derivate

119a: (±)-Maesopsin

119b: (±)-2,4,4',6-Tetra-O-metielmaesopsin 119c: (±)-2,4,4',6-Tetra-O-asetielmaesopsin

119C: $(\pm)-2,4,4,5,5=12474-2-382412411428505811$ 119d: $(\pm)-7-Broom-2,4,4',6-tetra-0-metielmaesopsin$ 119e: $(\pm)-7-Metiel-2,4,4',6-tetra-0-metielmaesopsin$ 119f: $(\pm)-4,4',6-Tri-0-metielmaesopsin$ 119g: $(\pm)-4',6-Di-0-metielmaesopsin$ 119h: $(\pm)-2-0-Asetiel-4,4',6-tri-0-metielmaesopsin$

1191:

(±)-2,4-Di-O-asetiel-4',6-di-O-metrelmatesopsin (±)-2-(4-Metoksibensiel)-4,6-dimetoksibenso[b]furan-3(2H)-oon 119j:

| | - <u>H</u> | | | -00 | -000 | с <u>н</u> з | -CH3 | -он | | | | |
|---|---|--|--|---------|--------------------------------|--------------|----------------------|--------|--------|---|---------------------------------|---------------------------------------|
| | 2'+6' | 3'+5' | 5 | 7 | | 2 | | 2 | 7 | | Н2 | -С <u>н</u> 2- |
| 119a 2 C ₅ D ₅ N J | 2.38d 12',3' 9.0 | 2.97d J ₅ ',6' ^{9.0} | 3.67s | 3.67s | | | | | | <u>ca</u> .0.75(4H) | | 6.33s |
| 119b 2 CDC1 ₃ J | 2.80d ⁷ 2',3' ^{8.6} | 3.27d ^J 5',6' ^{8.6} | 4.07d J _{5,7} 1.8 | 3.90d | 6.12(6H,s), 6.25s | 6.70s | | | | | | 6.87s |
| 119c 2 CDC1 ₃ J | 2.72d ⁷ 2',3 ^{' 8.6} | 3.00d J ₅ ', 6' ^{8.6} | 3.42d ^J 5,7 ^{1.8} | 3.27d | | | 7.65s, 7.73(6H,s) | 7.93s | | • | | 6.70, 6.97dd J=14.4 |
| 119d 2 CDC1 ₃ J | 2.78d J ₂ ',3 ^{' 8.6} | 3.27d ^J 5',6' ^{8.6} | 4.00s | | 6.03s, 6.08s, 6.27s | 6.70s | | | | · | | 6.80s |
| 119d 2 80%C6D6 J CDC13 | 2.73d ^J 2',3 ^{'8.6} | 3.38d J ₅ ',6' 8.6 | 4.65s | | 6.67s, 6.78(6H,s), 6.84s | a | | | | | | С |
| 119e 2 CDC1 ₃ J | 2.82d J ₂ ',3' 8.6 | 3.28d J ₅ ',6' ^{8.6} | 4.07s | | 6.12(6H,s), 6.30s | 6.75s | | | 7.97s | | | 6.09s |
| 119e 2 C ₆ D ₆ J | 2.70d ^J 2',3' 8.6 | 3.38d ^J 5',6 ^{' 8.6} | 4.50s | | 6.62(6H,s), 6.80(6H,s) | a | | | 7.80s | | | с |
| 119f 2 CDCl ₃ J | 2.72d ¹ 2',3' ^{8.6} | 3.17d J ₅ ',6' 8.6 | 4.07s J _{5,7} 2.0 | 3.90s | 6.15(6H,s), 6.24s | | | | | 2-b | | 6.85s |
| 119g 2 (CD ₃)CO J | 2.92d J ₂ ', 3' 8.6 | 3.35d J ₅ ', 6' 8.6 | 4.00s J _{5,7} 1.8 | 3.90s | 6.15s, 6.20s | | | | | <u>ca.2.22(2-)</u> , 4- ^b | | 6.90s |
| 119h 2 CDC1 ₃ J | 2.82d 72',3 ^{' 8.6} | 3.27d J ₅ ',6' 8.6 | 4.07d J _{5,7} 2.0 | 3.97d | 6.14s, 6.19s, 6.25s | | | 7.94s | | | | 6.72, 7.00dd J=14.4 |
| 1191 2 CDC1 ₃ J | 2.69d J ₂ ', 3 ^{' 8.6} | 3.04d J ₅ ',6' 8.6 | 4.02d J _{5,7} 2.0 | 3.94d | 6.14s, 6.19s | | 7.74s(4-) | 7.94s | | | | 6.67, 6.97dd J=14.4 |
| 119j 2 CDC1 ₃ J | 2.75d J ₂ '; 3' ^{8.6} | 3.19d J ₅ ',6'8.6 | 4.03d J _{5,7} 2.0 | 3.87d | 6.12s, 6.17s 6.24s | | | | | | 5.30dd J _{H2,H} 4.2 | 6.68(e)dd 7.12(a)dd J gem 15.0 |
| a: nie c | onderskeil | baar | b: | nie waa | rneembaar | | C: OOTVIeve | J dour | metoks | saina | J _{H2,Ha} 8.0 | |

Tabel B: KMR-spektrometrie van:

120a: (±)-3-Hidroksi-2-(4-metoksibensiel)-2,4,6-trimetoksidihidrobenso[b]furaan (CDCl₃) 120b: (±)-3-Asetoksi-2-(4-metoksibensiel)-2,4,6-trimetoksidihidrobenso[b]furaan (CDCl₃)

| | · | - <u>H</u> | | | | -ос <u>н</u> 3 | -0 <u>H</u> | -OCOCH3 | -CH2- | |
|------|---|--|-------|--|-------|-------------------|-------------|-----------------|-------|---------------------------|
| | 2'+6' | 3'+5' | 3 | 5 | 7 | | 2 | 3 | 3 | |
| 120a | 2.78d J ₂ ',3' ^{8.4} | 3.20d ^J 5',6' ^{8.4} | 4.82s | 3.99d ^J 5,7 ^{2.0} | 3.93đ | 6.27(9H,s) | 6.43s | <u>ca</u> .7.03 | | 6.84s |
| 120b | 2.70d J ₂ ',3' 8.4 | 3.22d ^J 5',6' ^{8.4} | 3.80s | 4.04d J _{5,7} 2.0 | 3.94d | 6.25s,6.27s,6.30s | 6.57s | | 7.87s | 6.67, 6.97 dd J = 14.4 |

Tabel C: KMR-spektrometrie van:

122: 1-(2-Hidroksi-4,6-dimetoksifeniel)-2,2-dimetoksi-3-(4-metoksifeniel)-propan-1-oon (CDCl₃)

| | | - <u>H</u> | | | -OC <u>H</u> 3 | · · | | |
|-----|-----------------------------------|--|-------------------------------|-------|---------------------|------------|----------------|-------------|
| | 2'+6' | 3'+5' | 3 | 5 | fenolies | C2 | -с <u>н</u> 2- | -о <u>н</u> |
| 122 | 2.82d J ₂ ', 3' 9.0 | 3.20d ^J 5',6' ^{9.0} | 3.89d J _{3,5} 2.0 | 3.95d | 6.07s, 6.18s, 6.23s | 6.68(6H,s) | 6.57s | -1.13s |
Tabel D: KMR-spektrometrie van α-O-metiel(asetiel)chalkone

124b: a,2',4,4',6'-Pentametoksi-<u>trans</u>-chalkoon

124c: a,2',4,4',6'-Pentasetoksi-trans-chalkoon

124d: 2'-Hidroksi-α,4,4',6'-tetrametoksi-<u>trans</u>-chalkoon

124e: 2'-Asetoksi- α ,4,4',6'-tetrametoksi-<u>trans</u>-chalkoon

135b: α,2',4,4',6'-Pentametoksi-<u>cis</u>-chalkoon

135c: 2'-Hidroksi-α,4,4',6'-tetrametoksi-<u>cis</u>-chalkoon

| | | | <u>–<u>n</u></u> | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|--|---|-------|-------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 2+6 | 3+5 | 3' | 5' | β | 2-0 <u>н</u> | -OCH3 | -осос <u>н</u> 3 |
| 124b CDC1 ₃ | 2.25d J _{2,3} 8.6 | 3.13d ^J 5,6 ^{8.6} | 3.82s | 3.82s | 3.44s | | 6.15(6H,s),6.20s,6.27(6H,s) | |
| 124b C ₆ D ₆ | 2.30d J _{2,3} 8.6 | 3.30d ^J 5,6 ^{8.6} | 3.90s | 3.90s | 3.10s | | 6.02(-,s),6.57s,6.70(9H,s) | |
| 124c CDC1 ₃ | 2.34d J _{2,3} 8.6 | 2.84d J _{5,6} 8.6 | 2.95d J _{3',5} ' ^{2.0} | 2.98đ | 2.95s | | | 7.65s,7.70(6H,s),7.82(6H,s) |
| 124c C ₆ D ₆ | 2.55d J _{2,3} 8.6 | 3.06d ^J 5,6 ^{8.6} | 2.95s | 2.95s | 2.78s | | | 8.04s,8.15(6H,s),8.25(6H,s) |
| 124d CDC1 ₃ | 2.27d J _{2,3} 9.0 | 3.12d ^J 5,6 ^{9.0} | 3.85d J ₃ ',5' ^{2.0} | 3.98d | 3.88s | -1.15s | 6.17s,6.19s,6.29s,6.33s | |
| 124e CDC1 ₃ | 2.24d J _{2,3} 9.0 | 3.09d ^J 5,6 ^{9.0} | 3.55d J _{3',5} ' 2.0 | 3.62d | 3.39s | | 6.14(9H,s),6.20s | 7.85(2'-,s) |
| 135b CDC1 ₃ | 2.85d J _{2,3} 8.6 | 3.33d J _{5,6} 8.6 | 4.05s | 4.05s | 3.93s | | 6.25(12H,s),6.30s | |
| 135b C ₆ D ₆ | 2.47d J _{2,3} 8.6 | 3.22d ^J 5,6 ^{8.6} | 4.04s | 4.04s | 4.00s | | 6.65(6H,s),6.69s,6.70(6H,s) | |
| 135c CDC1 ₃ | 2.87d J _{2,3} 8.8 | 3.24d J _{5,6} 8.8 | 3.89s J _{3',5} ' 2.2 | 4.07s | 4.24s | -1.30s | 6.17s,6.20s,6.25(6H,s) | |

Tabel_E: KMR-spektrometrie van (±)-O-metiel-2,3-cis- en trans-aromadendrin

125: (±)-3,4',5,7-Tetra-O-metiel-2,3-cis-aromadendrin (CDCl₃)

126: (±)-3,4',5,7-Tetra-O-metiel-2,3-trans-aromadendrin (CDCl₃)

134: (±)-4',5,7-Tri-O-metiel-2,3-trans-aromadendrin (CDCl₃)

| | | | - <u>H</u> | | | -ос <u>н</u> 3 | | | | | |
|-----|-----------------------------------|---|-------------------------------|-------|--------------------------------|----------------|-----------------|------------------|-------|--|--|
| | 2'+6' | 3'+5' | 6 | 8 | 2 | 3 | <u> 3-он</u> | | 3 | | |
| 125 | 2.47d J ₂ ',3' 9.0 | 3.03d ^J 5',6' ^{9.0} | 3.85d J _{6,8} 2.0 | 3.77d | 4.65d J _{2,3} 2.0 | 6.33d | | 6.08s,6.17(6H,s) | 6.62s | | |
| 126 | 2.55d J ₂ ', 3' 8.4 | 3.05d J ₅ ',6' ^{8.4} | 3.85s | 3.85s | 4.72d J _{2,3} 9.5 | 6.02d | | 6.10s,6.18(6H,s) | 6.52s | | |
| 134 | 2.49d J ₂ ',3' 8.6 | 3.02d ^J 5',6' ^{8.6} | 3.87s | 3.87s | 5.02d J _{2,3} 12.0 | 5.60đ | <u>ca</u> .5.92 | 6.10s,6.19(6H,s) | | | |

Tabel F: KMR-spektrometrie van:

137: (±)-2-(a-Asetoksi-4-metoksibensiel)-2,4,6-trimetoksibenso[b]furan-3(2H)-oon (CDCl₃)

139: (±)-2-(4-Metoksibensolel)-2-asetoksi-4,6-dimetoksibenso[b]furan-3(2H)-oon (CDCl₃)

| | | | - <u>H</u> | | | -ос <u>н</u> з | -осос <u>н</u> 3 | | |
|-----|---|--|-------------------------------|-------|------|------------------|------------------|-------|-------|
| | 2'+6' | 3'+5' | 5 | 7 | α | | 2 | 2 | α |
| 137 | 2.50d J ₂ ',3' ^{8.2} | 3.10d ^J 5',6' ^{8.2} | 3.92d J _{5,7} 2.0 | 3.72d | 3.97 | 6.07(6H,s),6.20s | 6.77s | | 8.15s |
| 139 | 2.53d ^J 2 ^t , 3 ^t 8.5 | 3.10d ^J 5',6' ^{8.5} | 3.72d J _{5,7} 2.0 | 3.65d | | 6.10(6H,s),6.22s | | 7.73s | |

Tabel G: KMR-spektrometrie van:

| 140b: 2 | '-Hidroksi-4,4 | ',6 | '-trimetoksi-trans-chalkoon | (CDCl_) | 1 |
|---------|----------------|-----|-----------------------------|---------|---|
| | | _ | | | |

| | | | - <u>H</u> | | | | |
|------|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|---------------|-------------------|
| ł | 2+6 | 3+5 | 3' | 5' | α+β | 2'-0 <u>н</u> | -ос <u>н</u> 3 |
| 140Ъ | 2.44d ^J 2,3 ^{8.4} | 3.08d J _{5,6} 8.4 | 3.89d J ₃ ', 5' 2.0 | 4.02d | 2.18s | -1.44 | 6.09s,6.15s,6.19s |

- Tabel_H: KMR-spektrometrie van:
- 144: 4,4',6-Tri-O-metiel-trans-auroon (CDCl₃)
- 145: 4',5,7-Tri-O-metielgenistien (CDCl₃)
- 146: (±)-4',5,7-Tri-O-metielnaringenin (CDCl₃)
- 147: 3,4',5,7-Tetra-O-metielkaempferol (CDC1₃)

| | 2'+6' | 31+51 | 5 | 7 | 6 | 8 | α | 2 | -CH2- | -OCH3 |
|-----|-----------------------------------|---|--|-------|-------------------------------|-------|------|-------------|------------|-----------------------|
| 144 | 2.17d J ₂ ', 3' 8.2 | 3.03d ^J 5',6' ^{8.2} | 3.88d ^J 5,7 ^{2.0} | 3.65d | | | 3.27 | | | 6.05s,6.10s, 6.15s |
| 145 | 2.45d J ₂ ', 3' 8.4 | 3.02d J ₅ ',6' ^{8.4} | | | 3.60d J _{6,8} 2.0 | 3.53d | | 2.18s | | 6.04s,6.11s, 6.16s |
| 146 | 2.59d J ₂ ', 3' 9.0 | 3.05d ^J 5',6' ^{9.0} | | | 3.92d J _{6,8} 2.0 | 3.85d | | 4.50-4.78dd | 6.97-7.23m | 6.12s, 6.20(6H,s) |
| 147 | 1.90d J ₂ ',3' 8.8 | 2.97d ^J 5',6' ^{8.8} | | | 3.65d J _{6,8} 2.0 | 3.49d | | | | 6.04s, 6.10(9H,s) |

-H

Tabel I: KMR-spektrometrie van (±)-hepta-O-metielzeyherin, (±)-hepta-O-metielisozeyherin en (±)-hepta-O-metiel= laktoon A en B

n.

148b: (±)-Hepta-O-metielzeyherin

148b: (±)-Hepta-O-metielisozeyherin

156b: (±)-Hepta-O-metiellaktoon A (100 MHz)

156b: (±)-Hepta-O-metiellaktoon B (100 MHz)

| | | | Ring | | | | | | | |
|--|---|---|-------------------------------|-------|-------|-----------------------------|---------------------------|--|-------|-------|
| (+)-borto | I-Bei | n II-B | I-A | I-A | II-A | | | -OC <u>H</u> 3 | | |
| O-metiel- | H2'+6' | H3'+5' | Н7 | Н5 | Н5 | -C <u>H</u> 2- ^a | -с <u>н</u> 2-р | | II-2 | II-3 |
| zeyherin (CDCl ₃) | 2.77d 2.83d J ₂ ',3' 8.8 | 3.22d 3.33d ^J 5',6' ^{8.8} | 4.03d J _{5,7} 2.0 | 4.17d | 4.08s | 5.90, 6.43dd J=14.4 | 6.88s | 6.10s, 6.20(6H,s), 6.28(6H,s) | 6.75s | |
| zeyherin (80% C ₆ D ₆ -CDCl ₃) | 2.60d 2.70d J ₂ ',3' 8.8 | 3.24d 3.34s ^J 5',6' ^{8.8} | 3.99d J _{5,7} 2.0 | 4.30d | 4.70s | 5.59, 6.15dd J=14.4 | с | 6.60s,6.72s, 6.74(6H,s), 6.77s,6.82s,7.04s | с | |
| isozeyherin (CDCl ₃) | 2.77d 2.84d J ₂ ', 3' 8.4 | 3.24d 3.39d ^J 5',6' ^{8.4} | 4.05d J _{5,7} 2.0 | 4.22d | 4.14s | 6.05, 6.50dd J=14.4 | 6.89s | 6.12s, 6.22(6H,s), 6.29s,6.32s,6.45s | 6.70s | |
| isozeyherin (60% C ₆ D ₆ -CDCl ₃) | $\frac{ca.}{2.80}$ 2.54- | <u>ca</u> . 3.17- 3.44 | 3.99d J _{5,7} 2.0 | 4.30d | 4.64s | 5.62, 6.29dd J=14.4 | 6.92s | 6.54s,6.60s,6.62s, 6.67(6H,s),6.79s | с | |
| laktoon A (CDC1 ₃) | 2.56d 3.26d J ₂ ',3' ^{8.8} | 3.20d 3.40d ^J 5',6' ^{8.8} | 3.77d J _{5,7} 2.0 | 3.98đ | 4.02s | 5.54, 6.58dd J=14.0 | 6.78, 7.05dd J=14.0 | 6.06s,6.24s,6.26s, 6.28(6H,s),6.31s | | 6.75s |
| laktoon B (CDCl ₃) | 2.88d 3.34d J ₂ ', 3' ^{8.8} | 3.32d 3.42d J ₅ ', 6' ^{8.8} | 3.83d J _{5,7} 2.0 | 4.02d | 4.13s | 5.70, 6.59dd J=14.0 | 6.84s | 6.14s, 6.29(9H,s), 6.33s,6.38s | | 6.62 |

a: boonste eenheid

b: terminale eenheid

c: oorvleuel deur metoksiseine

| | | | Ring | | | | | | | |
|---|---|---|-------------------------------|---------|-------|------------|-----------------------|----------|----------------------|-----------------|
| | I-В е | en II-B | I-A | I-A | II-A | II-A | | | -OCH3 | |
| | H2'+6' | H3'+5' | Н5 | Н7 | н5 | 2-0н | -CH2-a | -CH2-b | ſ | C2 ^b |
| 149 (CDC1 ₃) | 2.85d 2.85d J ₂ ',3' 8.6 | 3.20d 3.39d ^J 5,6 ^{8.6} | 4.22d J _{5,7} 2.0 | 4.04d | 4.00s | -1.02s | 5.74d c | 6.63s | 6.10s,6.25(9H,s), | 6.73(6H,s) |
| 149 (C ₆ D ₆) | <u>ca</u> .2.47- 2.84 | <u>ca</u> .3.04- 3.40 | 4.27d J _{5,7} 2.0 | 3.97đ | 4.34s | -1.03 | 5.45,6.20dd J=14.4 | | ← 6.55 - 6.85 - | > |
| a: boon | ste eenheid | 1 | b: termir | ale eer | heid | <u>-</u> - | c: hoër vel | d doeble | t oorvleuel deur met | oksiseine |

Tabel J: KMR-spektrometrie van die okta-O-metiel-1,3-difenielpropiofenoon (149) verkry uit die fotolise van (±)-hepta-O-metielzeyherin

Tabel K: KMR-spektrometrie van die KBH₄-reduksie produk van (±)-hepta-O-metielzeyherin en sy asetaat

150: (±)-II-3-Hidroksihepta-O-metielzeyherin

151: (±)-II-3-Asetoksihepta-O-metielzeyherin

| | | | | Ring | | | | | | | |
|---|---|--|-------|-------------------------------|-------|---------------|--------------|---------|-----------------------------|-----------------------|--|
| | I-B er | II-B | II-C | I-A | I-A | II-A | II-C | II-C | | | |
| | H2'+6' | Н3'+5' | H3 | Н5 | H7 | Н5 | з-о <u>н</u> | 3-0COCH | -с <u>н</u> 2- ^а | -CH2-b | -ос <u>н</u> 3 |
| 150 (CDC1 ₃) | 2.80d 2.84d J ₂ ',3' 8.6 | 3.24d 3.37d ^J 5',6' ^{8.6} | 4.90s | 4.22d J _{5,7} 2.0 | 4.04d | 4.02s | 7.26 | | 5.82,6.44dd | 6.92s | 6.24(12H,s), 6.34s, 6.47(6H,s) |
| 150 (C ₆ D ₆) | 2.44d 2.77d ^J 2',3' ^{8.4} | 3.20d 3.27d ^J 5',6' ^{8.4} | 4.67s | 4.20d J _{5,7} 2.0 | 3.89d | 4.25s | 7.10 | | 5.42,5.99dd J=14.4 | 6.99s | 6.55,6.60(6H,s), 6.67s, 6.74(9H,s) |
| 151 (CDC1 ₃) | 2.74d 2.87d ^J 2',3' ^{8.6} | 3.24d 3.39d J ₅ ',6' ^{8.6} | 3.90s | 4.22d J _{5,7} 2.0 | 4.05d | 4. 07s | | 7.88s | 5.94,6.57dd J=14.4 | 6.67,7.00dd J=14.4 | 6.22s,6.24s, 6.29(6H,s),6.32s, 6.47s,6.60s |
| 151 (C ₆ D ₆) | 2.49d 2.49d ^J 2',3' ^{8.6} | 3.20d 3.30d J ₅ ',6' 8.6 | 3.57s | 4.22d J _{5,7} 2.0 | 3.92đ | 4.45s | | 8.14s | 5.49,5.99dd J=14.4 | ← 6.59 | 0 - 6.87→ |

a: boonste eenheid

b: terminale eenheid

Tabel L: KMR-spektrometrie van die (±)-hepta-O-metielberchenins

152b: (±)-Hepta-O-metielberchenin 152b: (±)-Hepta-O-metielisoberchenin

155b: (±)-Hepta-O-metielneoberchenin

155b: (±)-Hepta-O-metielisoneoberchenin

| | ····· | | ····· | Ring | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | _ | <u> </u> | <u>,</u> | . · | | Ring |
|---|---|---|-------------------------------|-------|---------------------------------------|----------|--------------------------------|----------|---------------------------|---|----------------|
| | I-B er | n II-B | I-A | I-A | II-A | II-A | I-C | I-C | | | II-2/4 |
| Hepta-O-metiel- | H2'+6' | H3'+5' | H6 | Н8 | Н5 | · H7 | H2- | Н3 | -с <u>н</u> 2- | -ос <u>н</u> 3 | -ос <u>н</u> 3 |
| berchenin (CDC1 ₃) | 2.64d 2.80d J ₂ ', 3' ^{8.4} | 3.19d 3.30d J ₅ ', 6' ^{8.4} | 3.84s | 3.84s | 4.07s | | 4.12d J _{2,3} 12.0 | 5.34d | 6.92, 7.24dd J=14.4 | 6.10s,6.14s, 6.19(6H,s), 6.27(6H,s) | 6.85s |
| berchenin (60% C ₆ D ₆ -CDCl ₃) | 2.64d 2.64d J ₂ ', 3' ^{8.4} | 3.22d 3.25d J ₅ ', 6' ^{8.4} | 3.85s | 3.85s | 4.45s | | 4.00d J _{2,3} 12.0 | 5.20d | a 7.04d | 6.37s,6.54s, 6.57(6H,s), 6.59s,6.65s | 6.84s |
| isoberchenin (CDC1 ₃) | 2.84d 2.87d J ₂ ',3' ^{8.4} | 3.24d 3.30d ^J 5',6 ^{18.4} | 3.79s | 3.79s | 4.12s | | 4.33d J _{2,3} 12.0 | 5.53d | 6.93s | 6.10s, 6.14(6H,s), 6.27(9H,s) | 7.03s |
| isoberchenin (60% C ₆ D ₆ -CDC1 ₃) | 2.77d 2.84d J ₂ ',3' 8.4 | 3.30d 3.30d J ₅ ',6' ^{8.4} | 3.90d J _{6,8} 2.0 | 3.77d | 4.55s | | 4.17d J _{2,3} 12.0 | 5.37d | . | 6.44 - 6.87 - | > |
| neoberchenin (CDCl ₃) | 2.87d 3.00d J ₂ ', 3' 8.4 | 3.27d 3.27d J ₅ ',6' ^{8.4} | 3.84s | 3.84s | | 4.02s | 4.52d J _{2,3} 12.0 | 5.55d | 6.89s | 6.10s,6.14s, 6.20s,6.24s, 6.25s,6.49s | 6.79ș |
| neoberchenin (C ₆ D ₆) | <u>ca</u> .2.70- 2.94 | 3.24d 3.34d ^J 5',6' ^{8.4} | 3.90d J _{6,8} 2.0 | 3.75d | | 4.20s | 4.15d J _{2,3} 12.0 | 5.34d | | 6.62 - 7.17→ | 5.84s |
| isoneoberchenin (CDC1 ₃) | 2.82d 2.87d ^J 2',3' ^{8.4} | 3.24d 3.29d ^J 5',6' ^{8.4} | 3.85s | 3.85s | | 3.90s | 4.34d J _{2,3} 12.0 | 5.45d | 6.94s | 6.14s,6.20s, 6.24(9H,s), 3.34s | 6.82s |
| isoneoberchenin ^{(C} 6 ^D 6) | 2.74d 2.80d J ₂ ', 3' ^{8.4} | 3.27d 3.34d J ₅ ',6' ^{8.4} | 3.92d J _{6,8} 2.0 | 3.80d | | 4.14s | 4.05d J _{2,3} 12.0 | 、 | 4 | 6.60 - 7.04→ | 6.04s |

a: laer veld doeblet oorvleuel deur metoksiseine

<u>Tabel M</u>: KMR-spektrometrie van die KBH₄-reduksie produk van die (±)-hepta-O-metielberchenin-isoberchenin= mengsel en sy asetaat.

153: II-3-Hidroksihepta-O-metielberchenin-isoberchenin

154: II-3-Asetoksihepta-O-metielberchenin-isobrtchenin

| | | | Ring | | | | | | | TT 0 | Ring | |
|---|---------------|--|-------|-------|--|----------------|-------|--------------------|---------------|--------------|-------------|--------------------|
| | I-B en II-B | I-A | I-A | II-A | I-C | II-C | | | | 11-2 | 11-0 | 11-C |
| | H2'+6' H3'+5' | Н6 | н8 | Н5 | Н2 | нз | Н3 | -Сн ₂ - | -OCH3 | -ос <u>н</u> | <u>з-он</u> | ососн ₃ |
| 153 (CDC1 ₃) | 2.60-3.34 | 3.82s | 3.82s | 4.07s | 4.20d 4.25d J _{2,3} 12.0 | 5.50d 5.57d | 4.88s | 6.94s | 6.07-6.44 | 6.72s | 5.00s | |
| 153 (C ₆ D ₆) | 2.40-3.37 | 3.89d ^J 6,8 ^{2.0} | 3.70d | 4.30s | 3.82d 3.85d ^J 2,3 ^{12.0} | 5.14d 5.24d | 4.64s | 6.97s | ← 6.40-6.80 |)> | 4.75s | |
| 154 (CDC1 ₃) | 2.60-3.40 | 3.90d J _{6,8} 2.0 | 3.82d | 3.84d | 4.20d 4.30d | 5.44d 5.80d | 4.13s | 6.72s | ← 6.07-6.47 → | 6.94s | | 7.87s |

Tabel N: KMR-spektrometrie van:

157b: (±)-Okta-O-metielflavonoïel-trans-chalkoon

158: (±)-Okta-O-metielflavonoïel-<u>cis</u>-chalkoon

| | | | | Ring | | | <u> </u> | 1 | | | |
|--|---------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------|----------------------|--------------------------------|----------|----------------------|-------------|----------|---------------|
| • | I-B | II-B | I-A | I-A | II-A | I-C | II-C | | | -(| ос <u>н</u> з |
| | H2'+6' H2+6 | H3'+5' H3+5 | н6 | Н8 | H3' of 5' | Н2 | нз | Нβ | 2' of 6' | α | |
| 157b (CDC1 ₃ , 100 MHz) | 2.41d 2.71d J=8.6 | 3.13d 3.22d J=8.6 | 3.87d J _{6,8} 2.0 | 3.83d | 3.84s | 4.10d J _{2,3} 12.0 | 5.39d | 3.78s | | 4 | 6.12-6.44,8x→ |
| 157b (C ₆ D ₆) | • 2.20d 2.50d J=8.6 | 3.20d 3.27d J=8.6 | 3.87d J _{6,8} 2.0 | 3.74đ | 4.10s | 3.74d J _{2,3} 12.0 | 5.04d | 3.34s | 6.27s | 6.14s | 6.54-6.86,6x |
| 158 (CDC1 ₃) | 2.64- 2.82 | 3.17d 3.25d J=8.6 | 3.97d J _{6,8} 2.0 | 3.78d | 4.00s of 3.80s | 4.15d J _{2,3} 12.0 | 5.43d | 4.00s of 3.80s | - | | 6.12-6.52,8x→ |
| 158 (C ₆ D ₆) | 2.40d 2.52d J=8.6 | 3.15d 3.27d J=8.6 | 3.87d | 3.69d | 4.27s | 4.14d J _{2,3} 12.0 | 5.09đ | 4.04s | 6.29s | <u>ج</u> | 6.60-6.82,7x→ |

Tabel O: KMR-spektrometrie van:

159b: (±)-Okta-O-metielbibensokumaranonielmetaan

| | | Ri | ng | | - | | Ring | | |
|--|---------------|---------------|-------|-------|----------------|----------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|
| | I-B en | II-B | I-A | II-A | | I-C/II-C | | | I-A |
| | H2'+6' | НЗ'+5' | Н7 | Н5 | -ос <u>н</u> 3 | 2-0С <u>Н</u> 3 | -с <u>н</u> 2-р | -с <u>н</u> 2-с | 4-0C <u>H</u> 3 |
| 159b ^a CDC1 ₃ | 2.84- 3.28 | 3.30- 3.50 | 3.80s | 4.17s | 6.14-6.83(6x) | 6.78s,6.96s 6.82s,6.99s | 6.88s,7.04s 6.90s,7.08s | 6.44s | |
| 159b ^C 6 ^D 6 | 2.57 | - 3.49 | 3.87s | 4.54s | ← 6 | .60 - 6.97 | | 5.94s | 5.87s |

a: 100 MHz spektrum b: bensiliese -CH₂- c: bibensiliese -CH₂-

Tabel P: KMR-spektrometrie van:

| | H2'+6' en H2"+6" | H3'+5' en H3"+5" | Н5 | -с <u>н</u> 2-ь | -c <u>H</u> 2-c | -ос <u>н</u> 3 | 2-0СН ₃ |
|--|--|---|-------|-----------------|-----------------|--|--------------------|
| 160b ^a CDC1 ₃ | 2.86d en 2.98d J ₂ ',3' ^{en J} 2",3" 8.4 | 3.21d en 3.40d J ₅ ',6' en J ₅ ",6" 8.4 | 4.09s | 6.19s | 6.90s | 6.14s,6.15s,6.25s,6.32s | 6.80s |
| 160ь С ₆ р ₆ | 2.60d en 2.75d J ₂ ',3' en J ₂ ",3" 8.4 | 3.09d en 3.35d ^J 5',6' ^{en J} 5",6" ^{8.4} | 4.57s | 5.94s | 6.87s | ← 6.57 - 6.77 ── | → |
| a: 100 | MHz spektrum | b: bibensiliese - | Сн2- | с | : bensil | iese -CH ₂ - (terminale een | heid) |

160b: (±)-7-(4-Metoksibensiel)-2,4,4',6-tetra-O-metielmaesopsin

Tabel Q: KMR-spektrometrie van:

| 164a: | 2',4-Dihidroksi-4',6'-dimetoksi-trans-chalkoon | (CD,)CO | l |
|-------|--|---------|---|
| | | | |

164b: 2';4-Diasetoksi-4',6'-dimetoksi-trans-chalkoon (CDCl₃)

| | - | | - <u>H</u> | | | | <u>-он</u> | -OC <u>H</u> 3 | -0C0CH3 |
|------|-------------------------------|--|---------------------------------|-------|---|-------|------------|----------------|--------------|
| | 2+6 | 3+5 | 3' | 5' | α | β | 2',4 | 4',6' | 2',4 |
| 164a | 2.34d J _{2,3} 9.0 | 3.04d ^J 5,6 ^{9.0} | 3.87s | 3.87s | 2.14s | 2.14s | a | 5.98s, 6.12s | · · · |
| 164b | 2.39d J _{2,3} 9.0 | 2.85d ^J 5,6 ^{9.0} | 3.54d J _{3',5'} 2.0 | 3.65d | 2.50d ^J α,β ^{16.0} | 3.05d | | 6.17s, 6.20s | 7.68s, 7.82s |

a: nie waarneembaar nie

| Tabel R: | KMR-spektrometrie | van | 4'-Hidroksi-4 | ,6-dimetoksi-trans-auroon | $(C_{-}D_{-}N)$ |
|----------|-------------------|-----|---------------|---------------------------|-----------------|
| | | | | - | |

| | | -OC <u>H</u> 3 | | | | |
|---------------------------------|---------------------|-------------------------------|-------|------|-----------------|--------------|
| 2'+6' | 3'+5' | 5 | 7 | β | 4 ' −0 <u>H</u> | 4,6 |
| 1.94d J _{2',3'} 9.0 | 2.72d J5',6' 9.0 | 3.67d J _{5,7} 2.0 | 3.30d | 2.87 | 1.27s | 6.14s, 6.17s |

Tabel S: KMR-spektrometrie van produkte en derivate van oksidatiewe fenol koppeling.

171a: Diastereo-isomeriese mengsel (±)-2-[α-(4-hidroksi-2,6-dimetoksifeniel)-4-hidroksibensiel]-4,6dimetoksibenso[b]furan-3(2H)-oon (C₅D₅N)

| 171b: | Enantiomere paar (±)-2-4 | - (asetoksi-2,6-dimetoksifeniel)-4-asetoksibensiel -4,6-dimetoksi= |
|-------|--------------------------|---|
| | benso[b]furan-3(2H)-oon | (beide in CDCl ₂) |

| | | | | - <u>H</u> | | | | | -о <u>н</u> | -ос <u>н</u> з | -осос <u>н</u> 3 |
|------|--|--|---|----------------|----------------|----------------|--|----------------|-------------|--|--------------------------|
| | 2'+6' | 3'+5' | 5 | 7 | 3" | 5" | 2 | α | 4',4" | 2",4,6,6" | 41,4" |
| 171a | 2.23d 2.23d ^J 2',3' ^{8.4} | 3.23d 3.30d J ₅ ',6' ^{8.4} | 3.82 — | | | - 3.89 | 4.34 4.39 ^J 2,α ^{11.0} | 5.37 5.47 | a | 6.146.29 | |
| 171b | 2.48d 2.48d J ₂ ',3' ^{8.5} | 2.97d 3.02d J ₅ ',6' ^{8.5} | 3.99d 4.02d ^J 5,7 ^{2.0} | 3.84d 3.90d | 3.63s 3.65s | 3.63s 3.65s | 4.22d 4.23d $J_{2,\alpha}$ 10.0 | 5.25d 5.12d | | 6.15s,6.18s, 6.23(6H,s) 6.15s,6.20s, 6.23(6H,s) | 7.83(6H,s) 7.83(6H,s) |

a: nie waarneembaar nie

<u>**Tabel T:**</u> KMR-spektrometrie van \underline{O} -metiel- en \underline{O} -asetiel- α -hidroksichalkoon derivate

180b: α,2',3,4,4',6'-Heksametoksi-trans-chalkoon (CDCl₃)

180c: α,2',3,4,4',6'-Heksasetoksi-trans-chalkoon (CDCl₂)

181: α,2',3,4,4',6'-Heksametoksi-<u>cis</u>-chalkoon (CDCl₃)

| | | | -н | | | -OCH3 | -ococH3 |
|------|-------------------------------|--|--------|------|-------|--|-----------------------|
| | 2 | 5 | 6 | β | 3'+5' | α,2',3,4,4',6' | α,2',3,4,4',6' |
| 180b | 2.32d J _{2,6} 2.0 | 3.17d J _{5,6} 9.0 | 2.74dd | 3.45 | 3.82s | 6.10(12H,s),6.24(6H,s) | |
| 180c | 2.45d J _{2,6} 2.0 | 2.77d J _{5,6} 9.0 | 2.50dd | 3.03 | 2.97s | | 7.70(4x,s),7.80(4x,s) |
| 181 | 3.20d J _{2,6} 2.0 | 3.37d ^J 5,6 ^{9.0} | 3.19dd | 3.94 | 4.04s | 6.19(2x,s),6.24(2x,s),6.25(2x,s) 6.25(2x,s) | |

Tabel U: KMR-spektrometrie van:

| 182b: | 2,3',4,4 | ',6-Penta- <u>0</u> -1 | metielalfitonien | (CDC1 ₂) |
|-------|----------|------------------------|------------------|----------------------|
|-------|----------|------------------------|------------------|----------------------|

182c: 2,3',4,4',6-Penta-O-asetielalfitonien (CDCl₃)

| ĺ | | | - <u>H</u> | | | [| -ос <u>н</u> 3 | | -0COC <u>H</u> 3 |
|------|---------------------------------|----------------------------------|------------|-------------------------------|-------|---------------------------|---------------------------|-------|----------------------------------|
| | 2' | 5' | 6' | 5 | 7 | Сн | 3',4,4',6 | 2 | 2,3',4,4',6 |
| 182Б | 3.15d J _{2',6'} 2.0 | 3.32d J _{5',6} ' 9.0 | 3.17dd | 4.05d J _{5,6} 2.0 | 3.92d | 6.87s | 6.17(6H,s), 6.20(6H,s) | 6.72s | |
| 182c | 4 | | | 3,39d J _{5,7} 2.0 | 3.25d | 6.70d, 7.00d J=14.4 | | | 7.67s,7.77(6H,s), 7.87s,7.94s |

Tabel V: KMR-spektrometrie van:

| | | - <u>н</u> | | | -ос <u>н</u> 3 | | | | | |
|-----|----------|-------------------------------|-------|--------|----------------|------------------------|------------|--|--|--|
| | 2' 5' 6' | 3 | 5 | он | CH2 | fenolies | C2 | | | |
| 184 | 3.23s | 3.89d J _{3,5} 2.0 | 3.95d | -1.30s | 6.58s | 6.10s,6.17(6H,s),6.20s | 6.70(6H,s) | | | |

184: 1-(2-Hidroksi-4,6-dimetoksi)-2,2-dimetoksi-3-(3,4-dimetoksifeniel)-propan-1-oon (CDCl₃)

Tabel W: KMR-spektrometrie van katesjien derivate

185b: (+)-3',4',5,7-Tetra-O-metiel-2,3-trans-katesjien (CDCl₃)

186b: (-)-3',4',5,7-Tetra-O-metiel-2,3-<u>cis</u>-katesjien (CDCl₃)

| | | | - <u>H</u> | | | | | | -OC <u>H</u> 3 | |
|------|---|--|------------|--|-------|--|-----------------|--|-----------------------------|-----------------|
| | 2' | 5' | 6' | 6 | 8 | 2-СН | 3-С <u>н</u> | 4-CH2 | 3',4',5,7 | -он |
| 185b | 3.02d J ₂ ',6' ^{2.0} | 3.10d ^J 5',6' ^{9.0} | 2.94d | 3.84s | 3.845 | 5.30d ^a J _{2,3} 8.2 | <u>ca</u> .5.8m | $H_{e} 6.89dd, J_{3,4_{e}} 5.4$ $H_{a} 7.44dd, J_{3,4_{a}} 9.0$ | 6.10(6H,s),6.19s,6.24s | <u>ca</u> .8.20 |
| 186b | 2.97d J ₂ ',6' ^{2.0} | 3.10d J ₅ ', 6' 8.8 | 2.94d | 3.85d ^J 6,8 ^{2.0} | 3.77đ | <u>ca</u> .5.05 | <u>ca</u> .5.74 | <u>ca</u> .7.10 | 6.09s,6.12s,6.20s, 6.24s | <u>ca</u> .8.09 |

a: Hoër veld doeblet oorvleuel deur metoksiseine

Tabel X: KMR-spektrometrie van:

| 187b: 3,4',5-Tri-O-metieldih | nidrostilbeen | $(CDC1_{2})$ |
|------------------------------|---------------|--------------|
|------------------------------|---------------|--------------|

| | | | - <u>H</u> | -оснз | | | | |
|------|-------------------------------|--|------------|-------|-------|-------|------------|------------|
| | 2+6 | 3+5 | 2' | 4' | 6' | 4 | 3'+5' | 2x -CH2 |
| 187b | 2.85d J _{2,3} 8.5 | 3.15d ^J 5,6 ^{8.5} | 3.63s | 3.63s | 3.63s | 6.24s | 6.25(6H,s) | 7.15(4H,s) |

Tabel Y: KMR-spektrometrie van:

| 188b: | 3,3' | ,4',5, | 7-Penta-O-metielkwersitien | $(CDC1_3)$ | |
|-------|------|--------|----------------------------|------------|--|
|-------|------|--------|----------------------------|------------|--|

| | | -oc <u>H</u> 3 | | | |
|--|--|----------------|-------------------------------|-------|-----------------------|
| 2' | 5' | 6' | 6 | 8 | 3,3',4',5,7 |
| 2.25d ^J 2',6' ^{2.0} | 3.00d ^J 5',6' ^{9.0} | 2.25d | 3.16d J _{6,8} 2.0 | 3.49d | 6.04(9H,s),6.10(6H,s) |

188b



















=

 $\cdot \mathbf{V}$



 \bigtriangleup







 \mathbf{Y}




















































_____.



























厶



厶









CHART S-60T











.














.





.

 \mathbb{A}















. •

 $400 \qquad 300 \qquad 200 \qquad 0 \text{ Hz}$ $P1aat 79: \alpha, 2', 3, 4, 4', 6' - Heksasetoksi - trans - chalkoon (CDC1₃) \qquad H \rightarrow H \rightarrow H$



500











 \bigtriangleup











,







<u>Tabel van CO-strekkingsvibrasies (sm⁻¹) van flavonoïedver=</u>

bindings.

.

.

.

• • Ę,

| Plaat | <u>sm</u> -1 | | Plaat | <u>sm</u> -1 | |
|-------|--------------|---------------------------------------|-------|--------------|------------------------------|
| 90 | 1710 | | 110 | 1710 | |
| 91 | 1710 | • | | 1680 | |
| 92 | 1695 | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | 111 | 1710 | |
| 93 | 1625 | | Ť. | 1808 | β,δ -onversadigde |
| 94 | 1660 | алы М. - | • • | | ð-laktoon |
| 95 | 1685 | | 112 | 1678 | (skouer by 1662) |
| 96 | 1678 | | 113 | 1710 | |
| 97 | 1715 | (5-lidring CO) | 114 | 1710 | |
| | 1760 | (asetaat CO) | 115 | 1650 | |
| 98 | 1792 | (bensoïel CO) | 11.6 | 1700 | |
| . • | 1745 | (asetaat CO) | 117 | 1700 | |
| | 1700 | (5-lidring CO) | 118 | 1710 | |
| 99 | 1628 | | 119 | geen | |
| 1.00 | 1700 | | 120 | 1735 | • |
| 101 | 1651 | | 121 | 1747 | |
| 102 | 1678 | | | 1675 | |
| 103 | 1631 | | | | |
| 104 | 1710 | | | | |
| 105 | 1625 | | | | - |
| | 1705 | a | | | |
| 106 | 1705 | | | • • • | |
| 107 | 1735 | (asetaat CO) | | | |
| • | 1702 | (5-lidring CO) | | | |
| 1.08 | 1710 | | | | |
| | 1690 | | | | |
| 109 | 1740 | (asetaat CO) | | | • |
| | 1680 | | | | |




















Wavelength µm













Wavelength µm

avelongth um



















Wavelength µm





























zeyherin (MeOH; <u>c</u> 0.1118)

-23 ۰. . ميد ____

10,

. شهد د



Τ. 10 200

1

.

4.4

::**t**:'

300 -----Golflengte (nm)



÷.,

<u>Plaat 1261 SD-kurwe van hepta-O-mëtielbënchenin (MeOH; c</u>o.0988)

្តែ៖

÷.,

10 200

.

300 400

Golflengte (nm)



<u>Massaspektra:</u> Tabelle 1 - 56

Tabel

| 1 | (⁺)-2,4,4 ['] ,6-Tetra- <u>O</u> -metielmaesopsin |
|------------|---|
| 2 | (⁺)-2,4,4 ['] ,6-Tetra- <u>0</u> -asetielmaesopsin |
| 3 | (⁺)-7-Broom-2,4,4 ['] ,6-tetra- <u>0</u> -metielmaesopsin |
| 4 | (⁺)-7-Metiel-2,4,4 ['] ,6-tetra- <u>O</u> -metielmaesopsin |
| 5 | (⁺)-4,4 ['] ,6-Tri- <u>0</u> -metielmaesopsin |
| 6 | (⁺)-4 ['] ,6-Di- <u>O</u> -metielmaesopsin |
| 7 | (⁺)-2- <u>0</u> -asetiel-4,4 ['] ,6-tri- <u>0</u> -metielmaesopsin |
| 8 | (⁺)-2,4-Di- <u>O</u> -asetiel-4 ['] ,6-di- <u>O</u> -metielmaesopsin |
| 9 | (⁺)-2-(4-Metoksibensiel)-4,6-dimetoksibenso[b] furan-3(2H)- |
| | oon |
| 10 | (⁺)-3-Hidroksi-2-(4-metoksibensiel)-2,4,6-trimetoksidihidro= |
| | benso[b] furaan |
| 11 | (+)-3-Asetoksi-2-(4-metoksibensiel)-2,4,6-trimetoksidihi= |
| | drobenso[b] furaan |
| 12 | 1-(2-Hidroksi-4,6-dimetoksifeniel)-2,2-dimetoksi-3-(4-me= |
| | toksifeniel)-propan-1-oon |
| 13 | α,2',4,4',6'-Pentametoksi- <u>cis</u> - en - <u>trans</u> -chalkoon |
| 1 4 | α,2',4,4',6'-Pentasetoksi- <u>trans</u> -chalkoon |
| -15 | 2'-Hidroksi-a,4,4',6'-tetrametoksi- <u>cis</u> - en - <u>trans</u> -chalkoon |
| 16 | 2'-Asetoksi-α,4,4',6'-tetrametoksi- <u>trans</u> -chalkoon |
| 17 | 3,4 ['] ,5,7-Tetra- <u>O</u> -metiel-2,3- <u>cis</u> - en - <u>trans</u> -aromadendrin |
| 18 | 4 ['] ,5,7-Tri- <u>O</u> -metiel-2,3- <u>trans</u> -aromadendrin |
| 19 | (⁺)-2-(α-Asetoksi-4-metoksibensiel)-2,4,6-trimetoksibenso= |
| | [b] $furan-3(2H)-oon$ |
| 20 | (⁺)-2-Asetoksi-2-(4-metoksibensoïel)-4,6-dimetoksibenso[b]= |
| | furan-3(2H)-oon |
| 21 | 2'-Hidroksi-4 4' 6'-trimetoksi-trans-chalkoon |

.

| | 22 | 4,4',6-Tri- <u>O</u> -metiel- <u>trans</u> -auroon |
|---|--------------|--|
| | 23 | 4 ['] ,5,7-Tri- <u>O</u> -metielgenistien |
| | 24 | 4 ['] ,5,7-Tri- <u>O</u> -metielnaringenin |
| | 25 | 3,4,5,7-Tetra-O-metielkaempferol |
| | 26 | (+)-Hepta- <u>O</u> -metielzeyherin en -isozeyherin |
| | 27 | (+)-Okta-O-metiel-1,3-difenielpropiofenoon verkry uit die |
| | | fotolise van (⁺)-hepta- <u>O</u> -metielzeyherin |
| | 28 | (+)-II-3-Hidroksihepta- <u>O</u> -metielzeyherin |
| • | 29 | (⁺)-II-3-Asetoksihepta- <u>0</u> -metielzeyherin |
| | 30 | (+)-Hepta-O-metielberchenin en -isoberchenin, -neoberchenin |
| | | en -isoneoberchenin |
| | 31 | (⁺)-II-3-Hidroksihepta- <u>0</u> -metielberchenin-isobercheninmengsel |
| | 32 | (⁺)-II-3-Asetoksihepta- <u>0</u> -metielberchenin-isobercheninmengsel |
| | 33 | (+)-Hepta- <u>O</u> -metiellaktoon A en B |
| | 3 <i>1</i> 4 | (+)-Okta- <u>O</u> -metielflavonoïel- <u>cis</u> - en - <u>trans</u> -chalkoon |
| | 35 | (+)-Okta- <u>O</u> -metielbibensokumaranonielmetaan |
| | 36 | 7-(4-Metoksibensiel)-2,4,4',6-tetra- <u>0</u> -metielmaesopsin |
| | 37 | Die rooi pigment |
| | 38 | 2',4-Dihidroksi-4',6'-dimetoksi- <u>trans</u> -chalkoon |
| | 39 | 2',4-Diasetoksi-4',6'-dimetoksi- <u>trans</u> -chalkoon |
| | 40 | 4 -Hidroksi-4,6-dimetoksi- <u>trans</u> -auroon |
| | 41 | Diastereo-isomeriese mengsel 2-[a-(4-hidroksi-2,6-dimetok= |
| | | <pre>sifeniel)-4-hidroksibensiel]-4,6-dimetoksibenso[b] furan-</pre> |
| | | 3(2H) - 0 on |
| | 42 | Enantiomere paar 2- [a-(4-asetoksi-2,6-dimetoksifeniel)-4- |
| | | asetoksibensiel]-4,6-dimetoksibenso[b]furan-3(2H)-oon |
| | 43 | α,2',3,4,4',6'-Heksametoksi- <u>cis</u> - en - <u>trans</u> -chalkoon |
| | 44 | α,2',3,4,4',6'-Heksasetoksi- <u>trans</u> -chalkoon |
| | 45 | (+)-2,3',4,4',6-Penta-O-metielalfitonien |
| | 46 | (+)-2,3',4,4',6-Penta- <u>0</u> -asetielalfitonien |
| | | |
| | | |
| | | |

- 47 1-(2-Hidroksi-4,6-dimetoksi)-2,2-dimetoksi-3-(3,4-dime= toksifeniel)-propan-1-oon
- 48 (+)- en (-)-3',4,5,7-Tetra-<u>C</u>-metiel-2,3-<u>trans</u>- en -2,3-<u>cis</u>-katesjien
- 49 3,4',5-Tri-<u>O</u>-metieldihidrostilbeen
- 50 3,3',4,5,7-Penta-<u>C</u>-metielkwersitien
- 51-53 Onbekende verbinding A
- 54-56 Onbekende verbinding B

| TABEL 1 | | TABEL 2 | (vervolg) | TABEL 3 | |
|----------|-------|---------|-----------|---------|-------|
| m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| 344 | 17,6 | 396 | 14,8 | 424 | 7,7 |
| 316 | 1,0 | 355 | 8,0 | 422 | 7,7 |
| 285 | 0,6 | 354 | 29,6 | 344 | 2,6 |
| 225 | 1,7 | 313 | 10,0 | 343 | 2,6 |
| 224 | 12,6 | 312 | 60,0 | 304 | 5,1 |
| 223 | 100,0 | 279 | 7,6 | 303 | 42,1 |
| 195 | 0,9 | 270 | 11,2 | 302 | 5, 1 |
| 181 | 2,2 | 266 | 5,2 | 301 | 42,1 |
| 180 | 2,4 | 265 | 5,6 | 260 | 5,1 |
| 172 | 0,6 | 238 | 10,4 | 258 | 15,0 |
| 164 | 0,4 | 237 | 80,0 | 217 | 2,6 |
| 163 | 0,6 | 223 | 21,2 | 215 | 3,0 |
| 152 | 1,3 | 196 | 6,2 | 179 | 3,2 |
| 149 | 0,9 | 195 | 70,Ò | 164 | 1,0 |
| 137 | 1,3 | 181 | 23,6 | 133 | 2,8 |
| 135 | 1,0 | 154 | 8,0 | 121 | 100,0 |
| 134 | 0,6 | , 153 | 96,0 | | |
| 122 | 1,4 | 152 | 14,4 | | |
| 121 | 14,4 | 150 | 20,8 | TABEL 4 | đ |
| 106 | 1,1 | 149 | 14,8 | m/ e | ~~~~~ |
| | | 108 | 12,8 | 358 | 17,1 |
| TABEL 2 | | 107 | 100,0 | 327 | 1,8 |
| | · 0/0 | | | 299 | 1,1 |
| | /~ | 1 | | 284 | 6,1 |
| 456 | 10,0 | | | 256 | 8,2 |
| 415 | 5,6 | | | 238 | 12,4 |
| 414 | 24,4 | | | 237 | 100,0 |
| | · | | . | | í |

| | TABEL 4(vervolg) | | TABEL 5(vervolg) | | TABEL 6(vervolg) | |
|---|------------------|------|------------------|---------|------------------|-------|
| | m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| | 223 | 5,0 | 209 | 60,8 | 167 | 2,5 |
| | 196 | 1,8 | 182 | 9,9 | 166 | 3,7 |
| | 195 | 11,8 | 181 | 100,0 | 150 | 1,5 |
| | 194 | 4,0 | 165 | 3,4 | 149 | 5,5 |
| | 193 | 2,4 | 152 | 2,1 | 138 | 2,5 |
| | 185 | 2,4 | 1.51 | 2,3 | 135 | 2,0 |
| • | 181 | 1,6 | 150 | 2,1 | 108 | 10,5 |
| | 180 | 1,6 | 149 | 4,2 | 107 | 22,0 |
| | 179 | 2,4 | 138 | 1,9 | | |
| | 165 | 1,6 | 123 | 3,4 | | |
| | 164 | 0,8 | 122 | 36,5 | TABEL 7 | |
| | 152 | 2,1 | 121 | 83,6 | m/e | 1 |
| | 151 | 1,6 | | | | |
| | 149 | 3,7 | | | 372 | 14,6 |
| | 137 | 2,4 | | , | 330 | 2,5 |
| | 136 | 2,4 | | - do | 313 | 43,9 |
| | 135 | 2,1 | | , | 312 | 98,8 |
| | 129 | 4,0 | 316 | 9,5 | 311 | 11,0 |
| | 122 | 2,6 | 298 | 0,4 | 283 | 10,4 |
| | 121 | 17,1 | 288 | 1,5 | 281 | 27,0 |
| | | | 211 | 2,8 | 223 | 19,5 |
| • | | | 210 | 26,5 | 210 | 24,4 |
| | | | 209 | 91,5 | 209 | 98,8 |
| | m/o | đ | 195 | 3,0 | 182 | 26,2 |
| | | 70 | - 183 | 1,9 | 181 | 100,0 |
| | 330 | 16,7 | 182 | 9,9 | 180 | 17,1 |
| | 300 | 1,9 | 181 | 100,0 | 166 | 15,9 |
| | 210 | 6,4 | 180 | 1,8 | 152 | 9,2 |

| | | | | • | | |
|---|-----------|----------|-----------|---------------------------------------|----------|----------|
| | TABEL 7 (| vervolg) | TABEL 8(| vervolg) | TABEL 10 | |
| · | m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| | 150 | 5,5 | 149 | 2,0 | 346 | 5,0 |
| | 149 | 13,4 | 137 | 2.4 | 314 | 2,2 |
| | 138 | 15,3 | 134 | 1,5 | 297 | 2,3 |
| | 137 | 20,1 | 107 | 16,5 | 225 | 48,0 |
| | 122 | 59,2 | | | 193 | 100,0 |
| | 121 | 98,8 | | | 181 | 4,5 |
| | | | | | 165 | 16,0 |
| | · . | | TABEL 9 | | 164 | 1,0 |
| | | | m/e | % | 151 | 2,2 |
| | TABEL 8 | | 314 | 5,6 | 150 | 6,1 |
| | m/e | % | 313 | 32,5 | 149 | 12,0 |
| | 400 | 13,0 | 312 | 8,4 | 137 | 6,7 |
| | 358 | 2,6 | 297 | 1,1 | 135 | 4,9 |
| | 341 | 2,8 | 288 | 1,7 | 121 | 5,5 |
| | 340 | 8,8 | 286 | 1,1 | | |
| | 299 | 4,8 | 207 | 3,9 | | |
| | 298 | 19,7 | 195 | 1,1 | | |
| | 297 | 1,8 | 193 | 1,1 | TABEL 11 | |
| | 251 | 1,3 | 181 | 1,7 | m/e | <u>%</u> |
| | 223 | 7,5 | 180 | 1,5 | 388 | 4,6 |
| | 210 | 8,5 | 157 | 1,1 | 329 | 2,5 |
| | 209 | 61,0 | 152 | 1,1 | 328 | 5,2 |
| | 208 | 3,8 | 134 | 2,8 | 313 | 3,4 |
| | 182 | 10,5 | 122 | 6,2 | 298 | 9,0 |
| | 181 | 100,0 | 121 | 100,0 | 297 | 8,3 |
| | 180 | 3,5 | 107 | 1,7 | 268 | 6,1 |
| | 166 | 2,8 | | | 267 | 41,2 |
| | 150 | 2,5 | l <u></u> | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | 226 | 12,3 |
| | | | | | | |
| TABEL 11 | (vervolg) | TABEL 12 | (vervolg) | |
|---------------|---------------|----------|-----------|----------|
| m/e | % | m/e | % | _ |
| 225 | 100,0 | 223 | 90,0 | |
| 224 | 1,2 | 196 | 90,0 | |
| 209 | 5,3 | 195 | 100,0 | |
| 194 | 9,6 | 194 | 10,3 | |
| 193 | 88,2 | 182 | 31,7 | |
| 181 | 6,7 | 181 | 43,3 | |
| 165 | 12,7 | 180 | 31,0 | |
| 164 | 1,7 | 166 | 19,3 | |
| 150 | 4,9 | 165 | 5,7 | |
| 149 | 6,4 | 164 | 7,3 | |
| 135 | 4,3 | 152 | 8,3 | |
| 122 | 7,9 | 149 | 10,0 | |
| 121 | 58,8 | 148 | 30,0 | |
| | | 1 38 | 28,3 | |
| | | 135 | 40,0 | |
| יד איד דע איד |) | 121 | 43,3 | |
| m/e | <u>-</u> % | | | |
| | | | | - |
| 376 | <1,0 | TABEL 1 | 3 | |
| 345 | 8,3 | | cis | trans |
| 344 | 10,0 | m/e | % | % |
| 314 | 3,1 | 0.50 | | |
| 313 | 15,3 | 358 | 50,0 | ·)I,I |
| 285 | 6,0 | 343 | 0,9 | 0,9 |
| 256 | 10,3 | 328 | 2,0 | 1,9 |
| 255 | 80,0 | 327 | 8,7 | 10,0 |
| 224 | 12,3 | 326 | 2,5 | Ι,/ |
| | , | | | |

TABEL 13(vervolg)

TABEL 14(vervolg)

| | cis | trans | m/e | % | |
|--------|-------|-------|------|------------|----------|
| m/e | % | % | 272 | <u></u> | |
| | | | 272 |),J | |
| 287 | 4,0 | 4,8 | 372 | 28,5 | |
| 196 | 10,7 | 10,7 | 354 | 6,0 | |
| 195 | 100,0 | 100,0 | 330 | 14,5 | |
| 181 | 2,0 | 1,8 | 312 | 17,0 | |
| 180 | 5,0 | 4,9 | 237 | 24,0 | |
| 179 | 2,5 | 0,9 | 209 | 3,5 | |
| 165 | 2,0 | 1,8 | 195 | 34,0 | |
| 164 | 1,9 | 0,9 | 177 | 6,5 | |
| 163 | 1,8 | 0,9 | 176 | 55,0 | |
| 162 | 0,9 | .0,9 | 167 | 8,0 | |
| 152 | 3,7 | 4,8 | 154 | 6,5 | |
| 149 | 0,5 | 0,5 | 153 | 77,5 | |
| 148 | 2,5 | 2,3 | 152 | 9,5 | |
| 137 | 2,5 | 2,9 | 150 | 10,0 | |
| 135 | 2,0 | 2,4 | 149 | 6,0 | |
| 121 | 5,0 | 5,9 | 135 | 10,5 | |
| | · · | | 134 | 100,0 | |
| ······ | | | 125 | 2,5 | |
| | | | | | |
| | о. | | | | |
| | | | | | |
| 498 | 0,5 | | | ois | trans |
| 457 | 11,5 | | | <u>013</u> | <u> </u> |
| 456 | 45,0 | | m/ e | 70 | 70 |
| 414 | 15,5 | | 344 | 80,3 | 73,7 |
| 396 | 7,5 | ·. · | 329 | 42,6 | 39,5 |
| | | | L. | | |

TABEL 15(vervolg)

Ľ

TABEL 16

| | | | | - |
|-------------|-------|-------|------|-------|
| | cis | trans | m/e | % |
| m/e | % | % | 386 | 38,2 |
| · 31/1 | 22 1 | 18.4 | 344 | 12,4 |
| 21.2 | 8/1 6 | 78.9 | 329 | 13.3 |
| ر <u>ار</u> | | 10,5 | 227 | - 2,5 |
| 312 | 17,9 | 10,5 | | 26 5 |
| 301 | 9,1 | 5,3 | ر ار | ,0, |
| 284 | 6,2 | 18,4 | 312 | 15,0 |
| 273 | 7,2 | 5,3 | 285 | 5,8 |
| 257 | 5,1 | 10,5 | 237 | 33,2 |
| 256 | 49,1 | 55,3 | 223 | 33,2 |
| 237 | 34,4 | 34,2 | 193 | 6,6 |
| 228 | 9,3 | 10,5 | 182 | 11,6 |
| 185 | 9,4 | 10,5 | 181 | 100,0 |
| 182 | 22,0 | 21,1 | 166 | 8,3 |
| 181 | 100,0 | 100,0 | 164 | 4,1 |
| 180 | 19,4 | 18,4 | 163 | 3,8 |
| · 166 | 18,6 | 13,2 | 149 | 4,2 |
| 165 | 19,7 | 10,5 | 148 | 15,8 |
| 164 | 28,4 | 10,5 | 138 | 8,3 |
| 163 | 7,9 | 7,9 | 135 | 12,4 |
| 149 | 15,9 | 15,8 | 121 | 24,9 |
| 135 | 18,7 | 18,4 | 120 | 19,1 |
| 128 | 22,2 | 21,1 | 107 | 2,1 |
| 121 | 32,1 | 31,6 | | |
| 107 | 7,8 | 7,9 | | |
| | | | | |
| | | | 1 | |

| TABEL | 1 | 7 |
|-------|---|---|
|-------|---|---|

TABEL 18(vervolg)

| | | cis | trans | m/e | % |
|----------|----------|-------|-------|----------|-------|
| _ | m/e | % | % | 209 | 4,6 |
| | 344 | 12,3 | 15,0 | 193 | 10,5 |
| | 315 | 5,4 | 6,2 | 182 | 15,1 |
| | 314 | 33,2 | 33,5 | 181 | 100,0 |
| | 313 | 16,1 | 17,0 | 180 | 4,6 |
| | 207 | 9,1 | 8,4 | 151 | 5,0 |
| | 181 | 17,2 | 11,1 | 150 | 27,7 |
| | 180 | 24,1 | 27,0 | 149 | 3,4 |
| | 165 | 23,2 | 25,0 | 148 | 4,6 |
| | 164 | 100,0 | 100,0 | 137 | 5,5 |
| | 153 | 1,3 | 1,0 | 135 | 5,9 |
| | 152 | 5,1 | 6,3 | 122 | 7,6 |
| | 150 | 1,1 | 3,6 | 121 | 27,5 |
| | 149 | 18,6 | 25,0 | | |
| | 137 | 3,1 | 7,0 | | |
| | 135 | 4,5 | 4,7 | TABEL 19 | |
| | 134 | 12,6 | 20,0 | m/e | % |
| | 122 | 3,9 | 3,8 | | |
| | 121 | 32,1 | 32,0 | 402 | 0.1 |
| | | | • | 343 | 1,9 |
| | <u></u> | | | 329 | 3,1 |
| | TABEL 18 | | | 267 | 12,5 |
| | m/o | J' | | 266 | 77,5 |
| | | 70 | | - 225 | 13,8 |
| | 330 | 17,6 | | 224 | 99,4 |
| | 302 | 4,2 | | 223 | 25,6 |
| | 301 | 51,6 | | 210 | 16,3 |
| | | | · | | |

| | TABEL 19 | (vervolg) | TABEL 21 | | TABEL 2 | 2 | |
|---|----------|-----------|----------|-------|---------|-------|---|
| | m/e | % | m/e | % | m/e | % | ſ |
| ſ | 2 09 | 100.0 | 314 | 100,0 | 312 | 100,0 | |
| | 181 | 10.6 | 313 | 6,2 | 311 | 23,1 | |
| | 180 | 9,4 | 297 | 10,4 | 297 | 4,2 | |
| | 179 | 10,0 | 286 | 9,6 | 285 | 3,3 | |
| | 152 | 6,9 | 284 | 5,0 | 284 | 16,5 | |
| | 151 | 5,6 | 271 | 5,2 | 283 | 9,9 | |
| | 149 | 6,9 | 208 | 8,0 | 282 | 36,0 | |
| | 138 | 10,0 | 207 | 40,0 | 269 | 3,3 | |
| · | 137 | 88,8 | 206 | 8,0 | 267 | 2,7 | |
| | 135 | 12,5 | 182 | 5,6 | 266 | 2,1 | |
| | | | 181 | 32,0 | 253 | 2,5 | |
| | | | 180 | 48,0 | 252 | 2,6 | |
| | | | 161 | 10,4 | 205 | 2,1 | |
| | TABEL 2 | <u>0</u> | 152 | 8,0 | 180 | 1,3 | |
| | m/e | % | 143 | 21,6 | 156 | 6,9 | |
| | 386 | 8,2 | 135 | 8,8 | 152 | 2,2 | |
| | 223 | 32,1 | 134 | 48,0 | 151 | 2,4 | |
| | 209 | 6,0 | 133 | 8,0 | 150 | 3,5 | |
| | 206 | 23,1 | 122 | 8,0 | 134 | 4,5 | |
| | 182 | 11,0 | 121 | 60,0 | 133 | 2,4 | |
| | 181 | 100,0 | 107 | 7,0 | 132 | 3,3 | |
| | 180 | 10,0 | | • | 121 | 8,4 | |
| | 164 | 11,2 | | | 107 | 2,5 | |
| | 152 | 10,3 | | | | | |
| | 137 | 14,3 | | | | | |
| | 136 | 10,1 | | | | | |
| | 135 | 50,7 | | | | | |

| IADEL ~ j | T. | À | В | E | L | | 2 | 3 |
|-----------|----|---|---|---|---|--|---|---|
|-----------|----|---|---|---|---|--|---|---|

TABEL 24(vervolg)

3,8

15,5

11,6

33,8

36,1

8,3

| | | | · | |
|---|----------|-------|----------|---------|
| | m/e | % | m/e | % |
| | 312 | 100,0 | 137 | 23,4 |
| | 311 | 98,7 | 134 | 96,9 |
| | 297 | 29,1 | 121 | 39,1 |
| | 296 | 25,3 | | |
| | 284 | 11,4 | | <u></u> |
| | 283 | 50,6 | | · · · |
| | 281 | 46,2 | TABEL 25 | |
| | .267 | 26,6 | m/e | % |
| | 266 | 74,7 | 342 | 87,8 |
| | 204 | 31,7 | 341 | 100,0 |
| | 180 | 15,2 | 327 | 21,7 |
| | 156 | 24,1 | 326 | 11,4 |
| | 152 | 21,5 | 323 | 61,4 |
| | 137 | 26,6 | 313 | 20,0 |
| | 132 | 60,1 | 312 | 7,1 |
| | 107 | 22,5 | 311 | 17,3 |
| | | | 299 | 10,6 |
| | | | 296 | 11,2 |
| | | | 295 | 17,5 |
| | TABEL 24 | | 284 | 3,8 |
| - | m/e | % | 283 | 12,2 |
| | 314 | 65,6 | 281 | 15,5 |
| | 313 | 31,3 | 181 | 11,6 |
| | 207 | 23,4 | 157 | 33,8 |
| | 181 | 23,4 | 135 | 36,1 |
| | 180 | 100,0 | 107 | 8,3 |
| | 152 | 18,8 | | |
| | | | | |

TABEL 26*

TABEL 27

| m/e | % | % | m/e | % | |
|-----|-------|-------|-----|------|--|
| 656 | 4,2 | 3,2 | 688 | 1,0 | |
| 549 | 2,0 | 3,0 | 657 | 11,6 | |
| 537 | 8,1 | 7,0 | 656 | 25,4 | |
| 536 | 33,5 | 32,3 | 625 | 5,4 | |
| 535 | 100,0 | 100,0 | 537 | 23,7 | |
| 507 | 0,8 | 0,7 | 536 | 24,0 | |
| 414 | 3,0 | 1,6 | 535 | 89,6 | |
| 372 | 11,1 | 9,3 | 503 | 14,4 | |
| 371 | 26,3 | 21,5 | 493 | 15,7 | |
| 357 | 3,3 | 2,5 | 373 | 17,2 | |
| 355 | 2,8 | 1,6 | 372 | 71,0 | |
| 343 | 2,1 | 1,5 | 371 | 84,5 | |
| 339 | 3,1 | 2,2 | 357 | 17,9 | |
| 313 | 3,1 | 2,3 | 343 | 11,2 | |
| 312 | 1,9 | 1,4 | 314 | 5,4 | |
| 311 | 3,5 | 2,3 | 313 | 16,2 | |
| 246 | 1,8 | 2,7 | 312 | 8,2 | |
| 207 | 7,7 | 7,5 | 311 | 16,9 | |
| 181 | 7,1 | 5,0 | 209 | 5,9 | |
| 180 | 1,5 | 1,2 | 208 | 27,0 | |
| 179 | 7,6 | 7,2 | 207 | 86,2 | |
| 154 | 2,1 | 2,2 | 196 | 27,0 | |
| 151 | 1,2 | 1,0 | 195 | 84,5 | |
| 148 | 5,1 | 3,6 | 194 | 60,8 | |
| 135 | 4,0 | 5,0 | 182 | 11,5 | |
| 121 | 50,1 | 55,7 | 181 | 37,2 | |
| | | | | | |

 \mathbf{x} Relatiewe intensiteite van hepta-<u>O</u>-metielzeyherin en -isozeyherin

onderskeidelik aangedui.

| TABEL | 27(vervolg) | TABEL 28 | 8(vervolg) | TABEL 29 | (vervolg) |
|-------------------|-------------|----------|---------------|----------|-----------|
| m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| 180 | 9,5 | 489 | 10,4 | 521 | 8,5 |
| 179 | 28,7 | 477 | 5,9 | 520 | 14,5 |
| 164 | 5,6 | 416 | 3,4 | 519 | 46,0 |
| 163 | 5,7 | 399 | 3,6 | 505 | 6,3 |
| 152 | 6,4 | 372 | 3,0 | 490 | 4,8 |
| 148 | 20,3 | 371 | 9,6 | 489 | 14,5 |
| 135 | 60,8 | 355 | 3,6 | 416 | 6,3 |
| 122 | 33,8 | 345 | 2,1 | 400 | 3,6 |
| 121 | 100,0 | 313 | 5,0 | 399 | 4,6 |
| | | 181 | 11,1 | 371 | 6,7 |
| | | 135 | 8,8 | 355 | 4,8 |
| | | 122 | 11,5 | 313 | 5,6 |
| TABEL | 28 | 121 | 100,0 | 181 | 10,4 |
| m/e | % | | | 121 | 42,4 |
| 658 | 7,0 | | | | |
| 641 | 1,5 | TABEL 2 | 9 | | |
| 6 ¹ +0 | 3,3 | m/e | <u>~</u> % | | |
| 565 | 8,9 | | | - | |
| 539 | 5,3 | 700 | 6,4 | | |
| 538 | 24,4 | 640 | 2;6 | | |
| 537 | 75,6 | 581 | 7,9 | | |
| 535 | 7,1 | 580 | 33,9 | | |
| 521 | 4,2 | 579 | 100,0 | | |
| 520 | 10,4 | 566 | 5,7 | | |
| 519 | 29,6 | 565 | 16,9 | | |
| 506 | 7,4 | 538 | 4,8 | | |
| 505 | 22,2 | 537 | 14,5 | | |
| 490 | 3,3 | 535 | 5,1 | | |

TABEL 30*

| m/e | % | Ø/r | % | % |
|---------|-------|-------|----------|-------|
| 656 | 4,8 | 14,3 | 22,9 | 46,4 |
| 536 | 5,3 | 11,3 | 6,4 | 16,1 |
| 535 | 14,9 | 42,0 | 22,2 | 48,3 |
| 507 | 6,3 | 16,4 | <u> </u> | |
| 478 | 5,8 | 15,1 | 10,4 | 19,3 |
| 477 | 33,6 | 81,9 | 55,5 | 80,4 |
| 476 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 445 | 2,2 | 4,8 | 4,0 | 5,5 |
| 357 | 3,2 | 7,8 | 6,7 | 9,3 |
| 356 | 16,6 | 46,2 | 27,7 | 44,9 |
| 355 | 76,8 | 94,5 | 84,9 | 97,1 |
| 339 | 5,5 | 12,4 | 2,9 | 5,2 |
| 327 | 7,7 | 18,9 | 2,3 | 2,4 |
| 313 | 10,3 | 27,3 | 12,6 | 20,5 |
| 312 | 36,0 | 84,0 | 40,3 | 62,7 |
| 311 | 4,1 | 9,2 | 2,8 | 5,0 |
| 297 | 6,3 | 14,7 | 26,6 | 40,0 |
| 296 | 3,2 | 7,6 | 3,7 | 6,1 |
| 295 | 11,3 | 31,5 | 2,2 | 4,7 |
| 283 | 7,7 | 17,6 | 2,0 | 2,4 |
| 269 | 2,9 | 5,9 | 5,9 | 9,0 |
| 254 | 3,4 | 8,8 | 1,3 | 1,5 |
| 196 | 3,8 | 9,9 | 1,3 | 1,6 |
| 195 | 33,6 | 79,8 | 4,2 | 6,2 |
| | | | | |

*Relatiewe intensiteite van hepta-O-metielberchenin, -isober= chenin, -neoberchenin en -isoneoberchenin onderskeidelik aan= gedui.

TABEL 30(vervolg)*

| m/e | % | % | % | % | |
|-----|------|------|------|------|--|
| 181 | 8,6 | 19.9 | 35.6 | 59.0 | |
| 180 | 4,1 | 12,2 | 3,7 | 5,3 | |
| 152 | 4,1 | 11,3 | 4,1 | 5,1 | |
| 137 | 3,9 | 12,6 | 3,4 | 4,8 | |
| 135 | 4,8 | 11,5 | 8,4 | 10,8 | |
| 122 | 6,0 | 14,1 | 14,7 | 17,5 | |
| 121 | 62,9 | 92,4 | 90,1 | 99,6 | |
| | | | | | |
| | | | | | |

| TABEL 31 | - | TABEL 31 (vervolg) | | TABEL 31 | l(vervolg) |
|----------|----------|--------------------|-------|----------|------------|
| m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| 658 | 89,6 | 478 | 100,0 | 357 | 37,4 |
| 627 | 5,8 | 477 | 5,0 | 355 | 11,6 |
| 626 | 8,3 | 476 | 4,2 | 325 | 11,6 |
| 610 | 4,2 | 460 | 13,3 | 314 | 5,8 |
| 609 | 4,2 | 447 | 5,0 | 313 | 20,8 |
| 539 | 6,6 | 446 | 16,6 | 312 | 5,0 |
| 538 | 29,8 | 430 | 5,0 | 297 | 4,2 |
| 537 | 97,0 | 429 | 4,2 | 273 | 8,4 |
| 519 | 4,2 | 428 | 4,2 | 195 | 4,2 |
| 505 | 10,8 | 412 | 5,8 | 181 | 23,2 |
| 480 | 6,6 | 396 | 4,2 | 154 | 13,3 |
| 479 | 31,5 | 358 | 8,3 | 133 | 11,6 |
| | | | | | |

*Relatiewe intensiteite van hepta-<u>O</u>-metielberchenin, -isober= chenin, -neoberchenin en -isoneoberchenin onderskeidelik aan= gedui.

| | TABEL | <u>31(vervolg)</u> | TABEL | 32(vervolg) | |
|---|-------|--------------------|-------|------------------|-----------|
| | m/e | % | m/e | % | |
| | 121 | 27,4 | 410 | 12,7 | |
| | | | 397 | 22,2 | |
| | | | 396 | 44,3 | |
| | | | 383 | 24,9 | |
| | TABEL | _32 | 357 | 41,5 | |
| - | m/e | % | 340 | 11,1 | |
| | 700 | 4,4 | 325 | 13,0 | |
| | 658 | 3,6 | 313 | 17,7 | |
| | 641 | 11,4 | 180 | 49,9 | |
| | 640 | 23,0 | 169 | 41,6 | |
| | 610 | 10,5 | 133 | 29,0 | |
| | 580 | 5,5 | 121 | 100,0 | |
| | 579 | 16,1 | | | |
| | 538 | 10,5 | | | |
| | 537 | 33,2 | | 2.2 | |
| | 521 | 19,4 | IADEL | | Laktoon B |
| | 520 | 41,6 | | <u>Laktoon A</u> | Martin D |
| | 519 | 2,3 | | ,0 | ,° |
| | 47.9 | 8,9 | 656 | 4,5 | . 2,6 |
| | 478 | 28,8 | 625 | 9,7 | 5,1 |
| | 461 | 12,7 | 624 | 20,6 | 9,7 |
| | 431 | 12,7 | 537 | 20,1 | 22,7 |
| | 430 | 41,6 | 536 | 77,8 | 77,8 |
| | 429 | 8,9 | 535 | 100,0 | 100,0 |
| | 413 | 8,6 | 504 | 7,1 | 9,7 |
| | 412 | 21,6 | 503 | 13,0 | 13,6 |
| | 411 | 6,9 | 414 | 5,2 | 5,2 |
| | | | | | |

TABEL 33(vervolg)

TABEL 34(vervolg)

| | <u>Laktoon A</u> | <u>Laktoon B</u> | | cis | trans |
|--------------|------------------|------------------|-------------|-------|-------|
| m/e | % | % | m/e | % | % |
| 372 | 16.9 | 16.9 | 563 | 1.8 | 3.7 |
| 371 | 50.7 | 60 /L | 507 | 14.6 | 9.6 |
|)/ L |)), (| 2.2 | <u>л</u> ар | 38 3 | 11.1 |
| ررز دیارد | 4,) | 5,2 | 491 | 56.8 | 50.3 |
| 212 | (, 1 (, 1 | 6 5 | 491 | 100.0 | 100.0 |
| | 0,) F 0 | 0,5 ~ ~ 0 | 490 | | 22.2 |
| 311 | 5,8 | 5,8 | 409 | 40,0 | 2 1 |
| 287 | 9,1 | 2,6 | 358 | 4,3 | 2,1 |
| 271 | 4,5 | 2,6 | 328 | 36,1 | 12,6 |
| 263 | 1,9 | 1,0 | 327 | 53,6 | 56,3 |
| 241 | 3,2 | 1,3 | 313 | 29,3 | 11,1 |
| 220 | 3,2 | 2,6 | 312 | 38,1 | 17,0 |
| 207 | 4,5 | 3,2 | 311 | 13,5 | 8,2 |
| 193 | 12,3 | 18,2 | 297 | 30,0 | 14,8 |
| 148 | 12,9 | 13,0 | 283 | 31,2 | 8,9 |
| 135 | 9,1 | 7,1 | 195 | 8,9 | 14,8 |
| 122 | 18,2 | 18,2 | 182 | 7,7 | 14,8 |
| 121 | 99,9 | 99,9 | 181 | 33,4 | 55,6 |
| | | | 180 | 8,9 | 8,9 |
| | | | 163 | 4,0 | 3,7 |
| | | | 152 | 7,0 | 6,7 |
| TABEL 3 | <u>4</u> | | 151 | 18,0 | 5,9 |
| | <u>cis</u> | trans | 149 | 8,5 | 4,3 |
| m/e | % | 9% | 148 | 33,8 | 20,7 |
| 670 | 50.1 | 49.0 | 135 | 23,3 | 11,1 |
| 639 | 8.3 | 11.1 | 122 | 17,0 | 7,4 |
| 638 | 10.0 | 22.2 | 121 | 49,5 | 69,7 |
| | , - | | | · | |

| TABEL 35 | <u>5</u> | TABEL 36 | | TABEL 37(vervolg) | |
|----------|----------|----------|----------|-------------------|-------|
| m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| 700 | 11,4 | 464 | 15,5 | 270 | 16,3 |
| 669 | 4,8 | 345 | 3,4 | 260 | 14,0 |
| 593 | 4,0 | 344 | 21,0 | 203 | 6,7 |
| 581 | 7,4 | 343 | 100,0 | 193 | 8,1 |
| 580 | 31,4 | 315 | 2,1 | 191 | 9,8 |
| 579 | 100,0 | 299 | 2,1 | 173 | 14,5 |
| 552 | 10,3 | 285 | 3,4 | 165 | 10,8 |
| 551 | 32,4 | 283 | 2,1 | 163 | 12,7 |
| 547 | 3,2 | 271 | 4,2 | 161 | 9,6 |
| 533 | 4,7 | 243 | 5,0 | 157 | 13,3 |
| 519 | 5,3 | 237 | 12,2 | 152 | 8,5 |
| 491 | 3,8 | 223 | 9,7 | 150 | 10,6 |
| 415 | 17,6 | 195 | 5,0 | 149 | 29,3 |
| 387 | 5,9 | 194 | 6,3 | 138 | 29,2 |
| 357 | 5,3 | 193 | 47,9 | 133 | 20,4 |
| 341 | 5,9 | 122 | 6,3 | 127 | 38,9 |
| 325 | 9,4 | 121 | 63,0 | 121 | 72,8 |
| 313 | 2,4 | | | 114 | 74,5 |
| 251 | 5,9 | | | .73 | 95,6 |
| 194 | 10,3 | | _ | 72 | 50,3 |
| 193 | 88,2 | TABEL 3 | <u>7</u> | 60 | 97,7 |
| 151 | 8,2 | m/e | <u>%</u> | 59 | 24,6 |
| 135 | 10,1 | 414 | 25,3 | 44 | 100,0 |
| 122 | 6,5 | 386 | 27,0 | 43 | 73,4 |
| 121 | 70,6 | 358 | 12,0 | 42 | 78,6 |
| | | 286 | 6,1 | | |
| | · • | 282 | 13,1 | | |

•

| TABEL 38 | | TABEL 39 | - | TABEL 39(vervolg | |
|----------|-------|----------|-------|---|----------|
| m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| 300 | 100,0 | 384 | 40,6 | 120 | 12,0 |
| 299 | 71,3 | 343 | 15,7 | 119 | 15,5 |
| 284 | 6,2 | 342 | 84,0 | 107 | 22,4 |
| 283 | 11,5 | 341 | 39,2 | | |
| 272 | 16,1 | 314 | 4,8 | <u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , , </u> | |
| 271 | 7,4 | 301 | 7,0 | | |
| 258 | 5,0 | 300 | 40,6 | TABEL 4 | <u>0</u> |
| 230 | 9,3 | 299 | 58,8 | m/ e | . % |
| 208 | 3,7 | 283 | 12,7 | 298 | 100,0 |
| 207 | 37,2 | 272 | 21,0 | 297 | 37,6 |
| 206 | 3,7 | 271 | 16,7 | 281 | 19,8 |
| 194 | 17,4 | 223 | 11,2 | 270 | 9,0 |
| 182 | 6,2 | 208 | 11,5 | 269 | 24,7 |
| 181 | 56,0 | 207 | 100,0 | 267 | 14,4 |
| 180 | 22,0 | 195 | 4,8 | 252 | 13,6 |
| 166 | 8,1 | 194 | 28,0 | 205 | 27,1 |
| 1.53 | 7,1 | 181 | 93,8 | 192 | 13,7 |
| 152 | 22,9 | 180 | 39,2 | 180 | 5,9 |
| 151 | 8,1 | 166 | 8,4 | 151 | 18,4 |
| 147 | 7,8 | 154 | 8,7 | 149 | 12,7 |
| 138 | 11,2 | 153 | 6,0 | 135 | 12,3 |
| 137 | 18,6 | 152 | 13,7 | 118 | 7,2 |
| 136 | 6,2 | 151 | 6,3 | 107 | 23,0 |
| 129 | 6,5 | 147 | 14,7 | 106 | 12,6 |
| 120 | 10,9 | 138 | 9,8 | | |
| 119 | 12,7 | 137 | 22,4 | | |
| 107 | 11,5 | 121 | 14,1 | | |

TABEL 41

TABEL 42

| m/e | % | | <u>R_F 0.50</u> | <u>R</u> F_0.44 |
|------|-------|-----|---------------------------|-----------------|
| 452 | <1 0 | m/e | % | % |
| 300 | 3,5 | 536 | 0,8 | 1,9 |
| 299 | 17,3 | 493 | 1,3 | 4,4 |
| 298 | 82,8 | 451 | 1,7 | 5,7 |
| 297 | 36,8 | 345 | 3,4 | 11,4 |
| 281 | 17,9 | 344 | 22,0 | 6,3 |
| 269 | 24,8 | 343 | .100,0 | 100,0 |
| 267 | 17,5 | 302 | 17,0 | 41,6 |
| 260 | 26,5 | 301 | 80,0 | 99,7 |
| 259 | 100,0 | 260 | 12,0 | 34,7 |
| 251 | 12,0 | 259 | 72,0 | 99,7 |
| 237 | 7,6 | 258 | 11,0 | 35,9 |
| 213 | 10,0 | 243 | 2,5 | 8,8 |
| 205 | 23,0 | 215 | 3,5 | 12,6 |
| 192 | 15,1 | 194 | 4,1 | 13,8 |
| 181 | 11,0 | 181 | 4,1 | 15,1 |
| 155 | 11,5 | 154 | 4,0 | 12,6 |
| 154 | 73,6 | 153 | 38,0 | 93,2 |
| 153 | 96,6 | 152 | 6,5 | 19,5 |
| 137 | 15,4 | 124 | 2,8 | 9,5 |
| 135 | 14,3 | 123 | 4,5 | 12,6 |
| 125 | 59,8 | 107 | 32,0 | 8,8 |
| 1.07 | 80,5 | | | |
| 106 | 24,4 | | | |
| | • | | | |

TABEL 43

TABEL 44

| | cis | trans | m/e | % |
|-------------|-----------------|-------|------------|--------------|
| m/e | % | % | | |
| 288 | تد <i>ا</i> ر ۲ | 50.1 | 550 E14 | |
| 200 | 54,1 | 50,1 | 514 | ب4, <i>2</i> |
| 575 (070 | . 7 , 3 | 0,3 | 473 | 13,5 |
| 358 | 8,9 | 9,8 | 472 | 52,2 |
| 357 | 37,6 | 34,2 | 454 | 8,5 |
| 356 | 11,5 | 10,0 | 430 | 48,6 |
| 345 | 7,6 | 6,3 | 412 | 13,7 |
| 317 | 6,7 | 6,6 | 388 | 57,6 |
| 196 | 28,3 | 24,1 | 370 | 30,6 |
| 195 | 100,0 | 100,0 | 346 | 16,7 |
| 194 | 5,1 | 3,1 | 328 | 45,0 |
| 193 | 2,9 | 3,0 | 287 | 11,2 |
| 190 | 12,6 | 12,1 | 286 | 43,2 |
| 181 | 9,9 | 8,2 | 279 | 13,1 |
| 180 | 23,1 | 20,2 | 237 | 48,6 |
| 179 | 7,3 | 6,1 | 236 | 18,9 |
| 178 | 11,9 | 10,0 | 234 | 32,4 |
| 165 | 16,0 | 16,6 | . 208 | 43,2 |
| 163 | 9,7 | 10,3 | 196 | 10,8 |
| 152 | 19,8 | 20,1 | 195 | 79,2 |
| 151 | 26,7 | 24,1 | 194 | 50,4 |
| 137 | 26,8 | 20,0 | 193 | 30,6 |
| | | | 192 | 90,0 |
| | | | 167 | 16,2 |
| | | | 166 | 81,0 |
| | | | 165 | 25,2 |
| | | | 154 | 20,2 |

| TABEL 44 | (vervolg) | TABEL 4 | 5(vervolg) | TABEL 40 | <u>ó(vervolg)</u> |
|----------|-----------|---------|---------------|----------|-------------------|
| m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| 153 | 88,2 | 138 | 5,5 | 195 | 55,5 |
| 152 | 79,2 | 137 | 19,5 | 166 | 35,5 |
| 151 | 32,4 | 135 | 14,6 | 165 | 22,2 |
| 150 | 99,0 | 121 | 4,9 | 153 | 66,6 |
| 124 | 70,2 | 106 | 36,6 | 149 | 44,4 |
| 123 | 100,0 | | | 129 | 35,5 |
| 122 | 37,8 | | | 125 | 13,1 |
| 121 | 10,1 | | 6 | 123 | 79,9 |
| | · | TABEL 4 | <u>0</u> đ | | |
| | | m/e | <u> %о</u> | | |
| | × | 514 | 2,7 | | 7 |
| m/e | 2 | 473 | 10,2 | TABEL 4 | (|
| | | 472 | 37,7 | m/e | % |
| 374 | 79,3 | 431 | 18,9 | 406 | <1,0 |
| 343 | 6,1 | 430 | 88,8 | 375 | 3,8 |
| 315 | 4,9 | 413 | 10,2 | 374 | 16,3 |
| 287 | 3,7 | 412 | 33,3 | 359 | 3,9 |
| 225 | 9,1 | 388 | 14,4 | 344 | 4,0 |
| 224 | 57,3 | 371 | 26,6 | 334 | 16,3 |
| 223 | 98,8 | 370 | 95,5 | 315 | 3,3 |
| 195 | 11,6 | 329 | 20,0 | 255 | 18,2 |
| 194 | 1,2 | 328 | 100,0 | 226 | 22,1 |
| 181 | 20,7 | 287 | 12,2 | 225 | 100,0 |
| 180 | 30,5 | 286 | 36,6 | 224 | 13,0 |
| 163 | 9,2 | 285 | 12,9 | 223 | 56 ,6 |
| 153 | 6,1 | 279 | 8,9 | 210 | 15,6 |
| 152 | 48,8 | 266 | 18,9 | 209 | 7,8 |
| 151 | 100,0 | 237 | 59,9 | 195 | 14,3 |
| , | | I | | · · | |

| TABEL 4 | 7(vervolg) | | TABEL 4 | 8(vervolg) | |
|------------------|------------|-------|----------------------------|------------|----------|
| m/e | % | | | + | <u> </u> |
| 182 | 11,7 | | m/e | % | % |
| 181 | 70,9 | | 166 | 3,8 | 3,5 |
| 180 | 22,1 | | 165 | 19,1 | 18,2 |
| 167 | 13,0 | | 152 | 18,0 | 16,8 |
| 166 | 22,3 | | 151 | 29,3 | 23,2 |
| 164 | 27,3 | | 137 | 17,6 | 15,7 |
| 163 ⁻ | 17,6 | | 121 | 4,0 | 3,6 |
| 152 | 16,6 | | | | |
| 151 | 74,7 | | | | |
| 150 | 9,1 | | | 0 | |
| 138 | 4,6 | | $\frac{\text{TABEL 4}}{4}$ | <u>9</u> | |
| 137 | 13,0 | | m/e | % | |
| 135 | 9,3 | | 272 | 100,0 | |
| 125 | 9,7 | | 166 | 2,4 | |
| | | | 165 | 5,1 | |
| · | : | | 152 | 6,0 | |
| TAREL 4 | 8 | | 151 | 16,2 | |
| | <u> </u> | · _ · | 149 | 14,6 | |
| m/e | 1 | 4 | 137 | 2,8 | |
| | /• | | 136 | 16,9 | |
| 348 | 1,6 | 1,8 | 135 | 14,8 | • |
| 346 | 52,8 | 46,6 | 123 | 5,5 | |
| 181 | 19`,8 | 26,7 | 122 | 83,7 | |
| 180 | 49,8 | 49,0 | 121 | 100,0 | |
| 179 | 4,4 | 3,5 | 107 | 7,7 | |
| 168 | 21,8 | 21,7 | | | |

.

.

ļ

| | | | | • | |
|----------|-------|-----------|----------|------------|----------|
| TABEL 50 | | TABEL 51(| vervolg) | TABEL 52(1 | vervolg) |
| m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| 372 | 100,0 | 278 | 28,7 | 236 | 55,2 |
| 371 | 94,7 | 265 | 10,3 | 235 | 54,5 |
| 358 | 15,4 | 264 | 21,9 | 195 | 29,5 |
| 357 | 66,9 | 236 | 19,2 | 181 | 18,1 |
| 356 | 5,7 | 235 | 19,1 | 180 | 30,7 |
| 353 | 27,8 | 146 | 16,4 | 166 | 35,0 |
| 343 | 12,2 | 118 | 13,4 | 151 | 43,4 |
| 341 | 19,0 | 95 | 10,1 | 150 | 32,0 |
| 329 | 10,6 | | | 118 | 48,4 |
| 325 | 10,8 | | | | |
| 311 | 12,5 | · · · | | | |
| 181 | 7,4 | TABEL 52 | , | | |
| 172 | 20,0 | m/e | % | TABEL 53 | |
| 165 | 13,2 | 412 | 3,6 | m/e | % |
| 149 | 15,8 | 327 | 21,4 | 316 | 15,0 |
| 137 | 5,8 | 326 | 52,2 | 276 | 32,2 |
| | | 325 | 96,8 | 261 | 20,1 |
| | | 312 | 20,6 | 220 | 27,5 |
| | | 311 | 52,7 | 218 | 35,1 |
| TABEL 51 | A | 310 | 100,0 | 204 | 17,8 |
| m/ e | % | 294 | 59,6 | 203 | 47,5 |
| 502 | 2,8 | 292 | 37,5 | 196 | 42,5 |
| 326 | 18,7 | 279 | 40,9 | 1.80 | 15,2 |
| 325 | 85,2 | 277 | 59,8 | 178 | 47,5 |
| 311 | 19,9 | 265 | 47,9 | 177 | 25,1 |
| 310 | 100,0 | 264 | 58,7 | 176 | 90,3 |
| 294 | 24,2 | 250 | 42,3 | 175 | 50,0 |
| | | | | | |

•

| TABEL | 53(vervolg) | TABEL 51 | +(vervolg) | TABEL 55 | (vervolg) |
|-----------|-------------|----------|------------|----------|---------------|
| m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| 165 | 45,1 | 279 | 10,4 | 180 | 25,0 |
| 163 | 87,5 | 265 | 5,6 | 165 | 45,0 |
| 162 | 22,5 | 264 | 5,6 | 151 | 46,5 |
| 161 | 100,0 | 251 | 8,1 | 140 | 23,8 |
| 150 | 20,6 | 250 | 8,1 | 139 | 46,8 |
| 149 | 45,3 | 149 | 3,2 | | |
| 135 | 40,1 | | | | |
| 133 | 37,5 | | | | · |
| 122 | 45,1 | | | TABEL 50 | <u>)</u> d |
| 121 | 47,2 | TABEL 5 | <u>)</u> | m/e | |
| | | m/e | % | 340 | 95,4 |
| | - <u></u> | 370 | 34,1 | 326 | 33,4 |
| TADD | 5 Ju | 355 | 25,1 | 325 | 100,0 |
| TABEL m/o | <u></u> | 341 | 53,5 | 323 | 10,4 |
| | <u>م</u> | 340 | 90,0 | 322 | 12,1 |
| 414 | 5,6 | 325 | 100,0 | 309 | 41,2 |
| · 370 | 21,9 | 323 | 44,9 | 307 | 32,2 |
| 355 | 9,2 | 322 | 41,9 | 294 | 14,9 |
| 341 | 23,0 | 310 | 43,6 | 293 | 37,8 |
| 340 | 100,0 | 308 | 56,8 | 279 | 20,2 |
| 326 | 17,3 | 307 | 54,4 | 265 | 13,0 |
| 325 | 88,6 | 292 | 55,9 | 264 | 13,8 |
| 323 | 8,1 | 279 | 47,9 | 251 | 15,6 |
| 310 | 5,6 | 265 | 46,9 | 250 | 12,5 |
| 309 | 29,9 | 264 | 46,6 | 236 | 11,0 |
| 307 | 12,7 | 250 | 46,0 | 235 | 10,6 |
| 294 | 4,6 | 235 | 36,4 | 165 | 10,2 |
| 293 | 10,4 | 2 07 | 25,3 | 154 | 14,5 |
| 1 | | I | | н · | |

| TABEL | 561 | (vervol _e | s) |
|-------|-----|----------------------|----|
|-------|-----|----------------------|----|

| m/e | % | |
|-----|------|--|
| 152 | 16,3 | |
| 151 | 11,7 | |
| 139 | 11,1 | |
| | | |
| | | |







<u>Skema 3</u> : Fragmentasie van (+)-7-broom-2,4,4',6-tetra-<u>0</u>-metiel=



2 5 6 (8, 2)

<u>Skema 5</u> : Fragmentasie van (⁺)-4,4['],6-tri-<u>O</u>-metielmaesopsin



Skema 6 : Fragmentasie van (+)-4',6-di-0-metielmaesopsin



181 (100)

•



<u>Skema 7</u> : Fragmentasie van (⁺)-2-<u>0</u>-asetiel-4,4['],6-tri-<u>0</u>-metiel=



<u>Skema 8</u> : Fragmentasie van (⁺)-2,4-di-<u>O</u>-asetiel-4['],6-di-<u>O</u>-

.



<u>Skema 9</u> : Fragmentasie van (⁺)-2-(4-metoksibensiel)-4,6-di= metoksibenso[b]furan-3(2H)-oon

180 (1,5)

Skema 10 : Fragmentasie van (+)-3-hidroksi-2-(4-metoksiben=



siel)-2,4,6-trimetoksidihidrobenso[b] furaan



Skema 11 : Fragmentasie van (+)-3-asetoksi-2-(4-metoksiben=

193 (88,2)





Skema 13 : Fragmentasie van $\alpha, 2', 4, 4', 6'$ -pentametoksi-<u>cis</u>- en

<u>Skema 14</u> : Fragmentasie van α , 2', 4, 4', 6'-pentasetoksi-<u>trans</u>-





ametoksi


Skema 17 : Fragmentasie van 3,4',5,7-tetra-0-metiel-2,3-cisen -trans-aromadendrin





,5,7-tri-<u>O</u>-metiel-2,3-<u>trans</u>-



Skema 20 : Fragmentasie van (⁺)-2-asetoksi-2-(4-metoksibenso= iel)-4,6-dimetoksibenso[b] furan-3(2H)-oon



<u>Skema 21</u> : Fragmentasie van 2'-hidroksi-4,4',6'-trimetoksi-

trans-chalkoon





Skema 22 : Fragmentasie van 4,4',6-tri-O-metiel-trans-auroon

M¢O -H. MeO 107(22,5) 204(31,7) splyting MeC 0 мeO ö -Me 297 (29,1) MeO. ➡ 311(98,7) 284(11,4) - CO мео о M⁺: m/e 312(100%) splyting RDA -CO MeO c =0 MeÖ 180(15,2) 132(60,1) СO MeO MeO С =0 MeO MeO 283(50,6) 152(21,5)

Skema 23 : Fragmentasie van 4',5,7-tri-O-metielgenistien

<u>Skema 24</u> : Fragmentasie van 4',5,7-tri-<u>O</u>-metielnaringenin









Skema 27 •• Fragmentasie van (±)-okta-0-metiel-1,3-difenielpropiofenoon verkry





Skema 29:: Fragmentasie van (-)-II-3-asetoksihepta-<u>0</u>-meticlzeyherin







•

Skema 32 : Fragmentasie van (+)-II-3-asetoksihepta-0-metielberchenin -







Skema Fragmentasi van (\pm) -hepta-<u>O</u>-metiellaktoon τσ





Sk ema 36 F. agmentasie van ([±])-okta-0-metielbibensokumaranonielmetaan





Skema 38 •• Fragmentasie

δ

-dimetoksi-



137(18,6)



.

· · · · · · · · ·

Skema 41 : Fragmentasie van die diastereo-isomeriese mengsel

2-[a-(4-hidroksi-2,6-dimetoksifeniel)-4-hidroksibensiel]-

4,6-dimetoksibenso[b] furan-3(2H)-con



Skema 42 : Fragmentasie van die enantiomere paar 2-[α-(4-ase= toksi-2,6-dimetoksifeniel)-4-asetoksibensiel]-4,6dimetoksibenso[b] furan-3(2H)-oon



258(11,0; 35,9)







с н₃0

165(5,5)

Skema 46 : Fragmentasie van (+)-2,3',4,4',6-penta-O-asetiel=





47 •• Fragmentasie van 1-(2-hidroksi-4,6-dimetoksi)-2,2-dimetoksi-

Skema 4



<u>Skema 49</u> : Fragmentasie van 3,4',5-tri-<u>O</u>-metieldihidrostilbeen



Skema 50 : Fragmentasie van 3,3',4,5,7-penta-0-metielkwersitien



BIBLIOGRAFIE

- Th.N. van Esenbeck, <u>Repertorium für die Pharmacie</u>, 1830, <u>30</u>, 169; <u>ibid</u>, 1832, <u>43</u>, 377; <u>Annalen</u>, 1832, <u>1</u>, 243.
- F.F. Runge, <u>Neueste phytochemische Entdeckungen zur Be=</u> gründung einer Wissenschaftl. <u>Phytochemie</u>, p. 245.2, Lieferungen, Berlin (1821).
- K. Freudenberg, <u>Sci. Proc. Royal Dublin Soc.</u>, 1956, 27, 153.
- 4. F.E. King, J.W. Clark-Lewis & W.F. Forbes, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1955, 2948.
- 5. J.B. Whalley, "<u>The Stereochemistry of the Chromans and</u> <u>Related Compounds</u>", Simposium on Vegetable Tannins, Cam= bridge, April 1956, Society of Leather Trade's Chemists, Croydon, 1956, 151.
- E. Hardegger, H.Gempeler & A. Zust, <u>Helv. Chim. Acta</u>, 1957,
 <u>40</u>, 1819; A. Zust, F. Lohse & E. Hardegger, <u>ibid</u>, 1960,
 43, 1274.
- 7. W. Mayer & G. Bauni, <u>Annalen</u>, 1958, <u>611</u>, 264.
- J.W. Clark-Lewis, L.M. Jackman & T.M. Spotswood, <u>Austral.</u>
 <u>J. Chem.</u>, 1964, <u>17</u>, 632.
- 9. F.E. King & T.J. King, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1951, 569.
- 10. D.G. Roux & E. Paulus, <u>Biochem.</u> J., 1962, <u>82</u>, 324.
- 11. A.G. Perkin & J.J. Hummel, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1904, <u>85</u>, 1459.
- 12. St. von Konstanecki & J. Tambor, <u>Ber.</u>, 1904, <u>37</u>, 792.
- 13. G. Linstedt, <u>Acta Chem. Scand.</u>, 1950, <u>4</u>, 772.
- 14. F. Weygand & H.G. Henning, <u>Ber.</u>, 1927, <u>60</u>, 2428.
- St. von Konstanecki, V. Lampe & J. Tambor, <u>Ber.</u>, 1904, <u>37</u>, 786.
- F.Z. Saiyad, D.R. Nadkarni & T.S. Wheeler, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1937, 1737.
- J. Algar & J.P. Flynn, <u>Proc. Roy. Irish Acad.</u>, 1934,
 42B, 1.
- 18. T. Oyamada, <u>J. Chem. Soc. Japan</u>, 1934, 55, 1256.
- 19. M. Murakami & T. Irie, <u>Proc. Imp. Acad.</u>, (Tokyo), 1935, <u>11</u>, 229.
- 20. T.A. Geissman & D.K. Fukushima, <u>J. Am. Chem. Soc.</u>, 1948, <u>70</u>, 1686.
- K.J. Balakrishna, T.R. Seshadri & G. Viswandth, Proc. Indian Acad. Sci., 1949, <u>30A</u>, 120.
- 22. A. Pelter, J. Bradshaw & R.F. Warren, <u>Phytochemistry</u>, 1971, 10, 835.
- K. Kurosawa & J. Higuchi, <u>Bull. Chem. Soc. Japan</u>, 1972,
 45, 1132.
- 24. L. Farkas, A. Gottsegen & M. Nogrädi, <u>J. C. S. Perkin I</u>, 1974, 305.
- 25. W.P. Cullen, D.M.X. Donelly, A.K. Keenen, T.P. Lavin, D.P. Melody & E.M. Philbin, <u>J. Chem. Soc.</u> (c), 1971. 2848.
- 26. J.P. van der Merwe, D. Ferreira, E.V. Brandt & D.G. Roux, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 521.
- 27. D. Ferreira, J.P. van der Merwe & D.G. Roux, <u>J. C. S.</u> <u>Perkin</u> <u>I</u>, 1974, 1492.
- 28. E. Malan & D.G. Roux, Phytochemistry, 1974, 13, 1575.
- 29. J. Gripenberg, <u>Acta Chem. Scand.</u>, 1953, <u>7</u>, 1323.
- 30. T. Tominaga, J. Pharm. Soc. Japan, 1960, 80, 1202.
- 31. T. Tominaga, J. Pharm. Soc. Japan, 1962, 82, 780.
- 32. J.W. Clark-Lewis, R.W. Jemison & V. Nair, <u>Austral.</u> J. Chem. 1968, 21, 3015.
- 33. F. du R. Volsteedt, G.H.J. Rall & D.G. Roux, <u>Tetrahedron</u> Letters, 1973, 1001.

- 34. D.G. Roux, E.A. Maihs & E. Paulus, <u>J. Chromatog.</u>, 1961, <u>5</u>, 9.
- 35. T.G. Fourie, D. Ferreira & D.G. Roux, <u>J. C. S. Chem. Comm.</u>, 1974, 760.
- 36. D. Ferreira, "<u>Stereochemie van die eerste tetraflavonoïed,</u> <u>en van biflavonoïedkarboksielsure. Onmiddelike biogene=</u> <u>tiese voorlopers van peltoginane</u>", D.Sc. Proefskrif, U.O.V.S., 1973.
- 37. H.G.C. King, T. White & R.B. Hughes, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1961, 3234.
- 38. M.J. Chopin & M.L. Bouillant, <u>C. R. Acad. Sci. Paris</u>, 1962, <u>254</u>, 3699.
- 39. A.J. Birch, E. Ritchie & R.N. Speake, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1960, 3593.
- 40. N.F. Janes, F.E. King & J.W.W. Morgan, <u>Chem.</u> and <u>Ind.</u>, 1961, 346.
- 41. T.G. Fourie, I.C. du Preez & D.G. Roux, <u>Phytochemistry</u>, 1972, <u>11</u>, 1763.
- 42. J. Read & H.G. Smith, <u>J. Proc. Roy. Soc.</u>, New South Wales, 1922, <u>56</u>, 253.
- 43. Y. Kimura, <u>J. Pharm. Soc. Japan</u>, 1937, <u>57</u>, 160.
- 44. Y. Kimura, <u>J. Pharm. Soc. Japan</u>, 1938, <u>58</u>, 415.
- 45. M. Kotake & T. Kubota, <u>Annalen</u>, 1940, <u>544</u>, 253.
- 46. F.M. Dean, "<u>Naturally occurring Oxygen Ring Compounds</u>", Butterworths, London, <u>1963</u>, 162.
- 47. K. von Auwers & K. Müller, <u>Ber.</u>, 1908, <u>41</u>, 4233.
- 48. A. Felix & P. Friedlander, Monatsh. Chem., 1910, <u>31</u>, 55.
- 49. K. von Auwers & P. Pohl, <u>Annalen</u>, 1914, <u>405</u>, 243.
- 50. T.A. Geissman & C.D. Heaton, <u>J. Amer. Chem. Soc.</u>, 1943, 65, 677.
- 51. T.A. Geissman & C.D. Heaton, <u>J. Amer. Chem. Soc.</u>, 1944, 66, 486.

- 52. T.A. Geissman & W. Mojé, <u>J. Amer. Chem.</u> <u>Soc.</u>, 1951, <u>73</u>, 5765.
- 53. T.A. Geissman & D.K. Fukushima, <u>J. Amer. Chem. Soc.</u>, 1948, <u>70</u>, 1686.
- 54. L. Reichel & J. Steudel, <u>Annalen</u>, 1941, <u>553</u>, 83.
- 55. G.A.L. Mehlqrust & T.A. Geissman, <u>Ann. Missouri. Bot.</u> <u>Gardens</u>, 1947, <u>36</u>, 39.
- 56. G. Bargalini & A. Olivero, <u>Ber.</u>, 1942, <u>75B</u>, 2083.
- 57. F.M. Dean & V.Podimuang, <u>J. Chem.</u> <u>Soc.</u>, 1965, 3978.
- 58. T.R. Gormley & W.I. O'Sullivan, <u>Tetrahedron</u>, 1973, <u>29</u>, 369.
- 59. B. Cummins, D.M.X. Donelly, J.F. Eades, H. Fletcher, F.O. Cinnéide, E.M. Philbin, J. Swirski, T.S. Wheeler & R.K. Wilson, Tetrahedron, 1963, <u>19</u>, 499.
- M. Shimokoriyama & T.A. Geissman, <u>J. Org. Chem.</u>, 1960,
 <u>25</u>, 1956.
- 61. J.B. Harborne & T.A. Geissman, ongepubliseerde waarnemings.

62. E. Wong, Phytochemistry, 1966, 5, 463.

- 63. R. La Monica & G.B. Marini-Bettelo, <u>Ann. Chim. Rome</u>, 1952, <u>42</u>, 496.
- 64. A. Ballio & G.B. Marini-Bettelo, <u>Gazz. Chim. Ital.</u>, 1955, <u>85</u>, 1319.
- 65. M. Jay, B. Voirin, J.F. Bonivin & J.F. Connet, <u>Phytochemis=</u> try, 1974, <u>13</u>, 1565.
- 66. G. Linstedt, <u>Acta Chem.</u> <u>Scand.</u>, 1950, <u>4</u>, 1246.
- 67. R.M. Fletcher, L.R.M. Nhamo & I.T. Gumiro, <u>J. C. S.</u> Perkin <u>I</u>, 1972, 206.
- 68. R.M. Fletcher & L.R.M. Nhamo, <u>J. C. S. Perkin I</u>, 1972, 2941.
- 69. E.S. Stern & C.J. Timmons, "<u>Electronic Absorption Spec=</u> <u>troscopy in Organic Chemistry</u>", Arnold, London, 3rd Edition, 1970, Ch. 6.

- 70. B. Jackson, H.D. Locksley, F. Scheinmann & W.A. Wolsten= holme, <u>J. Chem. Soc.</u>, <u>C</u>, 1971, 3791.
- M. Furukawa, <u>Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo</u>, 1932, 19, 27.
- 72. M. Furukawa, <u>Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo</u>, 1933, <u>21</u>, 278.
- 73. J. Nakazawa, <u>J. Pharm. Soc.</u> Japan, 1941, <u>61</u>, 174.
- 74. J. Nakazawa, <u>J. Pharm. Soc. Japan</u>, <u>1941</u>, 61, 228.
- 75. W. Baker, A.C.M. Finch, W.D. Ollis & K.W. Robinson, Proc. Chem. Soc., 1959, 91.
- 76. G. Di Modica, P.F. Rossi & A.M. Rivero, <u>Atti. acad. naz.</u> <u>Lincei</u>, 1959, <u>27</u>, 127.
- 77. L. Hörnhammer, H. Wagner & H. Reinhardt, <u>Naturwissen=</u> <u>schaften</u>, 1965, <u>52</u>, 161.
- 78. F.C. Chen, Y.M. Lin & C.M. Liang, <u>Phytochemistry</u>, 1974, 13, 276.
- 79. J. Shinoda, <u>J. Pharm.</u> <u>Soc.</u> <u>Japan</u>, 1928, <u>48</u>, 214.
- 80. K. Venkataraman in "<u>The Chemistry of Flavonoid Compounds</u>", (Ed. T.A. Geissman), Pergamon Press, London, 1962, p.72-74.
- 81. L.H. Briggs & R.H. Locker, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1949, 2157.
- 82. L. Jurd & R.M. Horowitz, <u>J. Org. Chem.</u>, 1957, <u>22</u>, 1618.
- B3. L. Jurd in "<u>The Chemistry of Flavonoid Compounds</u>" (Ed. T.A. Geissman), Pergamon Press, London, 1962.
- 84. T.J. Marby, K.R. Markham & M.B. Thomas, "<u>The Systematic</u> <u>Identification of Flavonoid Compounds</u>", Springer, New York, 1970.
- 85. N. Kawano, <u>Chem.</u> and <u>Ind.</u>, (London), 1959, 368.
- 86. N. Kawano, Chem. and Ind., (London), 1959, 852.
- 87. W. Baker, A.C.M. Finch, W.D. Ollis & K.W. Robinson, <u>J.</u> Chem. <u>Soc.</u>, 1963, 1477.

- T. Kariyone & T. Sawana, <u>J. Pharm. Soc. Japan</u>, 1958, <u>78</u>, 1010.
- T. Kariyone & T. Sawana, <u>J. Pharm. Soc. Japan</u>, 1958, <u>78</u>, 1016.
- 90. N. Kawano, Chem. and Pharm. Bull. Japan, 1961, <u>9</u>, 358.
- 91. J. Nakazawa, Chem. and Pharm. Bull. Japan, 1959, 7, 748.
- 92. N. Kawano & M. Yamada, <u>J. Amer. Chem. Soc.</u>, 1960, <u>82</u>, 1505.
- 93. N. Kawano & M. Yamada, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 80, 1577.
- 94. T. Kariyone, N. Kawano & H. Muira, <u>Yakugaku Zasshi</u>, 1959, 79, 1182.
- 95. N. Kawano, Chem. Pharm. Bull. Tokyo, 1959, 7, 821.
- 96. H. Miura, T. Kihara & N. Kawano, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1968, 2339.
- 97. R. Madhav, Tetrahedron Letters, 1969, 2017.
- 98. S. Beckmann, H. Geiger & W. de G. Pfleiderer, <u>Phytochemis=</u> <u>try</u>, 1971, <u>10</u>, 2465.
- 99. J.B. Harborne & E. Hall, Phytochemistry, 1964, 3, 428.
- 100. A. Hodges, <u>Austral. J. Chem.</u>, 1965, <u>18</u>, 1491.
- 101. T.J. Mabry, J. Kaganand & H. Rösler, <u>Phytochemistry</u>, 1965, <u>4</u>, 177.
- 102. R.T. Arnold & C.J. Collins, <u>J. Amer. Chem. Soc.</u>, 1939, <u>61</u>, 1407.
- 103. T. Kariyone & T. Sawada, <u>Yakugaku</u> <u>Zasshi</u>, 1958, <u>78</u>, 1020, (C.A. 1959, 53, 3203).
- 104. Y. Fukui & N. Kawano, <u>J. Amer. Chem. Soc.</u>, 1959, <u>81</u>, 6331.
 105. K. Nakazawa, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1967, 5223.
- 106. M.G. Stout, H. Reich & M.N. Huffman, <u>J. Pharm. Sci.</u>, 1964, 53, 192.
- 107. F. Wessely & G.H. Moser, <u>Monatsh. Chem.</u>, 1930, <u>56</u>, 97.
 108. H. Miura, N. Kawano & A.C. Waiss, <u>Chem. Pharm. Bull.</u>

(Tokyo), 1966, <u>14</u>, 1404.

- 109. H. Miura & N. Kawano, <u>Chem. Pharm. Bull.</u>, 1967, <u>15</u>, 232. 110. H. Miura, Yakugaku Zasshi, 1967, <u>87</u>, 871.
- 111. N. Kawano, H. Miura & E. Matsuishi, <u>Chem. Pharm. Bull.</u>, 1966, <u>14</u>, 299.
- 112. N. Kawano, H. Miura & E. Matsuishi, <u>Chem. Pharm.</u> <u>Bull.</u>, 1967, <u>15</u>, 711.
- 113. M. Okigawa, N. Kawano, M. Agil & W. Rahman, <u>Tetrahedron</u> Letters, 1973, 2003.
- 114. M. Okigawa, N. Kawano & M.M. Dhar, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1972, 4125.
- 115. A.F. Cockerill & D.M. Rackman, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1970, 5149.
- 116. W. Baker, J. Chem. Soc., 1933, 1381.
- 117. H.S. Mahal & K. Venkataraman, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1934, 1767.
- 118. V.V.S. Murti, P.V. Raman & T.R. Seshadri, <u>Tetrahedron Let</u>= ters, 1964, 2995.
- 119. V.V.S. Murti, P.V. Raman & T.R. Seshadri, <u>Tetrahedron</u>, 1967, <u>23</u>, 391.
- 120. K. Nakazawa, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 1962, <u>10</u>, 1032.
- 121. T.J. Batterham & R.J. Highet, <u>Austral. J. Chem.</u>, 1964, <u>17</u>, 428.
- 122. S. Moriyama, M. Okigawa & N. Kawano, <u>J. C. S. Perkin I</u>, 1974, 2132.
- 123. N.U. Khan, M. Ilyas, W. Rahman, T. Mashima, M. Okigawa & N. Kawano, <u>Tetrahedron</u>, 1972, 28, 5689.
- 124. T. Mashima, M. Okigawa, N. Kawano, N.U. Khan, M. Ilyas &
 W. Rahman, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1970, 2937.
- M. Ilyas, J.N. Usmani, S.P. Bhatnagar, M. Ilyas, W. Rahman
 & A. Pelter, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1968, 5515.

- 126. S. Natarajan, V.V.S. Murti & T.R. Seshadri, <u>Ind. J. Chem.</u>, 1970, 8, 113.
- 127. K.J. van der Merwe, P.S. Steyn & S.H. Eggers, <u>Tetrahedron</u> Letters, 1964, 3923.
- 128. W. Rahman & S.P. Bhatnagar, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1968, 675.
- 129. H.L. Hergert & E.F. Kurth, <u>J. Amer. Chem. Soc.</u>, 1953, <u>75</u>, 1622.
- 130. B.L. Shaw & T.H. Simpson, J. Chem. Soc., 1955, 655.
- 131. H.M. Fales & K.S. Warren, <u>J. Org. Chem.</u>, 1967, <u>32</u>, 501.
- 132. R.G. Wilson, J.H. Bowie & D.H. Williams, <u>Tetrahedron</u>, 1968, <u>24</u>, 1407.
- 133. J. Massicot, J.P. Marthe & S. Heitz, <u>Bull. Soc. chim. Fr.</u>, 1963, 1962.
- 134. J. Massicot, J.P. Marthe & S. Heitz, <u>Bull. Soc. chim. Fr.</u>, 1964, 2712.
- 135. Y.M. Lin & F.C. Chen, Phytochemistry, 1974, 13, 657.
- 136. A. Pelter, R. Warren, J.N. Usmani, R.H. Rizvi, M. Ilyas &W. Rahman, Experientia, 1969, 25, 351.
- 137. A. Pelter, Ongepubliseerde waarnemings.
- 138. N.U. Khan, M. Ilyas, W. Rahman, M. Okigawa & N. Kawano, Tetrahedron Letters, 1970, 2941.
- 139. Y.M. Lin & F.C. Chen, Phytochemistry, 1974, 13, 1617.
- 140. A.K. Varshney, W. Rahman, M. Okigawa & N. Kawano, <u>Experien=</u> tia, 1973, <u>29</u>, 784.
- 141. F.C. Chen, Y.M. Lin & J.C. Wu, <u>Phytochemistry</u>, 1974, <u>13</u>, 1571.
- 142. A. Pelter, R. Warren, K.K. Chexal, B.K. Handa & W. Rahman, <u>Tetrahedron</u>, 1971, <u>27</u>, 1625.
- 143. R.N. Goel, V.B. Mahesh & T.R. Seshadi, <u>Proc. Ind. Acad. Sci.</u>, 1958, <u>47A</u>, 184.

- 144. A. Pelter, R. Warren, J.N. Usmani, M. Ilyas & W. Rahman, <u>Tetrahedron</u> <u>Letters</u>, 1969, 4259.
- 145. Y.M. Lin & F.C. Chen, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1973, 4747.
- 146. Y.M. Lin <u>et al.</u>, Represented to the 40th Anniversary Meeting of the Chinese Chemical Society (Taipei), <u>Abstracts</u>, p. 57, Oct., 1972.
- 147. G. Herbin, B. Jackson, H.D. Locksley, F. Scheinmann & W.A. Wolstenholme, <u>Phytochemistry</u>, 1970, <u>9</u>, 221.
- 148. B.S. Joshi, V.N. Kamat & N. Viswanathan, <u>Phytochemistry</u>, 1970, 9, 881.
- 149. B. Jackson, H.D. Locksley, F. Scheinmann & W.A. Wolsten= holme, Unpublished results.
- 150. J.W. Clark-Lewis, <u>Austral J. Chem.</u>, 1968, <u>21</u>, 2059.
- 151. B. Jackson, H.D. Locksley, F. Scheinman & W.A. Wolstenholme, Tetrahedron Letters, 1967, <u>9</u>, 787.
- 152. Idem, ibid, 1967, <u>32</u>, 3049.
- 153. B. Jackson, H.D. Locksley & F. Scheinman, <u>Chem.</u> <u>Comm.</u>, 1968, 1125.
- 154. Idem, <u>ibid</u>, 1968, 1360.
- 155. T.R. Seshadri in "<u>The Chemistry of Flavonoid Compounds</u>" (Ed. T.A. Geissman), Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 160.
- 156. M. Konoshima, Y. Ikeshiro, S. Miyahara & K.Y. Yen, <u>Tetra=</u> <u>hedron Letters</u>, 1970, 4203.
- 157. C.G. Karanjgaorkar, P.V. Radhakrishan & K. Venkataraman, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1967, 3195.
- 158. W. Baker and W.D. Ollis, "<u>Recent Developments in the</u> <u>Chemistry of Natural Phenolic Compounds</u>", (Ed. W.D. Ollis), Pergamon Press, (London), 1961, Chapter IX.
- 159. C.J. Barnes & J.L. Occolowitz, <u>Austral. J. Chem.</u>, 1964, <u>17</u>, 975.

160. M. Konoshima & Y. Ikeshiro, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1970, 1717.
161. I.O. Sutherland, University of Sheffield, Unpublished work.

162. M. Konoshima & Y. Ikeshiro, Tetrahedron Letters, 1969, 121.

- 163. A part from K.K. Chexal, Ph.D. thesis, Aligarh Muslim University, Aligarh, (1970).
- 164. T.R. Seshadri in "<u>The Chemistry of Flavonoid Compounds</u>" (Ed. T.A. Geissman), Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 9.
- 165. K. Venkataraman in "<u>The Chemistry of Flavonoid Compounds</u>" (Ed. T.A. Geissman), Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 78.
- 166. A. Pelter, <u>Tetrahedron</u> <u>Letters</u>, 1967, 1716.
- 167. A. Pelter, <u>Tetrahedron</u> <u>Letters</u>, 1968, 897.
- 168. H. Grisebach, <u>Tetrahedron</u> Letters, 1967, 4095.
- 169. A.L. Patschke, W. Barz & H. Grisebach, Z. Naturforsch., 1966, <u>21B</u>, 201.
- 170. W. Barz & H. Grisebach, Z. Naturforsch., 1960, <u>15 B</u>, 284.
- 171. F.C. Chen, Y.M. Lin & J.C. Hung, <u>Phytochemistry</u>, 1975, <u>14</u>, 818.
- 172. N.F. Janes, F.E. King & J.W. Morgan, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1963, 1356.
- 173. G.B. Guise, E. Ritchie & W.C. Taylor, <u>Austral. J. Chem.</u>, 1962, 314.
- 174. R.T. Morrison & R.N. Boyd, "<u>Organic Chemistry</u>", Allyn and Bacon, Ltd., Boston, 1970, p. 421.
- 175. L.G. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co., Ltd., London, 1954, p. 128.
- 176. D.M.X. Donelly, T.P. Lavin, D.P. Melody & E.M. Philbin, <u>Chem.</u> <u>Comm.</u>, 1965, 460.
- 177. F. du R. Volsteedt & D.G. Roux, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1971, 1647.
- 178. T.G. Fourie, "<u>Omskakelingsreaksies van die analoë van (-)-</u>

melacacidien uit Acacia nigrescens.", M.Sc. Proefskrif, U.O.V.S., 1971.

- 179. D.G. Roux & E. Paulus, Biochem. J., 1960, 77, 315.
- 180. L.F. Fieser & M. Fieser, "<u>Reagents for Organic Synthesis</u>", John Willy & Sons Inc., New York, 1967, p. 967.
- 181. T. Tominaga, <u>J. Pharm.</u> <u>Soc.</u> <u>Japan</u>, 1954, <u>73</u>, 1175.
- 182. T. Tominaga, J. Pharm. Soc. Japan, 1953, 73, 1179.
- 183. A.J. Birch, <u>Quart.</u> <u>Rev.</u> (London), <u>4</u>, 69, 1950.
- 184. A.I. Vogel, "<u>A Textbook of Practical Organic Chemistry</u>", Longmans, London, 1967, p. 877.
- 185. Dictionary of Organic Compounds, Vierde uitgawe, 1965.
- 186. A.I. Vogel, "<u>A Textbook of Practical Organic Chemistry</u>", Longmans, London, 1967, 727.
- 187. J. Herzig & Br. Hoffman, <u>Ber.</u>, 1909, <u>42</u>, 155.
- 188. D. Ferreira, E.V. Brandt, F. du R. Volsteedt & D.G. Roux, J. C. S. Perkin I, 1975, 1437.
- 189. J. March, "<u>Advanced Organic Chemistry Reactions, Mecha</u>= <u>nisms and Structure</u>", Mcgraw-Hill, New York, 1968, p. 568.
- 190. S.E. Drewes & D.G. Roux, Biochem. J., 1964, 90, 343.
- 191. O.P. Goel, N. Narasimhachari & T.R. Seshadri, <u>Proc.</u> <u>Indian</u> <u>Acad. Sci.</u>, 1954, <u>39A</u>, 254.
- 192. G.J. Fonken in "<u>Organic Photochemistry</u>" (Ed. O.L. Chapman), E. Arnold, London, 1967, p. 203.
- 193. N. Saito, K. Ueno & Y. Sasada, <u>Bull. Chem. Soc. Japan</u>, 1972, <u>45</u>, 2274.
- 194. D.G. Roux & E. Paulus, <u>Biochem.</u> J., 1961, <u>80</u>, 62.
- 195. R.L. Huang, S.H. Goh & S.H. Ong, <u>The Chemistry of Free</u> Radicals, Ed. E. Arnold, 1974, p. 73.
- 196. C. Kuroda & T. Matsukuma, <u>Chem. Zentr.</u>, 1932, <u>1</u>, 2169. 197. W. Baker & R. Robinson, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1928, 3115.

198. H.P.Howells & J.G.Little, <u>J. Amer. Chem. Soc.</u>, 1932, <u>54</u>, 2425. 199. J. Shincda & S. Sato, Chem. <u>Abs.</u>, 1928, <u>22</u>, 2947.

200. T.G. Fourie, "<u>Die sintetiese en biosintetiese implikasies</u> van vry radikaal omskakelings onder flavonoïede en stilbene", D.Sc. Proefskrif, U.O.V.S., Bloemfontein, 1974.

201. D.G.I. Kingston, Tetrahedron, 1971, 27, 2691.

- 202. Y. Shibata & W. Nagai, <u>Acta phytochim.</u>, 1924, <u>2</u>, 37.
- 203. T. Kariyone & T. Matsuno, <u>J. Pharm.</u> <u>Soc.</u> <u>Japan</u>, 1954, <u>74</u>, 363.
- 204. St. von Konstanecki, V. Lampe & J. Tambor, <u>Ber.</u>, 1904, <u>37</u>, 2096.
- 205. K.V. Rao & T.R. Seshadri, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1947, 122.
- 206. A. Pelter, P.I. Amenechi, R. Warren & S.H. Harper, <u>J. Chem.</u> <u>Soc.</u> (<u>C</u>)., 1969, 2572.
- 207. L. Crombie & D.A. Whiting, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1963, 1569.
- 208. M. Karplus, J. Chem. Phys., 1959, 30, 11.
- 209. J.C.P. Schwartz, <u>Physical Methods in Organic Chemistry</u>, Oliver & Boyd, Edinburg & London, 1964, p. 78.
- 210. J.F. Grove & H. A. Willis, J. Chem. Soc., 1951, 877.
- 211. R.S. Rasmussen & R.R. Bratten, <u>J. Amer. Chem. Soc.</u>, 1949, 71, 1073.
- 212. D.G. Roux, <u>J. Amer. Leather Chemists</u>' <u>Assoc.</u>, 1958, <u>53</u>, 384.
 213. F. du R. Volsteedt, D. Ferreira & D.G. Roux, <u>J. C. S. Chem.</u> Commun., 1975, 217.
- 214. F. du R. Volsteedt & D.G. Roux, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1971, 1647.
- 215. K. Freudenberg & L. Purrmann, Ber., 1923, 1185.
- 216. Y. Oshima, Chem. Abstr., 1937, <u>31</u>, 1902.
- 217. J.W. Clarke-Lewis, <u>Austral.</u> <u>J.</u> <u>Chem.</u>, 1968, <u>21</u>, 3025.
- 218. St. von Konstanecki & J. Tambor, Ber., 1895, 28, 2302.

219. J. Herzig, <u>Monatsh.</u> <u>Chem.</u>, 1912, <u>33</u>, 683.

- 220. A.J. Birch, "<u>Biosynthetic Relations of Some Natural Phenolic</u> and Enolic Compounds", Fortschritte der Chemie Organisches Naturstoffe, 1957, 14, 186.
- 221. J.B. Harborne, "<u>Comparative Biochemistry of Flavonoids</u>", Acadenic Press, London, 1967.
- 222. H. Grisebach & W. Barz, <u>Naturwis.</u>, 1969, <u>56</u>, 538.
- 223. H. Pacheco, <u>Bull. Soc. France Physiol. Vegetale</u>, 1969, <u>15</u>,
 3.
- 224. H. Grisebach & W.D. Ollis, Experientia, 1961, 4, 17.
- 225. H. Grisebach, Z. Naturforsch., 1958, 13B, 335.
- 226. H. Grisebach, Z. Naturforsch., 1957, <u>12B</u>, 227, 597.
- 227. A.J. Birch & F.W. Donovan, <u>Austral.</u> <u>J. Chem.</u>, 1953, <u>6</u>, 360.
- 228. T. Geissman, "<u>Biogenesis of Natural Compounds</u>", (Ed. P. Bernfield), Pergamon Press, 1967, 772.
- 229. E.W. Underhill, J.E. Watkin & A.C. Neish, <u>Canad.</u> J. <u>Biochem.</u> Physiol., 1957, 35, 219, 229.
- 230. E. Wong, Chem. Commun., 1968, 395.
- 231. E. Wong, <u>Phytochemistry</u>, 1967, <u>6</u>, 1227.
- 232. F. du R. Volsteedt, G.H.J. Rall, D. Ferreira & D.G. Roux, Cngepubliseerde werk op <u>Berchemia</u> <u>discolor</u>.
- 233. D.G. Roux & D. Ferreira, <u>Phytochemistry</u>, 1974, <u>13</u>, 2039.
- 234. R.J. Pryce, Phytochemistry, 1972, 11, 1355.
- 235. R.J. Pryce, Phytochemistry, 1971, <u>10</u>, 2679.
- 236. E.C. Bate-Smith, Nature, 1948, 161, 835.
- 237. S.M. Partridge, <u>Biochem.</u> <u>J.</u>, 1948, <u>42</u>, 238.
- 238. G. Linstedt, <u>Acta Chem. Scand.</u>, 1940, <u>4</u>, 65.
- 239. D.G. Roux & E.A. Maihs, <u>J. Chromatog.</u>, 1960, 4, 65.
- 240. D.G. Roux & H.M. Saayman, Biochem. J., 1965, 96, 36.
- 241. A.I. Vogel, "A Textbook of Practical Organic Chemistry",

Longmans, London, 1967, p. 971.

242. H.L. Hergert, P. Coad & A.V. Logan, <u>J. Org. Chem.</u>, 1956, <u>21</u>, 304.

243. F.E. King & W. Bottomley, Chem. and Ind., 1953, 1368.

Die sintese van (+)-hepta-O-metielfukugetien en (+)hepta-O-metielsaharanflavoon.

Die struktuur van morelloflavoon (Ξ fukugetien, <u>106a</u>) is, hoofsaaklik op grond van spektroskopiese en chemiese bewyse, aanvanklik deur Karanjgaokar <u>et al.</u>¹⁵⁷ en later deur Ikeshiro en medewerkers^{156,160,162}, bepaal. Laasgenoem= de het dit egter bo alle twyfel bevestig deur totaalsintese van die hepta-<u>0</u>-metieleter (106b)^a.

Chlorometilering van tetra-<u>O</u>-metielluteolien (I) met paraformaldehied/HCl^b lewer 'n 8-chloormetielderivaat (II) wat m.b.v. reduksie met Pd/C na die 8-metielverbinding (III), identies aan die ooreenstemmende verbinding volgens 'n metode van Seshadri <u>et al.^C</u> berei, omgeskakel is. Behan= deling van <u>III</u> met KCN in benseen stel 'n sianied (IV) vry wat na die suur (V) en vervolgens die suurchloried (VI) omgeskakel is.

Die ester (VII), verkry deur esterfikasie van <u>VI</u> met 3,5-dimetoksifenol ondergaan 'n Friesherrangskikking na 'n ketoflavoon (VIII) in teenwoordigheid van TiCl₄ in nitro= benseen^{d, e}. Kondensasie van die ketoflavoon (VIII) met anysaldehied (50% KOH in piridien) lewer die chalkoon (IX). Die chalkoon (IX) is in 2.5% metanoliese H_2SO_4 gesikliseer na 'n biflavonoïed-<u>O</u>-metieleter (106b), in alle opsigte identies aan ([±])-hepta-<u>O</u>-metielfukugetien.

Sintetiese bewys vir 'n tweede biflavonoïed, hepta-Qmetielsaharanflavoon¹⁴² (X), is op tweërlei wyse verkry: Oksidasie van <u>106b</u> met I₂-KOAc in asynsuur, sowel as sikli= sering van <u>VIII</u> met anysanhidried en die natriumsout van <u>p-metoksibensoësuur</u>, volgens die Allan-Robinson metode^{f,g}, lewer <u>X</u>.



 $\frac{1.06}{1.06}$ a: R=R¹=H b: R=R¹=Me



R=H

IV: R=CH₂CN

III: R=CH₃

R=CH₂C1

I:

II:

Me O Me O Me O

MeQ



ö

0Н







X

1.2

IX

VERWYSINGS

Verwysings 142, 156, 157, 160 en 162 is in die biblio= grafie.

- a. Y. Ikeshiro & M. Konoshima, <u>Tetrahedron Letters</u>, 1972, 4383.
- b. U.K. Jagwani, <u>J. Indian Chem. Soc.</u>, 1970, <u>47</u>, 119.
- c. N.R. Bannerijee & T.R. Seshadri, <u>Chemical Abstracts</u>, 1956, <u>50</u>, 316.
- d. D. Taub, C.H. Kuo, H.L. Slates & N.L. Wendler, <u>Tetra=</u> <u>hedron</u>, 1963, <u>19</u>, 1.
- e. D. Taub, C.H. Kuo & N.L. Wendler, <u>J. Org. Chem.</u>, 1963, <u>28</u>, 3344.
- f. J. Allan & R. Robinson, <u>J. Chem. Soc.</u>, 1924, <u>25</u>, 2192.
- g. W. Baker & R. Robinson, <u>ibid.</u>, 1925, <u>127</u>, 1981; 1926, <u>129</u>, 2713.

ERRATA

÷.,

1

| <u>Bladsy</u> | |
|---------------|---|
| (iii) | Roëls een en twee moet lees: waarskynlik 'n bensielsuurom= |
| | skakeling en derhalwe nie sonder meer as |
| 1. | lyn 11 op: vervang <u>Dicotyledanae</u> met <u>Dicotyledonae</u> . |
| 2 | lyn 7 op: vervang Klozsch met Klotzsch. |
| 1.1. | derde laaste struktuur: aanval van 2'-OH op C $_3$ in plaas van op |
| . • | C_2 ; laste stap most lees: $H^+ \longrightarrow \frac{15}{15}$ |
| 21 | struktnur <u>39</u> : vervang H met R op C ₆ '; |
| · • | struktuur 44 : voeg e-paar en negatiewe lading op 2'-0 in. |
| | lyn 2 af: verander sin om te lees: onderdrukking van die resonans. |
| 22 | lyn 10 op: vervang Gormly met Gormley. |
| 27 | lyn 7 op: vervang Fletcher met Letcher. |
| . 29 | lyn 10 af: vervang $Sp^2 - Sp^2 - gekoppelde met sp^2 - sp^2 - Gekoppelde.$ |
| 32 | lyn 9 op: vervang <u>O</u> - en <u>P</u> -posisies met <u>o</u> - en <u>p</u> -posisies. |
| 35 | lyn 1 op: vervang podocarpus A en B met podocarpusflavoon A en B. |
| 38 | lyn 8 op: vervang hidrering met dehidrogenering. |
| 43 | lyn 2 af: vervang hidrering met dehidrogenering. |
| 47 | Lyn 12 af: vervang 8-protoon met 8-proton. |
| 49 | voorlaaste struktuur: negatiewe lading op -COCH2 uitgelaat. |
| 87 | verander laaste sin om as volg te lees: Maesopsin is volledig |
| | sowel as gedeeltelik met beide |
| 93 | derde laaste struktuur: verwyder pyltjie in die H-O-binding van |
| | metanol. |
| 99 | struktuur <u>124d</u> : α -ONe is uitgelaat. |
| | struktuur <u>125</u> : 2,3-dubbelbinding moet 'n enkelbinding wees. |
| 121 | veryang $\underline{148b}$ \underline{UV} $\underline{149}$ met $\underline{148b}$ \underline{hv} $\underline{149}$. |
| 122 | lyn 4 op: vervang DCL met DLC. |
| 137 | lyn 4 op: vervang 2S:3S met 2S:3R. |
| 138 | lyn 3 op: vervang 2S:3S met 2S:3R. |
| 1.39 | Lyn 3 op: vervang $[2S(I); 3S(I); 2R(II)]$ of $[2R(I); 3R(I); 2S(II)]$ |
| | met $[2S(I); 3R(I); 2R(II)]$ of $[2R(I); 3S(I); 2S(II)]$. |
| 1.46 | voorlaaste struktuur: vervang viervalente 0 met C. |
| | Die bensielsuuromskakelingsmeganisme moet as volg voorgestel |
| • | word: |
| | $ \begin{array}{c} \begin{array}{c} & & \\$ |

нσ

| • · | | |
|---------------|---|--|
| 150 | | lyn 9 op: sin moet lees: buite rekening relaat en aanweien |
| | | $1 \text{ yn } 7 \text{ out sin most less; by call 150^{\circ} vorkey is pin)$ |
| 153 | | Your laste struktuur: α_{-} OMe pitroloat |
| 154 | | lyn 5 op: vervang 25:35 mot 25:30 |
| 158 | | laaste struktuur: + op 0. heterosikliese ring uitgeleet |
| 161 | | laaste struktuur: vervang $-\dot{C}H$ met $-\dot{C}H$ |
| 166 | | 1 m 2 af: veryuden sin om to loost on die diretekrifterel |
| 100 | • | (166) so fongkeinedikeel to benei |
| 167 | | 177 2 of a verender sin on the large a stin die berend a |
| 101 | | (170) wor 160 as further additional works d |
| 190 | | (170) Van 109 Se Jenoksfradikaal gevolg deur |
| 1 (% | | lyn jar: Verander sin om te lees: van die auroonrodikaal se |
| | | Kanonicse vorm (179) |
| 176 | | vervang plaat 73 met 82. |
| 1.77 | | lyn 6 af: vervang heptametoksi- met heksametoksi |
| | | lyn 3 op: verander sin om te lees: Oksidasie van <u>183</u> gevolg deur |
| | | addisic van metanol |
| 187 | | vervang 0 met 0H op die 4 - en 4 -posisies van die katesjiene en |
| | | macsopsin onderskeidelik. |
| 192 | | Die 4'- en 5'-hidroksigroepe is op die boonste eenheid van struk= |
| | | tuur regs onder uitgelaat. |
| 198 | | lyn 4 op: vervang oorgebring met aangebring. |
| 199 | | lyn 8 af: vervang gedroog met te droog. |
| 220 | • | lyn l op: |
| 221 | | lyn 8 af: |
| 223 | | lyn 8 af: |
| | | In al drie die gevalle vervang identies aan die natuurproduk. |
| | | met identies aan die natuurproduk na metilering. |
| Tabol | ĸ | olom By |
| <u>a aoes</u> | 1 | $\frac{1}{1}$, $\frac{1}$ |
| А | | $\frac{1}{2} (4 \text{ op, veraller } \underline{ca}, c, c (c^{-}), 4^{-} \text{ na } \underline{ca}, c, c (4^{-}), c^{-}, c^{-$ |

·-- ·

•

| | Ä | | 11 | 4 | op verander <u>ca</u> . 2.22(2-), 4^{-D} na <u>ca</u> . 2.22(4-), 2 |
|---|---|-----|--------|-----|---|
| | | 1.2 | en 13; | 1. | op;geen h _e - en H _a -toeseggings moontlik |
| | С | | 8 | 1 | op; vervang -1.13s met -1.33s. |
| | D | | 7 | 5 | op; vervaug -1.15s met -1.50s. |
| | | | 7 | 1. | op; vervang: -1.30s met -3.03s. |
| • | G | | 6 | .1. | op: very $-1, 4hs$ met $-4, h2s$. |
| | J | | 7 | 2 | op;vervang -1.02s met -0.17s. |
| | | | 7 | 1. | op vervang -1.03s met -0.33s. |
| | v | | 4 | 1 | op vervang -1.30s met -3.03s. |
| | | | | | |
| | | | | | · · |

| <u>P1.88.6</u> | |
|----------------|--|
| 9 | vervang 2-01 met 4-011. |
| 1.2 | Weens vry rotasie is geen H_{a} of H_{e} to seggings moontlik nie. |
| | Die seine kom as 'n ABX-sisteem voor. |
| 18 en 19 | Die 2+611 en 3+5H toekennings is onseker. |
| 38 | Die C \underline{H}_2 -toekennings is foutief en stel 'n ABX-sisteem voor. |
| 45 | vervang CDCl ₃ met $C_6 D_6$. |

Skema

| 5 | $m/e 149 (4.2)$: very $e^{-met} = CH_2 - met = CH_2$. |
|-----|--|
| 1,4 | m/c 177 (6.5): plaas radikaal aan onderkant van dubbelbinding. |
| 28 | m/e 535 (7.1): boonste eenheid: die linkerkantste benseenkern |
| | moet as volg voorgestel word: |

-сн= = оне

48 m/e 166 (3.8; 3.5): verwyder linkerkantste dubbelbinding in kern.
50 m/e 357 (66.9): plaas 1,2-dubbelbinding in en verwyder elektron
van heterosikliese suurstof.

