



УДК 547.972;582.632

## ФЛАВОНОИДНЫЕ АГЛИКОНЫ ПОЧЕК БЕРЕЗЫ БОРОДАВЧАТОЙ (*BETULA VERRUCOSA*)

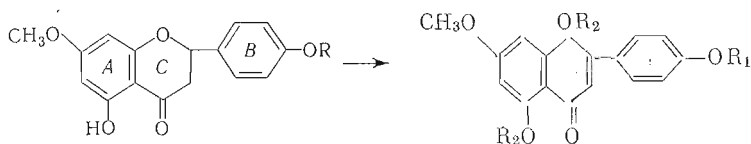
Кононенко Г. П., Поправко С. А., Вульфсон Н. С.

Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина  
Академии наук СССР, Москва

Из ацетоновых экстрактов зимующих почек березы бородавчатой выделены и идентифицированы 9 флавоноидных соединений: (—)-5,4'-диокси-7-метоксифлаванон (сакураретин) (I), (—)-5-окси-7,4'-диметоксифлаванон (II), 5,7,4'-триоксифлаван (апигенин) (III), 5,7-диокси-4'-метоксифлаван (акацетин), 5-окси-7,4'-диметоксифлаван, 3,5-диокси-7,4'-диметоксифлаван (VI), 5,7-диокси-3,4'-диметоксифлаван, 3,5,7-триокси-4'-метоксифлаван (кемпферид) и 3,5,7,4'-тетраокси-3'-метоксифлаван (псоранетин) (IX). Содержание (I)—(III), (VI) и (IX) в почках березы меняется в зависимости от фазы развития растения. Оно максимално в период зимнего покоя и непосредственно перед зацветанием, а после пробуждения их концентрация резко снижается.

В последние годы получены данные, свидетельствующие о важной роли ингибиторов роста в состоянии покоя семян и почек растений. В частности, было установлено, что ингибиторы — флаванон нарингенин и халкон изо-салипурпозид — накапливаются соответственно в зимующих почках персика и ивы [1, 2]. В процессе весеннего пробуждения содержание этих веществ резко падает.

Было показано, что полифенольный состав почек березы бородавчатой (*Betula verrucosa*), распространенной в северных широтах и отличающейся особо высокой зимостойкостью, изменяется в зависимости от фаз развития [3]. Продолжая эти исследования, мы установили, что фракции ацетоновых экстрактов этих почек, ингибирующие рост, содержат два флаванона и большую группу их дегидропроизводных — флавонов и флавонолов. В данной статье описывается выделение этих соединений путем хроматографии ацетоновых экстрактов зимующих почек на колонках с кремневой кислотой в системе петролейный эфир — бензол — ацетон и их идентификация. Брутто формулы установлены по данным элементного анализа и масс-спектров, структуры выявлены на основании анализа спектральных данных, химических превращений и, в ряде случаев, сравнением с образцами веществ заведомого строения.

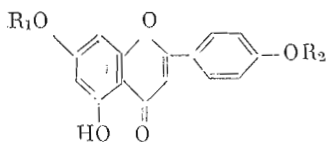


(I) R=H

(II) R=CH<sub>3</sub>

(I') R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>; (I'') R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CD<sub>3</sub>

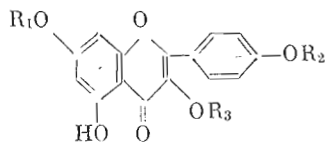
(II') R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=CD<sub>3</sub>



(III)  $R_1=R_2=H$

(IV)  $R_1=H, R_2=CH_3$

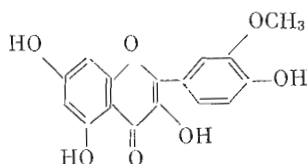
(V)  $R_1=R_2=CH_3$



(VI)  $R_3=H, R_1=R_2=CH_3$

(VII)  $R_1=H, R_2=R_3=CH_3$

(VIII)  $R_1=R_3=H, R_2=CH_3$



(IX)

Соединения (I) и (II) содержат две и одну OH-группы, соответственно, так как при ацетилировании образуют ди- и моноацетаты. Наблюдаемые в ИК- и УФ-спектрах ацетатов смещения полос поглощения карбонила кольца *C* и гипсохромный сдвиг максимумов поглощения указывают на присутствие в обоих молекулах хелатной группировки типа *o*-оксиацетофенона. Анализ данных ЯМР и масс-спектрометрии позволил далее установить строение соединений (I) и (II) как 5,4'-диокси-7-метоксифлаванона (сакуранина) и 5-окси-7,4'-диметоксифлаванона соответственно. Так, расположение метоксильной группы при  $C_{(7)}$  и гидроксильной — при  $C_{(5)}$  определяли из фактов отсутствия эффекта дезэкралирования протона при  $C_{(8)}$  после ацетилирования [4] и положительной реакции исходных веществ с  $FeCl_3$ . Кроме того, в масс-спектрах соединений (I) и (II) наряду с пиками молекулярных ионов ( $m/e$  286 и 300) имеются пики ионов, содержащих элементы структур колец *A* (ион  $a'$ ) и *B* (ион  $b'$ ) (табл. 1). Пик иона  $a'$  имеет значение  $m/e$  166 в обоих случаях, а пик иона  $b'$  в спектре соединения (I) ( $m/e$  120) сдвинут на 14 единиц в область меньших масс по отношению к соответствующему пику в спектре соединения (II). Этот факт, а также присутствие интенсивных пиков ионов с  $m/e$  201 и 136, обусловленных фрагментами  $c'$  и  $b' - 1$ , в масс-спектре халкона (II'), образующегося при тридейтерометилировании соединения (I), свидетельствует о расположении OH-группы в этом соединении в кольце *B*. Этот вывод был подтвержден превращением соединений (I) и (II) в один и тот же 2,4,6,4'-тетраметоксихалкон (I'), идентичный ранее синтезированному из *n*-метоксибензальдегида и 2,4-диметилфлорацетофенона [4]. Флаваноны (I) и (II) были выделены в оптически активном состоянии. Наличие положительного эффекта Коттона в кривых ДОВ этих соединений и их ацетатов ( $\lambda \sim 330$  нм) указывает на *S*-конфигурацию их асимметрического центра при  $C_{(2)}$  [5].

Соединения (III)—(V) при ацетилировании дают, соответственно, три-, ди- и моноацетильные производные, а при исчерпывающем метилировании превращаются в 5,7,4'-триметоксифлаван. При действии на соединения (III) и (IV) диазометаном получается соединение (V), из чего следует, что (IV) является монометильным, а (V) — диметильным эфирами (III). Присутствие свободной OH-группы при  $C_{(5)}$  во всех трех соединениях подтверждается наличием цветной реакции с  $FeCl_3$  и bathochромным сдвигом максимумов поглощения в УФ-спектрах, снятых с добавкой  $AlCl_3$ . Расположение второй свободной OH-группы в соединениях (III) и (IV) при  $C_{(7)}$  и третьего заместителя в (III)—(V) при  $C_{(4')}$  установлено по данным спектров ЯМР ацетатов. Таким образом, соединение (III) является 5,7,4'-триоксифлавоном — апигенином, соединение (IV) — 5,7-диокси-4'-метоксифлавоном — акаетином, а соединение (V) — 5-окси-7,4'-диметоксифлавоном.

Исчерпывающее метилирование соединений (VI)—(VIII) дает 3,5,7,4'-тетраметоксифлаван. Наличие в УФ-спектрах соединений (VI) и (VIII),

Значения  $m/e$  (в скобках интенсивность в % от максимального) пиков характеристических ионов в масс-спектрах флаванов (I), (II) и продуктов их метилирования и тридейтерометилирования (халконов)

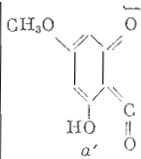
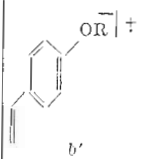
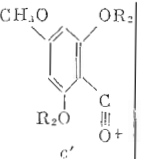
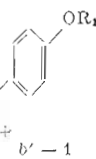
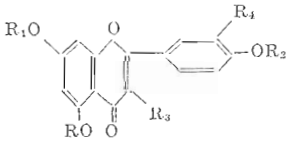
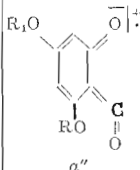
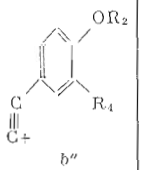
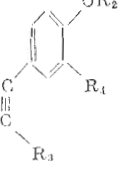
Соединение	Ионы				
	$M^+$				
(I) R = H	286(76)	166(29)	120(43)	—	—
(II) R = CH <sub>3</sub>	300(33)	166(20)	134(100)	—	—
(I') R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	328(48)	—	—	195(58)	133(21)
(I'') R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CD <sub>3</sub>	337(48)	—	—	201(53)	136(35)
(II') R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> = CD <sub>3</sub>	334(80)	—	—	201(10)	133(4)

Таблица 2

Значения  $m/e$  (в скобках интенсивность в % от максимального) пиков основных характеристических ионов в масс-спектрах флаванов (III)–(IX) и их полных тридейтерометильных производных

	$M^+$			
(III) R = R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = R <sub>4</sub> = H	270(100)	152(22)	121(25)	118(24)
(CD <sub>3</sub> -III) R = R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CD <sub>3</sub>	321(100)	186(1)	138(6)	135(14)
(IV) R = R <sub>1</sub> = R <sub>3</sub> = R <sub>4</sub> = H, R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	284(100)	152(12)	135(6)	132(21)
(CD <sub>3</sub> -IV) R = R <sub>1</sub> = CD <sub>3</sub>	318(100)	186(1)	135(6)	132(38)
(V) R = R <sub>3</sub> = R <sub>4</sub> = H, R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	298(100)	166(4)	135(5)	132(4)
(CD <sub>3</sub> -V) R = CD <sub>3</sub>	315(100)	183(4)	135(13)	132(27)
(VI) R = R <sub>4</sub> = H, R <sub>3</sub> = OH, R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	314(100)	166(3)	135(7)	148(2)
(CD <sub>3</sub> -VI) R = CD <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = OCD <sub>3</sub>	348(94)	183(1)	135(8)	—
(VII) R = R <sub>1</sub> = R <sub>4</sub> = H, R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = OCD <sub>3</sub>	314(100)	152(3)	135(6)	162(2)
(CD <sub>3</sub> -VII) R = R <sub>1</sub> = CD <sub>3</sub>	348(93)	186(1)	135(17)	132(4)
(VIII) R = R <sub>1</sub> = R <sub>4</sub> = H, R <sub>3</sub> = OH, R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	300(100)	152(2)	135(8)	148(3)
(CD <sub>3</sub> -VIII) R = R <sub>1</sub> = CD <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = OCD <sub>3</sub>	351(93)	186(4)	135(27)	—
(IX) R = R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = H, R <sub>4</sub> = OCH <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = OH	316(100)	152(2)	151(6)	—
(CD <sub>3</sub> -IX) R = R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CD <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = OCD <sub>3</sub>	384(100)	186(5)	168(10)	—

снятых с добавкой AlCl<sub>3</sub>, значительного bathochромного смещения длинноволнового максимума [от 369 к 425 нм для соединения (VI) и от 367 к 420 нм для соединения (VIII)] свидетельствует о присутствии в них свободных OH-групп при C<sub>(3)</sub> и C<sub>(5)</sub> [6]. Значительно меньший bathochромный сдвиг для соединения (VII) (от 351 к 401 нм) обусловлен, очевидно, присутствием в нем только одной комплексообразующей свободной OH-группы при C<sub>(5)</sub>,

что дополнительно подтверждается образованием 5-окси-3,7,4'-триметоксифлавона при метилировании соединения (VII) диазометаном. Анализ спектров ЯМР ацетильных производных (VI) и (VII) в области слабых полей и эффект дезэкранирования протона при  $C_{(8)}$  в спектре ацетата (VII) позволил однозначно определить соединение (VI) как 3,5-диокси-7,4'-диметоксифлаво-н, а соединение (VII) — как 5,7-диокси-3,4'-диметоксифлаво-н. Соедине-ние (VIII), судя по данным масс-спектрометрии, имеет единственную ме-токсильную группу в кольце *B* и является 3,5,7-триокси-4'-метоксифлаво-ном — кемпферидом.

Соединение (IX) при исчерпывающем метилировании дает 3,5,7,3',4'-пентаметоксифлаво-н, идентичный получаемому в аналогичных условиях из кверцетина. Батохромный сдвиг длинноволнового максимума поглощения от 370 до 395 нм в УФ-спектре, снятом с добавлением NaOMe, и данные спектра ЯМР тетраацетата свидетельствуют о 3'-OMe-, 4'-OH-расположе-нии заместителей в кольце *B*. Таким образом, соединение (IX) является 3,5,7,4'-тетраокси-3'-метоксифлавоном — изорафнетином.

Выводы о строении этих соединений подтверждены данными масс-спектров (III) — (IX) и продуктов их тридейтерометилирования, которые со-держат максимальные по интенсивности пики молекулярных ионов и пики характеристических ионов, включающих кольца *A* (ионы *a''*) и *B* с элементар-ми кольца *C* (ионы *b''* и *c''*) и содержащимися в них заместителями (табл. 2). Так, на присутствие одной свободной OH-группы в кольце *B* соедине-ний (III) и (IX) указывает смещение пика иона *b''*, имеющего в спектрах соединений (IV) — (VIII) значение *m/e* 135, к *m/e* 121 для соединения (III) и к *m/e* 151 для соединения (IX), которое после исчерпывающего тридейте-рометилирования увеличивается в каждом случае на 17 а.е.м.

Из описанных выше соединений флаво-н (V) был ранее выделен из почек березы бородавчатой [3, 7], а соединения (I), (II), (IV) — (IX) недавно най-дены в выделениях почек березы каменной [8]. Кроме того, все описанные соединения, за исключением (I), (III) и (IX), были ранее обнаружены в пче-лином клее (прополисе) [4], причем в ацетоновых экстрактах как покоя-щихся почек березы, так и прополиса они содержатся примерно в одинако-вом количественном соотношении. Это подтверждает гипотезу о частичном происхождении прополиса из выделений почек березы бородавчатой и родственных ей видов.

Флаваноны (I), (II), флаво-н (III) и флавонолы (VI), (IX) могут служить маркерными веществами некоторых фазовых соединений растения, так как содержание их в почках возрастает при вхождении растения в зимний по-кой и непосредственно перед зацветанием, а в процессе весеннего пробужде-ния резко падает. Способность флаванонов (I) и (II) в концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  М [9] подавлять растяжение coleoptилей пшеницы позволяет пред-полагать их активную роль в обеспечении зимнего покоя березы бородав-чатой.

### Экспериментальная часть

УФ-спектры записаны на приборе «Specord» (ГДР) (п — плечо). Масс-спектры снимали на приборе МХ 1309 при ионизирующем напряжении 70 В в интервале температур 90-120°. Спектры ЯМР записаны на приборе «Varian» XI-100 (США). В качестве растворителя использовали дейтеро-хлороформ. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) от тетраметилсилана (внутренний стандарт); *J* — константа спин-спинового взаимодействия, *s* — синглет, *d* — дублет, *k* — квадруплет, *a* — акси-альный, *e* — экваториальный. Углы вращения измеряли на поляриметре «Perkin — Elmer» 141 (США) при 20° в растворе этанола, *C* 0,1.

Почки *B. verrucosa* (80 г), собранные 9.XII 1974 г. вблизи г. Москвы, были размельчены и проэкстрагированы ацетоном в аппарате Сокслета. Полученный экстракт (23 г), высушенный многократным упариванием в

вакууме с бензолом, наносили на колонку, содержащую 300 г водной кремневой кислоты (II ст. акт.) и элюировали градиентной системой петролейный эфир — бензол — ацетон. Фракции (по 250 мл) дополнительно очищали путем ТСХ на 0,5 мм незакрепленном слое того же адсорбента в системах бензол — этилацетат: А (9 : 1), Б (7 : 3), В (1 : 1).

Ацетаты получали действием уксусного ангидрида в пиридине (2 сут при 20°). Исчерпывающее метилирование и тридейтерометилирование проводили  $\text{CH}_3\text{I}$  и его дейтероаналогом в растворе диметилсульфоксида в присутствии  $\text{NaN}$  (2 ч при 20°). Неполные метиловые эфиры, имеющие свободную  $\text{OH}$ -группу при  $\text{C}_{(5)}$ , получали действием диазометана в среде абсолютного тетрагидрофурана (3 ч при 20°). Сравнение с заведомыми образцами проводили ТСХ на закрепленном слое силикагеля марки «силуфол» в системах А, Б, В. Пятна обнаруживали путем опрыскивания пластинок конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим нагреванием при 80°.

(—)-5,4'-Диокси-7-метоксифлаванон (*сакурнетин*) (I),  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , т. пл. 149—151° (из этанола),  $R_f$  0,60 (А),  $[\alpha]_{334} + 289^\circ$ ,  $[\alpha]_{294} - 7696^\circ$ ,  $[\alpha]_{275} + 9766^\circ$ ,  $[\alpha]_{255} + 7696^\circ$ ; ИК-спектр (КВг,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3200, 1650, 1610, 1570, 1525, 1460; УФ-спектр (этанол,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм): 228, 312, 384 ( $\lg \epsilon$  4,20; 4,16; 3,41); спектр ЯМР, м. д.: 2,78 к ( $J$  4 и 17, H-3, e); 3,12 к ( $J$  12 и 17, H-3, a); 3,81 с (7-ОМе); 5,38 к ( $J$  4 и 12, H-2); 6,08с (H-6); 6,10с (H-8); 6,92д ( $J$  9, H-3', 5'); 7,37д ( $J$  9, H-2', 6').

Диацетат,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$ , т. пл. 105—107° (из циклогексана),  $R_f$  0,31 (А);  $[\alpha]_{589} - 512^\circ$ ; ИК-спектр (КВг,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1770, 1685, 1620, 1570, 1515; УФ-спектр (этанол,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм): 220, 273, 307 ( $\lg \epsilon$  4,25; 3,95; 3,49); спектр ЯМР, м. д.: 2,30с (4'-ОАс); 2,38с (5-ОАс); 2,70к ( $J$  4 и 17, H-3, e); 3,02к ( $J$  12 и 17, H-3, a); 3,84с (7-ОМе); 5,48к ( $J$  4 и 12, H-2); 6,32д ( $J$  3, H-6); 6,46д ( $J$  3, H-8); 7,19д ( $J$  9, H-3', 5'); 7,50д ( $J$  9, H-2', 6').

(—)-5-Окси-7,4'-диметоксифлаванон (II),  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , т. пл. 114—115° (из бензола),  $R_f$  0,83 (А),  $[\alpha]_{589} - 182^\circ$ ,  $[\alpha]_{350} + 1020^\circ$ ,  $[\alpha]_{294} - 10360^\circ$ ,  $[\alpha]_{275} + 10064^\circ$ ,  $[\alpha]_{255} + 6808^\circ$ ; спектр ЯМР, м. д.: 3,80с (7-ОМе); 3,83с (4'-ОМе); 5,34к ( $J$  4 и 10, H-2); 6,00с (H-6); 6,02с (H-8); 6,90д ( $J$  9, H-3', 5'); 7,35д ( $J$  9, H-2', 6').

Ацетат,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , т. пл. 120—121° (из циклогексана),  $R_f$  0,59 (А);  $[\alpha]_{589} + 79^\circ$ .

5,7,4'-Триоксифлаван (*апигенин*) (III),  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ , т. пл. 348—350° (из этанола),  $R_f$  0,45 (В); УФ-спектр (этанол,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм): 270, 305, 340 ( $\lg \epsilon$  4,36; 4,67; 4,74), (этанол + 0,005 М  $\text{AlCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм); 260п, 280, 303, 345, 385 ( $\lg \epsilon$  4,51; 4,69; 4,69; 4,74; 4,58); спектр ЯМР, м. д.: 2,36с (7-ОАс, 4'-ОАс); 2,46с (5-ОАс); 6,92с (H-3); 7,10д ( $J$  2, H-6); 7,38д ( $J$  9, H-3', 5'); 7,64д (H-8); 8,18д ( $J$  9, H-2', 6').

5,7-Диокси-4'-метоксифлаван (*акацетин*) (IV),  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , т. пл. 262—264° (из этанола),  $R_f$  0,28 (А); диацетат,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$ , т. пл. 205—206° (из этанола),  $R_f$  0,45 (Б).

5-Окси-7,4'-диметоксифлаван (V),  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , т. пл. 172—174° (из этанола),  $R_f$  0,73 (А); ацетат,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , т. пл. 197—198° (из этанола),  $R_f$  0,21 (А).

3,5-Диокси-7,4'-диметоксифлаван (VI),  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , т. пл. 176—177° (из бензола),  $R_f$  0,80 (А); диацетат,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , т. пл. 195—196° (из бензола),  $R_f$  0,37 (А).

5,7-Диокси-3,4'-диметоксифлаван (VII),  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , т. пл. 225—226° (из бензола),  $R_f$  0,58 (А); диацетат,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , т. пл. 160—162° (из смеси бензол — гексан; 1 : 1),  $R_f$  0,36 (А).

3,5,7-Триокси-4'-метоксифлаван (*кемпферид*) (VIII),  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , т. пл. 225—226° (из бензола),  $R_f$  0,41 (А); триацетат,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_9$ , т. пл. 206—208° (из бензола),  $R_f$  0,23 (А).

3,5,7,4'-Тетраокси-3'-метоксифлаван (*изорамнетин*) (IX),  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$ , т. пл. 305—307° (из этанола),  $R_f$  0,54 (В); УФ-спектр (этанол,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм): 255, 268п, 308п, 336п, 370 ( $\lg \epsilon$  4,51; 4,34; 4,15; 4,23; 4,53), (этанол + 0,005 М  $\text{AlCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм): 264, 304п, 360п, 430 ( $\lg \epsilon$  4,58; 4,00; 4,15; 4,61); тетра-

ацетат,  $C_{24}H_{20}O_{11}$ , т. пл. 208—210° (из бензола),  $R_f$  0,49 (Б); спектр ЯМР, м. д.: 2,30с (7-ОАс); 2,34с (3-ОАс, 4'-ОАс); 2,42с (5-ОАс); 3,90с (3'-ОМе); 7,28д (J 2, H-8); 7,36д (J 2, H-6); 7,48д (J 9, H-5'); 7,66к (J 2 и 9, H-6'); 7,78д (J 9, H-2').

Данные ИК- и УФ-спектров соединений (II), (IV)—(VIII) и спектры ЯМР ацетильных производных (IV)—(VIII) были идентичны спектрам соответствующих соединений, описанных нами ранее [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Erez A., Lavee S. (1969) *Plant Physiol.*, 44, 342—346.
2. Кефели В. И., Коф Э. М., Книпп Я. С., Буханова Л. В., Ярвисте К. Л. (1969) *Биохимия*, 34, 891—901.
3. Popravko S. A. (1972) in 8<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Natural Products, pp. 136-137, Insdoc. New Delhi.
4. Поправко С. А., Гуревич А. И., Колосов М. Н. (1969) *Химия природн. соедин.*, 476-482.
5. Gaffield W., Waiss A. C. (1968) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 29-30.
6. Jurd L. (1962) in *The Chemistry of Flavonoid Compounds* (Geissman T. A., ed.), pp. 119-122, Pergamon Press., Oxford-London-N. Y.-Paris.
7. Bauer K. H., Dietrich H. (1933) *Ber.*, 66, 1053—1054.
8. Wollenweber E., Egger K. (1971) *Z. Pflanzenphysiol.*, 65, 427-431.
9. Поправко С. А., Кононенко Г. П., Вульфсон Н. С. (1974) *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2389—2390.

Поступила в редакцию  
24.X.1974

#### FLAVONOID AGLYCONES FROM BIRCH BUDS (*BETULA VERRUCOSA*)

KONONENKO G. P., POPRAVKO S. A., WULFSON N. S.

*M. M. Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry,  
Academy of Sciences of the USSR, Moscow*

From the acetone extract of birch dormant buds 9 flavonoid compounds have been isolated and identified: (-)-5,4'-dihydroxy-7-methoxyflavanone (sakuranetin) (I), (-)-5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavanone (II), 5,7,4'-trihydroxyflavone (apigenin) (III), 5,7-dihydroxy-4'-methoxyflavone (acacetin), 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (VI), 5,7-dihydroxy-3,4'-dimethoxyflavone, 3,5,7-trihydroxy-4'-methoxyflavone (кампфериде) and 3,5,7,4'-tetrahydroxy-3'-methoxyflavone (isorhamnetin) (IX). The level of I-III, VI and IX in buds is related to the phase of plant development. It is maximal in the period of dormancy and before flowering, and sharply decreases in the breaking state.

---