



УДК 547.972.02 + 582.632

## ВТОРИЧНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ КЛЕВЕРА

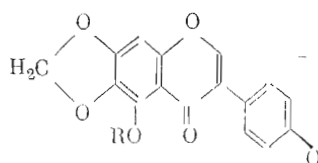
### II\*. ВЫДЕЛЕНИЕ 5,4'-ДИОКСИ-6,7-МЕТИЛЕНДИОКСИИЗОФЛАВОНА И ЕГО 4'-О-β-D-ГЛЮКОЗИДА ИЗ КОРНЕЙ КЛЕВЕРА КРАСНОГО (*TRIFOLIUM PRATENSE*)

Фрайштат П. Д., Поправко С. А., Вульфсон Н. С.

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

Из метанольных экстрактов корней клевера красного (*Trifolium pratense*) были выделены и идентифицированы 5,4'-диокси-6,7-метилendioксиизофлавоон (I) и его 4'-О-β-D-глюкозид (II). Показано, что изофлавоон (I) обладает ростингибирующей и антифунгальной активностью.

Недавно нами из корней клевера красного (*Trifolium pratense*) были выделены производные пропен-1'-ил-пирокатехина — изохавибетол и его этиловый эфир, обладающие значительной ростингибирующей активностью в тесте на растяжение клеток coleoptилей пшеницы [1]. В данном сообщении мы описываем выделение из этого же источника двух соединений изофлавоновой природы: 5,4'-диокси-6,7-метилendioксиизофлавоона (I) и его 4'-О-β-D-глюкозида (II).



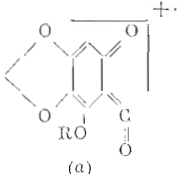
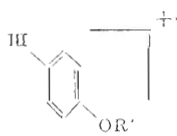
- (I) R=R'=H
- (II) R=H, R'=D-Glcp 1β →
- (III) R=R'=Ac
- (IV) R=H, R'=Me
- (V) R=R'=Me
- (VI) R=Me, R'=H
- (VII) R=Ac, R'=тетраацетил-β-D-глюкопиранозил

Оба вещества были выделены из метанольных экстрактов лиофилизированных корней колоночной хроматографией на силикагеле и дополнительно очищены кристаллизацией.

По данным масс-спектра высокого разрешения соединение (I) имеет эмпирическую формулу C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. В его спектре ЯМР отсутствуют сигналы протонов в сильном поле. Двухпротонный синглет при 6,1 м. д. был отнесен нами к сигналу метилendioкси группы, наличие которой подтверждает также полоса поглощения при 924 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре. Два двухпротонных дублета с центрами при 6,87 и 7,45 м. д., имеющие константы спин-спинового взаимодействия 9 Гц, очевидно, принадлежат к протонам 1,4-дизамещенного бензольного кольца, тогда как однопротонный синглет при 6,86 м. д. должен быть отнесен к протону пентазамещенного бензольного кольца. Химический сдвиг однопротонного синглета при 8,45 м. д. является характеристическим для 2-Н пиранового кольца изофлавоона [2];

\* Сообщение 1 см. [1].

Данные масс-спектров [ $m/e$  (относительная интенсивность, %)]  
изофлавона (I) и его производных

Соединение	$M^+$		
(I)	298(100)	180(32)	118(28)
(IV)	312(100)	180(25)	132(18)
(V)	326(100)	194(15)	132(26)
(VI)	312(100)	194(28)	118(22)

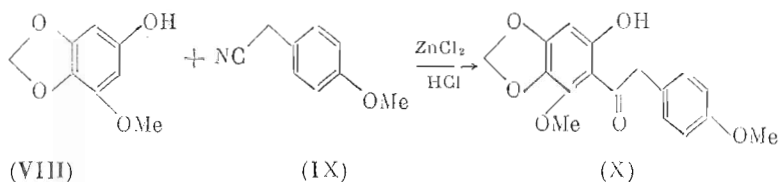
присутствие изофлавонового кольца подтверждается и УФ-спектром, имеющим максимум поглощения при 272 нм. Следовательно, соединение (I) является изофлавоном, который помимо метилendioксигруппы (в кольце А) должен иметь две гидроксильные группы — одну в кольце А и другую в положении 4' кольца В. Этим гидроксильмам отвечают в спектре ЯМР два уширенных однопротонных синглета при 9,66 и 12,95 м. д., их наличие подтверждает также образование диацетата, имеющего полосы поглощения карбонильной группы в ИК-спектре при 1742 и 1780  $\text{см}^{-1}$ . Химический сдвиг протона одной из гидроксильных групп, равный 12,95 м. д., свидетельствует о том, что она является хелатной. Действительно, соединение (I) дает интенсивную окраску с раствором хлорного железа, а в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в его УФ-спектре наблюдается bathochromный сдвиг максимума поглощения на 10 нм, что характерно для 5-оксиизофлавонов. Обе гидроксильные группы изофлавона (I) алкилируются при действии диметилсульфата и поташа в ацетоне: в первую очередь реагирует оксигруппа кольца В с образованием эфира (IV), а при более длительном кипячении смеси в качестве главного продукта образуется диметиловый эфир (V).

Сделанные выводы о строении хорошо согласуются с данными масс-спектров. Так, для соединения (I) элементный состав двух наиболее интенсивных характеристических ионов  $a$  ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5$ ) и  $b$  ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$ ), определенный с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения, соответствует предложенной формуле (см. таблицу). У монометилового эфира (IV) значение  $m/e$  пика иона  $b$  увеличено по сравнению с (I) на 14 а. е. м., что отвечает вхождению одной метильной группы в кольцо В, в то время как ион  $a$  остается неизменным. У диметилового эфира (V) на 14 а. е. м. возрастает значение обоих ионов.

Приведенные данные не позволяют однозначно определить расположение метилendioксигруппы в кольце А. С биогенетической точки зрения более предпочтительным является ее нахождение в положении 6,7. Дополнительные указания на такое расположение следуют из данных спектров ЯМР диметилового эфира (V), измеренных в дейтерохлороформе и бензоле. В первом спектре сигналы метоксильных групп находятся при 4,08 и 3,82 м. д., а во втором — при 4,00 и 3,32 м. д. Сильное смещение сигнала одной из метоксильных групп в сторону сильного поля, согласно данным Уилсона [3], свидетельствует об отсутствии в *o*-положении к ней кислородсодержащих заместителей, что отвечает локализации этой группы при С-4'. С другой стороны, отсутствие аналогичного эффекта для второго метоксила, находящегося при С-5', соответствует наличию заместителя при С-6.

Чтобы окончательно подтвердить строение вещества (I), мы осуществили деградацию его метилового эфира (V) разбавленным раствором едкого кали до 2,4-диметокси-6-окси-3,4-метилendioксибензоина (X), который идентифицировали сравнением с продуктом конденсации 3-метокси-4,5-

метилендиоксифенола (VIII) и нитрила 4-метоксифенилуксусной кислоты (IX) по реакции Гоша. Фенол (VIII) был получен из *o*-ванилина по методу Гейгерта и сотрудников [4], а нитрил (IX) — обычным методом из 4-метоксифенилуксусной кислоты через хлорангидрид и амид.



Соединение (II), элюированное с колонки после выделения продукта (I) значительно более полярной системой растворителей, было получено в виде бесцветных кристаллов.

Оно легко ацетируется уксусным ангидридом в пиридине с образованием пентаацетата (VII). В масс-спектре последнего имеется пик молекулярного иона с  $m/e$  670 и интенсивные пики фрагментных ионов: агликона с  $m/e$  298 (75%) и остатка тетраацетилгексозы с  $m/e$  331 (86%), 271 (12%) и 169 (100%). Состав ионов с  $m/e$  298 ( $C_{16}H_{10}O_6$ ) и 331 ( $C_{14}H_{19}O_9$ ) был подтвержден данными масс-спектра высокого разрешения. Пик иона с  $m/e$  245, характерный для фуранозной формы гексозы, отсутствует, что указывает на пиранозную форму сахарного остатка [5]. Спектр ЯМР пентаацетата (VII) содержит сигналы протонов агликона (I) в слабopольной области, синглетные сигналы протонов четырех ацетоксильных групп глюкозы при 2,01—2,12 м. д., одной ацетоксильной группы, расположенной в ароматическом ядре при 2,41 м. д., а также сигналы протонов остатка моносахарида при 3,8—5,4 м. д. Следовательно, соединение (II) является моногликозидом изофлавона (I).

Этот вывод был подтвержден тем, что при мягком кислотном и ферментативном гидролизе  $\beta$ -гликозидазой соединение (II) образует агликон (I) и моносахарид, идентифицированный как глюкоза хроматографией на бумаге. Дополнительные данные в пользу  $\beta$ -конфигурации гликозидной связи в соединении (II) были получены при рассмотрении его ИК-спектра и молекулярного вращения. В ИК-спектре имеется полоса поглощения при  $890\text{ см}^{-1}$ , характерная для  $\beta$ -гликозидной связи, и полоса при  $925\text{ см}^{-1}$ , соответствующая асимметричным колебаниям пиранозного кольца [6]. Молекулярное вращение  $[M]_D$  вещества (II) в метаноле составляет  $-115^\circ$ , что близко к значению  $[M]_D$  для фенил- $\beta$ -D-глюкопиранозида ( $-182^\circ$ ), и резко отличается от вращения его  $\alpha$ -аномера ( $+402^\circ$ ), а также фенил- $\beta$ -D-глюкофуранозида ( $-364^\circ$ ).

Глюкозид (II) дает цветную реакцию со спиртовым раствором хлорного железа и обнаруживает в УФ-спектре bathochromный сдвиг максимума поглощения в присутствии  $AlCl_3$  на 17 нм, что указывает на наличие в нем свободной гидроксильной группы в положении 5. При его метилировании действием диметилсульфата и карбоната калия в ацетоне и последующем кислотном гидролизе образуется монометиловый эфир агликона (VI), который, как следует из данных его масс-спектра (см. таблицу), изомерен монометиловому эфиру (IV) и является 5-метокси-4'-окси-6,7-метилендиоксиизофлавоном.

Таким образом, совокупность этих данных указывает на то, что соединение (II) имеет строение 5-окси-6,7-метилендиокси-4'-O- $\beta$ -D-глюкопиранозилокси-изофлавона.

Оба описанных соединения — (I) и (II) — выделены из корней красного клевера впервые. Недавно они были обнаружены независимо двумя группами исследователей в экстрактах корневищ ириса, причем соединение (I) было найдено в корнях *Iris germanica* [7, 8], а его гликозид (II) — в корнях *Iris florentina* [9].

В тесте на растяжение клеток колеоптилей пшеницы, индуцируемое индолилуксусной кислотой, изофлавои (I) проявляет ростингибирующую активность  $ED_{50}$  в концентрации  $2 \cdot 10^{-4}$  М, а также обнаруживает антифунгальную активность в отношении патогенного для данного вида гриба *Sclerotinia trifolium*, подавляя рост его колоний на 20%.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры измеряли на спектрофотометре UR-20 в таблетках KBr, масс-спектры — на приборе МХ-1309 с прямым вводом в ионный источник при ионизирующем напряжении 70 В, а масс-спектры высокого разрешения — на приборе MS-902 (Англия). Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР измеряли на приборе Varian XL-100 (США); химические сдвиги приведены в миллионных долях (м. д.) от тетраметилсилана (внутренний стандарт), а константы спин-спинового взаимодействия — в герцах; с — синглет, д — дублет, м — мультиплет. ТСХ проводили на силуфолe в системах хлороформ — метанол, 95 : 5 (А), бензол — этилацетат, 9 : 1 (Б), хлороформ — метанол, 89 : 11 (В). Пятна обнаруживали путем опрыскивания пластинок конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим нагреванием при 80°.

*Выделение изофлавои (I) и его глюкозида (II).* Сухой остаток (89 мг) экстракта корней клевера, полученного ранее (см. [1]), хроматографировали на колонке с 5 кг силикагеля L 100/160 в градиенте хлороформ — метанол. При элюировании смесью этих растворителей в соотношении 95 : 5 были отобраны фракции с  $R_f$  0,34 (А), которые далее разделяли ТСХ в той же системе. Получили 54 мг светло-желтых кристаллов изофлавои (I) с т. пл. 229—230° (из бензола; по данным литературы [5], т. пл. 231°); ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3440, 1680, 924;  $^1\text{H}$ -ЯМР [ $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$ , м. д.]: 6,18 (2H, с,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 6,85 (2H, д, J 9, 3'-H, 5'-H), 7,42 (2H, д, J 9, 2'-H, 6'-H), 6,86 (1H, с, 8-H), 8,42 (1H, с, 2-H), 9,63 (1H, с, 4'-OH), 12,93 (1H, с, 5-OH); масс-спектр, *m/e*:  $M^+$  измерено 298,0488,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , рассчитано 298,0474; ион *a*: измерено 180,0064,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5$ , рассчитано 180,0056; ион *b*: измерено 118,0414,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$ , рассчитано 118,0418.

При дальнейшем элюировании колонки смесью тех же растворителей в соотношении 2 : 1 отбирали фракции с  $R_f$  0,2—0,3 (Б), которые далее разделяли ТСХ в той же системе. Получили 570 мг вещества (II) с  $R_f$  0,26; т. пл. 181—182° (из этилацетата);  $[\alpha]_D -25^\circ$  (метанол, с 0,5); ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3430, 1700, 1645, 922; УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  267 нм ( $\lg \epsilon$  4,407).

*Кислотный гидролиз глюкозида (II).* 10 мг глюкозида (II) растворили в 10 мл 7%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревали 7 ч при 100° и по охлаждению экстрагировали этилацетатом. Экстракт промыли водой, высушили сульфатом натрия, упарили досуха, остаток извлекли эфиром и из эфирного раствора выделили 3 мг вещества с т. пл. 229—230°, идентифицированного как изофлавои (I) по отсутствию депрессии температуры плавления в пробе смешения и масс-спектру.

Водный раствор нейтрализовали карбонатом бария, осадок отфильтровали и фильтрат упарили в вакууме. Остаток хроматографировали на бумаге FN-3 в системе изоамиловый спирт — пиридин — вода, 5 : 5 : 4, и этилацетат — пиридин — вода, 2 : 1 : 2. Вещество с  $R_f$  0,32 и 0,85, соответственно, идентично D-глюкозе.

*Ферментативный гидролиз глюкозида (II).* 5 мг глюкозида (II) растворили в 10 мл натрийфосфат-цитратного буфера (рН 5,0), добавили 1 мг 92%  $\beta$ -глюкозидазы (Олайнский завод химреактивов) и оставили при 37° на 4 ч. Раствор экстрагировали эфиром. В остатках после упаривания эфирного и водного растворов идентифицировали, соответственно, агликон (I) и глюкозу.

*Получение диацетата (III).* 20 мг соединения (I) растворили в смеси 2 мл пиридина и 1 мл уксусного ангидрида и оставили на ночь при 20°. Смесью разбавили водой и выпавший осадок перекристаллизовали из мета-

нола. Получили 16 мг диацетата (III) с т.пл. 212—213° (по данным [6], т. пл. 212—214°); ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1788, 1743, 1655, 922;  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 2,30 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3\text{COO}$ ), 2,42 (3H, с, 5'- $\text{CH}_3\text{COO}$ ), 6,15 (2H, с,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 6,80 (1H, с, 8-H), 7,14 (2H, д,  $J$  9, 3'-H, 5'-H), 7,52 (2H, д,  $J$  9, 2'-H, 6'-H), 7,84 (1H, с, 2-H); масс-спектр,  $m/e$  (относительная интенсивность, %):  $M^+$  382 (4), ( $M - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ) $^+$  340 (16), ( $M - 2\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ) $^+$  298 (54), ( $a$ ) 180 (14), 149 (100), ( $b$ ) 118 (16).

*Ацетилирование глюкозида (II).* Реакцию проводили как описано выше. Из 6 мг глюкозида (II) получили 4,3 мг пентаацетата (VII) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 231—233° из метанола (по данным [7], т. пл. 233—235°),  $[\alpha]_D -17^\circ$  (с 0,7, метанол).  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): протоны агликона — 2,41 (3H, с, 5'- $\text{CH}_3\text{COO}$ ), 6,23 (2H, с,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 6,9 (1H, с, 8-H), 7,13 (2H, д,  $J$  9, 3'-H, 5'-H), 7,52 (2H, д,  $J$  9, 2'-H, 6'-H), 7,9 (1H, с, 2-H), протоны моносахаридного остатка — 3,94 (1H, м, 5-H), 4,39 (2H, м, 6-H<sub>2</sub>), 5,22 (1H, м, 2-H), 5,36 (2H, м, 3-H, 4-H), 6,24 (1H, м, 1-H), 2,01—2,12 (12H, AcO-группы при C-2, C-3, C-4, C-5).

*Метилирование и последующий кислотный гидролиз глюкозида (II).* К раствору 50 мг глюкозида (II) в 60 мл сухого ацетона прибавили 5 мл диметилсульфата, 10 мг карбоната калия и кипятили 50 ч на водяной бане до исчезновения цветной реакции с хлорным железом. По охлаждении отфильтровали осадок, промыли его ацетоном, объединенные ацетоновые растворы упарили в вакууме и остаток кипятили 2 ч с 50 мл 10% спиртового раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Растворитель отогнали, остаток разбавили водой и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промыли 3% раствором соды и подкислили соляной кислотой. Продукт гидролиза извлекли эфиром и по удалении эфира получили 2 мг 5-метокси-4'-окси-6,7-метилendioксиизофлавона (VI); масс-спектр,  $m/e$  (относительная интенсивность, %):  $M^+$  312 (100), 284 (49), 194 (28), 166 (45), 155 (18), 134 (8), 118 (22), 105 (14).

*4'-Метокси-5-окси-6,7-метилendioксиизофлавон (IV).* К раствору 27 мг соединения (I) в 30 мл сухого ацетона добавили 0,4 мл диметилсульфата, 2,5 г карбоната калия и кипятили 7 ч. По охлаждении фильтровали, фильтрат упаривали в вакууме, сухой остаток кристаллизовали из метанола и получили 4 мг монометилового эфира (IV) в виде бесцветных игл с т. пл. 212—214° (по данным [8], т. пл. 212—214°); масс-спектр,  $m/e$  (относительная интенсивность, %):  $M^+$  312 (100), ( $M - \text{CO}$ ) $^+$  284 (18), ( $M - 2\text{CO}$ ) $^+$  256 (30), ( $a$ ) 180 (25),  $M^{++}$  156 (18), 149 (48), ( $b$ ) 132 (18).

*5,4'-Диметокси-6,7-метилendioксиизофлавон (V).* Из 27 мг соединения (I), 0,8 мл диметилсульфата и 2,5 г карбоната калия в 30 мл сухого ацетона после 24 ч кипячения получили 18 мг диметилового эфира (V) в виде бесцветных пластинок с т. пл. 151—152°\*; ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1645, 924;  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 3,82 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4,08 (3H, с, 5'- $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6,05 (2H, с,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 6,62 (1H, с, 8-H), 6,93 (2H, д,  $J$  9, 3'-H, 5'-H), 7,49 (2H, д,  $J$  9, 2'-H, 6'-H), 7,76 (1H, с, 2-H); масс-спектр,  $m/e$  (относительная интенсивность, %):  $M^+$  326 (100), 308 (9), ( $M - \text{CO}$ ) 298 (42), 280 (36), 262 (10), ( $a$ ) 194 (15),  $M^{++}$  163 (24), ( $b$ ) 132 (26).

*Щелочной гидролиз диметилового эфира (V).* 26,8 мг диметилового эфира (V) кипятили 1 ч с 5 мл 2% раствора едкого калия. По охлаждении подкислили разбавленной серной кислотой и выпавший осадок перекристаллизовали из метанола. Получили 14 мг дезоксибензоина (X) в виде светло-желтых призм с т. пл. 114—114,5° (по данным [10], т. пл. 114—115°);  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 3,79 (3H, с, 4'- $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4,05 (3H, с, 2'- $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4,25 (2H, с,  $\text{COCH}_2\text{Ar}$ ), 5,89 (2H, с,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 6,28 (H, с, 5-H), 6,85 (2H, д,  $J$  9, 3'-H, 5'-H), 7,12 (2H, д,  $J$  9, 2'-H, 6'-H); масс-спектр,  $m/e$

\* В литературе приведены различные температуры плавления для соединения с формулой (V): так, по данным [11] оно имеет т. пл. 184—185°, согласно [10] — 179—184° и 182—183°, а по данным [8] — 151—154°. Однако только в работе [8] строение этого соединения было подтверждено данными ЯМР и масс-спектров.

(относительная интенсивность, %):  $M^+$  316 (8), 197 (5), 196 (26), 195 (100), 194 (3), 181 (8), 180 (24), 123 (3), 122 (7), 121 (18).

*Синтез 2,4-диметокси-6-окси-3,4-метилендиоксидезоксибензоина (X).*  
К раствору 0,4 г 3-метокси-4,5-метилендиоксифенола (VIII) и 0,4 г нитрила 4-метоксифенилуксусной кислоты (IX) в 6 мл сухого эфира прибавили 0,2 г хлористого цинка, охладили до 0° и 2 ч пропускали ток сухого HCl. Реакционную массу оставили на ночь, эфирный раствор декантировали и смолистый осадок дополнительно промыли сухим эфиром. К осадку прилили 50 мл воды и кипятили 2 ч. По охлаждению экстрагировали эфиром (3 × 200 мл), эфир отогнали и получили 0,36 г масла, из которого ТСХ на пластинках «Силуфол» в системе этилацетат — гептан, 1 : 1, выделили 90 мг кристаллов 2,4-диметокси-6-окси-3,4-метилендиоксидезоксибензоина (X) с т. пл. 114—115°. Проба смешения с дезоксибензоином, описанным выше, депрессии температуры плавления не дала. Данные ЯМР и масс-спектров полностью совпали с описанными в предыдущем опыте.

Авторы выражают благодарность канд. хим. н. Г. Н. Кононенко за проведение биологических испытаний изофлавона (I).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фрайштат П. Д., Поправко С. А., Вульфсон Н. С. (1978) Биоорганич. химия, 4, 563—565.
2. Mabry T. J., Markham K. R., Thomas M. B. (1970) The systematic identification of flavonoids, pp. 267—268, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
3. Wilson R. G., Bowie J. H., Williams D. H. (1968) Tetrahedron, 24, 1407—1414.
4. Geigert J., Stermitz F. R., Johnson G., Maag D. D., Johnson D. K. (1973) Tetrahedron, 29, 2703—2706.
5. Jongh C. D., Biemann K. (1963) J. Amer. Chem. Soc., 85, 2289—2294.
6. Ковалев И. П., Литвиненко В. И. (1965) Химия природн. соедин., 233—241.
7. Dhar K. L., Kalla A. K. (1973) Phytochemistry, 12, 734—735.
8. Pailer H., Franke F. (1973) Monatsh. Chem., 104, 1394—1408.
9. Tsukida K., Saiki K., Ito M. (1973) Phytochemistry, 12, 2318—2319.
10. Fukui K., Matsumoto T. (1965) Bull. Chem. Soc. Jap., 38, 887—893.
11. Gopinath K. W., Kidwai A. R., Prakash L. (1961) Tetrahedron, 16, 201—205.

Поступила в редакцию  
3.VIII.1978

#### CLOVER SECONDARY METABOLITES. II. ISOLATION OF 5,4'-DIHYDROXY-6,7-METHYLENEDIOXYISOFLAVONE AND ITS 4'-O- $\beta$ -D-GLUCOSIDE FROM THE ROOTS OF RED CLOVER (*TRIFOLIUM PRATENSE*)

FRAISHTAT P. D., POPRAVKO S. A., WULFSON N. S.

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

Two compounds have been isolated from the methanolic extracts of red clover roots and shown to be 5,4'-dihydroxy-6,7-methylenedioxyisoflavone and its 4'-O- $\beta$ -D-glucoside. The structure of the aglicone was confirmed by counter synthesis. The isoflavone manifested growth-inhibiting and antifungal activity suppressing the wheat coleoptile cell elongation induced by indolylacetic acid.