

3. Rutin und Rhamnetin-3- β -D-glucopyranosid in *T. foetidum*³ und Kämpferol, Quercetin und Flavescetin in *T. delavayi*, *T. flavum*, *T. foetidum* und *T. medium*.⁴

Isolierung und Identifizierung der Flavonverbindungen

Methanolextraktrückstände der oberirdischen Teile (*ca.* 500 g) wurden in *ca.* 1,5 l Wasser aufgenommen, nacheinander erschöpfend mit Äthylacetat (I) und mit Äthylacetat-Butanol (8:2) (II) ausgeschüttelt und die hieraus erhaltenen Flavonmischkristallate an Zellulosesäulen mit 15%iger Essigsäure als Eluiermittel aufgetrennt. Die Identifizierung der Flavone erfolgte durch Mischschmelzpunkt, bei den O-Glykosiden zusätzlich durch Hydrolyse und Nachweis der Spaltprodukte, UV-IR Vergleich, sowie durch DC mit Testsubstanzen auf Zellulose (a) in 15%iger Essigsäure und (b) in Bu-Ei-Wa (4:1:5).

Die isolierten bzw. chromatographisch nachgewiesenen Verbindungen sind: *Vitexin* (5,7,4'-Trihydroxyflavon-8-C- β -D-glucopyranosid) Schmp. 252–253°⁵ (a) R_f 0,19 (b) 0,42 aus *T. dasycarpum*; *Saponaretin* (5,7,4'-Trihydroxyflavon-6-C- β -D-glucopyranosid) Schmp. 225–226°⁵ (a) R_f 0,47 (b) 0,72 aus *T. minus*, *T. minus* Rasse B, *T. rugosum* und *T. dasycarpum*;

Orientin (5,7,3',4'-Tetrahydroxyflavon-8-C- β -D-glucopyranosid) Schmp. 263–265°⁵ (a) R_f 0,09 (b) 0,23 aus *T. minus*, *T. minus* Rasse B und *T. dasycarpum*; *Iso-Orientin* (5,7,3',4'-Tetrahydroxyflavon-6- β -D-glucopyranosid) Schmp. 232–234°⁵ (a) R_f = 0,36 (b) 0,56 aus *T. minus*, *T. minus* Rasse B und *T. dasycarpum*; *Quercetin-3-O-rutinosid* (Rutin) Schmp. 188–190° (a) R_f 0,56 (b) 0,61 aus *T. minus* und *T. rugosum*; *Kämpferol-3-O-rhamnoglucosid* (a) R_f 0,75 (b) 0,66 aus *T. rugosum*.

Es ist bemerkenswert, daß Berberin sowohl in den oberirdischen Teilen als auch in den Wurzeln vorkommt, während die Flavonoide nur in den oberirdischen Teilen vorhanden sind.

Anerkennung—M. A. Iyengar dankt der Alexander von Humboldt Stiftung für die Gewährung eines Forschungsstipendiums. This investigation was supported in part by U.S. Public Health Research Grant HE-07502, National Institutes of Health.

³ ZH. S. NURALIEVA, V. I. LITVINENKO und P. K. ALUMBAEVA, *Khim. Priv. Soedin* **5**, 369 (1969).

⁴ K. EGGER, *Z. Naturf.* **14b**, 401 (1959).

⁵ H. WAGNER, L. HÖRHAMMER und I. C. KIRALY, *Phytochem.* **9**, 897 (1970).

Phytochemistry, 1971, Vol. 10, pp. 2554 to 2555. Pergamon Press. Printed in England.

RUTACEAE

LES ALCALOÏDES PRINCIPAUX DE *DECATROPIS BICOLOR**

XORGE A. DOMINGUEZ, DANIEL BUTRUIILLE et JACOBO WAPINSKY

Departamento de Química, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey,
Sucursal "J", Monterrey, N.L., Mexique

(Reçu 4 Novembre 1970; révisée 11 décembre 1970)

Résumé—En plus du triacontane et du β -sitostérol, l'étude chimique de *Decatropis bicolor* a révélé la présence de deux alcaloïdes du type furoquinoline, la dictamnine et la skimmianine.

* Partie XVI dans la série: "Mexican medicinal plants".

Abstract—Beside triacontane and β -sitosterol, a chemical examination of *Decatropis bicolor* has shown the presence of two furoquinoline alkaloids, dictamnine and skimmianine.

La *Decatropis bicolor* (Zucc.) Radlk. (= *Simaba bicolor* Zucc.) est une rutacée que l'on rencontre dans le centre et le nord-est du Mexique.¹ C'est un arbuste ou un petit arbre, entre deux et sept mètres de haut. La partie aérienne de la plante a été collectée en octobre 1969 entre Montemorelos et Rayones dans l'état du Nuevo-León au Mexique.* La classification antérieure de la plante comme membre de la famille des Simaroubacées motivait une étude chimiotaخonomique justifiant son incorporation dans les Rutacées.

La plante est d'abord extraite par l'éther de pétrole, et la saponification de cet extrait permet d'isoler et d'identifier un hydrocarbure non ramifié, p.f. 66°, qui forme avec l'urée un complexe de p.f. 132–133°, qui est décomposé par l'eau acidulée; le p.f. mixte avec le triacontane ne montre aucune dépression. On isole ensuite un stérol, p.f. 139–140°, dont le p.f. mixte avec le β -sitostérol ne montre pas de dépression.

Une autre fraction du matériel végétal est extraite par le chloroforme, et le traitement usuel pour alcaloïdes permet d'isoler 0,08% d'un mélange de bases. Par les techniques usuelles de chromatographie on sépare et on identifie dans l'ordre la dictamnine, p.f. 132–133°, et la skimmianine, p.f. 178–180°. Les spectres de RMN,² et la comparaison avec des échantillons authentiques confirment la structure des deux alcaloïdes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les p.f. ne sont pas corrigés. Les spectres de RMN ont été mesurés sur un appareil Varian A-60, dans CDCl_3 , avec le TMS comme référence interne.

Triacontane et β -sitostérol. 2,7 kg de matériel végétal sec et pulvérisé sont extraits par l'éther de pétrole et saponifiés pour laisser 26,6 g de matériel insaponifiable. On en sépare sept fractions par chromatographie sur colonne 'inversée'³ d'acide silicique en utilisant le système Bz.acétone 9:1 comme éluant. De la première fraction, on isole un solide blanc recristallisables de MeOH; p.f. 66–67°; la formule empirique est CH_2 , et le p.f. mixte avec le triacontane ne produit pas de dépression. Des fractions 5 et 6, on sépare un solide blanc, p.f. 137–139°, recristallisables de $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$, $[\alpha]_D = 35,7^\circ$ ($c = 1, \text{CHCl}_3$); le p.f. mixte avec le β -sitostérol et la comparaison des spectres IR confirment l'identité des deux produits.

Dictamnine et skimmianine. 7,7 kg de plante sèche sont extraits par CHCl_3 et l'évaporation du solvant laisse un résidu de 132 g. Un traitement normal pour isoler les alcaloïdes donne 6 g d'un mélange solide. Par chromatographie sur colonne de silice, on isole successivement la dictamnine, p.f. 132–133°; (Tr. C, 72,58%; H, 4,24%; O, 16,28%; N, 6,88%; —OCH₃, 15,30%); Calc. pour $\text{C}_{12}\text{H}_{9}\text{O}_2\text{N}$: C, 72,35%; H, 4,55%; O, 16,06%; N, 7,03%; —OCH₃, 15,57%). RMN: 4,41 δ —OCH₃; 7,05 et 7,62 δ une paire de doublets ($J = 2,5$ c/s), 2H furanniques.

Dans l'ordre de polarité croissante vient ensuite un alcaloïde de p.f. 178–180°, identifié par comparaison avec un échantillon authentique de skimmianine, (chromatog. p.f. mixte), RMN: 4,06, 4, 16,4,43 δ, 3 —OCH₃; 7,06 et 7,26 δ, une paire de doublets ($J = 2,5$ c/s), 2H furanniques; 7,26 et 8,05 δ, une paire de doublets ($J = 9,5$ c/s) 2H aromatiques en position ortho.

Remerciements—Nous remercions la fondation F.O.R.G.E. pour l'octroi d'une bourse de Recherche. Nous remercions également les Drs Orazi, Universidad de la Plata, Argentine, et D. Dreyer, San Francisco State College, San Francisco, U.S.A., pour l'envoi d'échantillons. Nous remercions enfin Mlle. M.E. Gómez pour la mesure des spectres RMN.

* Nous remercions le Dr. Paulino Rojas du Département de Botanique de l'ITESM pour l'identification des plantes. Le "voucher" a été déposé au Dpt. de Botanique sous le No. 7143.

¹ P. C. STANLEY, *Trees and shrubs of Mexico*, Vol. I, p. 538, Smithsonian Institution, Washington D.C. (1961).

² A. V. ROBERTSON, *Australian J. Chem.* **16**, 451 (1963).

³ V. K. BHALLA, U. R. NAYAK et S. DEV, *J. Chromatog.* **26**, 54, (1967).