

## COMPOSITAE

FLAVONOIDES IN *VERNONIA* ARTEN

H. WAGNER, M. A. IYENGAR, O. SELIGMANN und L. HÖRHAMMER

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München, Karlstraße 29 Deutschland

und

W. HERZ

Department of Chemistry, Florida State University, Tallahassee, FL 32306 U.S.A.

(Eingegangen 15 Mai 1972. Angenommen 19 Mai 1972)

**Key Word Index**—*Vernonia cinerea*; *Veronia patens*; Compositae; luteolin-7-*O*-glucoside; quercetin-3-*O*-methyl ether.

*Pflanze und Herkunft.* *Vernonia cinerea* (L.) Less., gesammelt von Dr. E. L. Tyson, zwischen Las Salinas und der Küste, südlich von Aguadulce, Panama, am 28. Dezember 1970 (Tyson 6390, im Herbarium der Florida State University). *Veronia patens* H.B.K. gesammelt von Dr. E. L. Tyson am 28. Feb. 1971 in der Nähe von Summit Garden, Canal Zone, Panama (Tyson 639, im Herbarium der Florida State University). *Bisherige Untersuchung:* Keine über Flavonoide.

*Isolierung und Identifizierung der Verbindungen.* Die oberirdischen Teile der Pflanze wurden zuerst mit  $\text{CHCl}_3$  und dann mit MeOH extrahiert. Nach Abtrennung des Chlorophylls durch Digerieren der MeOH Extrakte mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  und Ausschütteln mit  $\text{CHCl}_3$ , Gewinnung eines Flavongemisches durch Extraktion der wäßrigen Lösung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und EtOAc. Chromatographie des aus  $\text{At}_2\text{O}$  und EtOAc erhaltenen Mischkristallisates an Zellulosesäulen mit 30% iger HOAc bzw. an Kieselgelsäule mit EtOAc-MeOH- $\text{H}_2\text{O}$  (100 : 16,5 : 13,5) ergibt die unten genannten Aglyka und Glykoside.

*Luteolin-7-mono- $\beta$ -D-glucopyranosid* wurde nur in *V. cinerea* gefunden und durch Vergleich mit auth. Substanz, Hydrolyse, Cochromatographie in 3 Systemen, UV- und IR-Analyse identifiziert.

*Quercetin*, *Luteolin* und *Kämpferol* wurden von *V. patens* wie oben identifiziert. Ferner wurden 2 Glykoside des Quercetins auch in *V. patens* gefunden, aber wegen geringer Konzentration und schlechter Trennung nicht weiter identifiziert.

*Quercetin-3-methyläther* wurde in großer Menge aus der Ätherfraktion und in geringer Menge aus EtOAc extrahiert und identifiziert.

Yang und Mitarbeiter<sup>1</sup> haben schon im Jahre 1960 in Tabakblüten ein 3-*O*-Methyl-*quercetin* vorläufig identifiziert, das schon früher synthetisiert<sup>2-4</sup> wurde. Harborne<sup>5</sup> und

<sup>1</sup> C. H. YANG, H. D. BRAYMER, E. L. MURPHY, W. CHORNEY, N. SCULLY und S. H. WENDER, *J. Org. Chem.* **25**, 2063 (1960).

<sup>2</sup> R. KUHN und I. LÖW, *Chem. Ber.* **77B**, 211 (1944).

<sup>3</sup> A. C. JAIN, K. S. PANKAJAMANI und T. R. SHESHADRI, *J. Sci. Indian Res.* **12B**, 127 (1953).

<sup>4</sup> T. R. SHESHADRI, *Tetrahedron* **6**, 169 (1959).

<sup>5</sup> J. HARBORNE, *Comparative Biochemistry of Flavonoids*, Academic Press, London (1967).

Mabry<sup>6</sup> haben einige UV-Daten und Schmelzpunkte angegeben, die sehr wahrscheinlich von einem Syntheseprodukt stammen. Aus *Goodenia strophidata* haben Middleton und Jefferies<sup>7</sup> und kürzlich aus *Eupatorium species* Herz und Mitarbeiter<sup>8</sup> dieselbe Verbindung isoliert. Schmp. 265–267° (Lit. 272–273°) (Umwandlungspunkt 234°) UV: (MeOH)  $\lambda_{\max}$  255, 268 (sch), 357; (NaOAc)  $\lambda_{\max}$  273, 324 (sch), 393; (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$  270, 376; (AlCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$  276, 304 (sch), 393, 440; (AlCl<sub>3</sub>-HCl)  $\lambda_{\max}$  268, 297, 362, 404; (NaOMe)  $\lambda_{\max}$  273, 321, 408.

IR. Hydroxyl-2500–3450 cm<sup>-1</sup>; Carbonyl 1645 cm<sup>-1</sup>. NMR: DMSO-*d*<sub>6</sub> + (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D), TMS Intern St. H-2'  $\delta$  = 7,65 ppm (*d*) *J* = 2; H-6'  $\delta$  = 7,57 ppm (*q*) *J* = 9, *J* = 2; H-5'  $\delta$  = 7,00 ppm (*d*) *J* = 9; H-8  $\delta$  = 6,50 ppm (*d*) *J* = 2; H-6  $\delta$  = 6,29 ppm (*d*) *J* = 2; OCH<sub>3</sub>- $\delta$  = 3,86 ppm (*s*). Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin liefert ein Tetraacetat Schmp. 175° (Lit. 185°). IR des Acetates: Ester-Carbonyl 1750 cm<sup>-1</sup>, Flavon-Carbonyl 1645 cm<sup>-1</sup>. NMR des Acetates (CDCl<sub>3</sub>) H-6'–H-2'  $\delta$  = 7,95 bis 8,12 ppm (*m*); H-5'  $\delta$  = 7,37 (*d*) *J* = 9; H-8  $\delta$  = 7,33 (*d*) *J* = 2; H-6  $\delta$  = 6,86 (*d*) *J* = 2; OCH<sub>3</sub>  $\delta$  = 3,86 (*s*); OAc 5  $\delta$  = 2,48 (*s*); OAc-3',4',7  $\delta$  = 2,35 (*s*).

*Anerkennung*—Diese Arbeit wurde teilweise gefördert durch Grants des U.S. Public Health Service (GM-05814 und CA-13121).

<sup>6</sup> T. J. MABRY, K. R. MARKHAM und M. B. THOMAS, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, New York (1970).

<sup>7</sup> E. J. MIDDLETON und P. R. JEFFERIES, *Austral. J. Chem.* **21**, 2349 (1968).

<sup>8</sup> W. HERZ, S. GIBAJA, S. V. BHAT und A. SRINIVASAN, *Phytochem.* **11**, 2625 (1972).

Phytochemistry, 1972, Vol. 11, pp. 3087 to 3088. Pergamon Press. Printed in England.

## FLAVONOL-3-GLYCOSIDES IN EIGHT *HYMENOXYS* SPECIES

H. WAGNER, M. A. IYENGAR and L. HÖRHAMMER

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München, Karlstr. 29, Germany

and

W. HERZ

Department of Chemistry, Florida State University, Tallahassee, FL 32306, U.S.A.

(Received 23 May 1972. Accepted 2 June 1972)

**Key Word Index**—*Hymenoxys* spp. Compositae; quercetin, isorhamnetin and kaempferol glycosides.

**Plants and Sources.** *Hymenoxys anthemoides* (Juss.) Cass. collected by P. R. Legname and A. R. Cuezzo on 23 Dec. 1965, 4 miles from Santa Rosa at the junction of the road to Bella Vista and on 24 Oct. 1966, at 42 km along the road from Santa Rosa to Leales, Department of Leales, Tucuman Province, Argentina (Legname and Cuezzo No. 5502 and 5595 on deposit in herbarium of Instituto Miguel Lillo, Tucuman, Argentina).

*H. argentea* (Gray) K. F. Parker (Barr No. 68-362), 0.5 mile east of Aripine, Navajo County, at a height of 6500 ft, 16 July 1968.