

Present work. Investigation of fruits and stem with leaves. Each dried and powdered material was extracted separately with light petroleum and then with EtOH. Each extract was chromatographed over silica gel. The light petroleum extract of the stem and leaves afforded. *triacontane*, $C_{30}H_{62}$ m.p. and m.m.p.; *sitosterol* $C_{29}H_{48}O$. $[\alpha]$ IR, m.p. and m.m.p. co-TLC, acetate $[\alpha]$, IR, m.p. and m.m.p.

The ethanolic extract yielded: *cerrosillin* (5,6,3',5'-tetramethoxyflavone)¹ $C_{19}H_{18}O_6$ (M^+ 342) m.p. 136–137°, ν 3000, 2950, 2850, 1640 cm^{-1} , NMR m.m.p. and co-TLC with synthetic sample: and 5,6-dimethoxyflavone² $C_{17}H_{14}O_4$ m.p. 196°, IR, NMR m.m.p. and co-TLC with a synthetic specimen.

Fruits. From the light petroleum extract only triacontane was obtained. The ethanolic extract furnished *cerrosillin* and 5,6-dimethoxyflavone.

Acknowledgements—To Forge foundation for financial help; to Professor P. Crabbe, Syntex, for MS; to Dr. H. Yoshioka, University of Texas for NMR. Pure compounds for comparison were kindly supplied by Professor O'Dreyer, San Francisco University.

¹ D. DREYER, *J. Org. Chem.* **33**, 3576 (1968).

² J. IRIARTE, F. A. KINCL, G. ROSENKRANZ and F. SONDHEIMER, *J. Chem. Soc.* 4170 (1956).

Phytochemistry, 1972, Vol. 11, pp. 2649 to 2651. Pergamon Press. Printed in England.

SCROPHULARIACEAE

NICOTIN UND 3-FORMYL-4-HYDROXY-2H-PYRAN AUS *HERPESTIS MONNIERA**

K. E. SCHULTE, G. RÜCKER und M. EL-KERSCH†

Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

(Eingegangen 28 März 1972)

Key Word Index—*Herpestis monniera*; Scrophulariaceae; nicotine; 3-formyl-4-hydroxy-2H-pyran; luteolin; luteolin-7-glucoside.

Herpestis monniera (Scrophulariaceae) wird in der ayurvedischen Medizin Indiens unter dem Namen 'Brahmi'[‡] zur Behandlung von Nerven- und Herz-Krankheiten verwendet.¹ Die von Basu *et al.*² beschriebenen, als Oxalate kristallisierenden basischen Substanzen bzw. das Alkaloid 'Herpestin'³ sowie das von Bose und Bose isolierte Alkaloid 'Brahmin'⁴

* XXVI. Mitt. "Über Inhaltsstoffe von Arzneipflanzen". Mitt. XXV. K. E. SCHULTE und G. RÜCKER, *J. Chromatograph.* **49**, 317 (1970).

† Aus der Dissertation Universität Münster (1971).

‡ In einigen Gebieten Indiens wird die Bezeichnung 'Brahmi' auch für die Umbellifere *Hydrocotyle asiatica* L. verwendet.

¹ R. N. CHOPRA, S. L. NAYAR und I. C. CHOPRA, in *Glossary of Indian Medicinal Plants*, S. 32, Council of Scientific & Industrial Research, New Delhi (1956).

² N. K. BASU und J. S. WALIA, *Ind. J. Pharm.* **6**, 84, 91 (1944).

³ N. K. BASU und P. R. PABBAL, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **20**, 135 (1947).

⁴ BOSE und BOSE, *J. Med. Ass.* **1**, 60 (1931).

konnten später von Brown und Martin-Smith⁵ in der Droge nicht wieder nachgewiesen werden.

Aus dem Methanolextrakt von *H. monniera** konnte ein Gemisch basischer Stoffe isoliert werden (0,02 % bezogen auf die luftgetrocknete Droge), das im DC etwa 15 mit Alkaloid-Reagenzien (Dragendorff's Reagenz, Kaliumjodoplatinat) anfärbbare Flecken zeigte. Durch mehrfache säulen- und dünnsschichtchromatographische Auftrennung wurden zwei dieser Substanzen (I, II) isoliert.

Die ölige Verbindung I, die dc auch im Wasserdampfdestillat nachgewiesen wurde, erwies sich in ihren spektroskopischen Daten (IR-NMR-, MS-spektrum)^{6,7} und in der dc Analyse als identisch mit Nicotin. Die Auffindung von I in *H. monniera* erklärt die von Malhotra *et al.*⁸ beschriebene neuro-muskulär-blockierende Wirkung des Alkoholextraktes.

Die Substanz II, die ebenfalls eine positive Reaktion mit Dragendorff's Reagenz ergab, erwies sich als stickstoffreie Carbonylverbindung⁹ und wurde über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon III (Schmp. 211°, CH₃OH) gereinigt. Die Elementaranalyse (Gef. C, 47,44; H, 3,34; N, 17,95. Ber. für C₁₂H₁₀N₄O₆: C, 47,08; H, 3,27; N, 18,3 %) und das Mol.-Gew. von 306 (massenspektrometr.) ergab die Summenformel C₁₂H₁₀N₄O₆ für III und demnach die Summenformel C₆H₆O₃ für II. Im IR-Spektrum von II zeigen Banden bei 3400 und 1180 cm⁻¹ eine Hydroxylgruppe sowie Banden bei 1675; 1655 und 1600 ein Dienon.¹⁰ Die Bande bei 2700 cm⁻¹ ist einer Aldehydgruppe zuzuordnen.

Das NMR-Spektrum† von III enthält neben den Resonanzen des 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Restes noch Signale zweier olefinischer Protonen bei 6,81 und 6,36 ppm. Die Resonanzen bei 4,30 ppm sprechen für eine -CH₂-O- Gruppierung und bei 5,20 ppm für eine Hydroxylgruppe.¹⁰ Im Massenspektrum von II‡ deuten die Bruchstücke *m/e* 109 (M-17) auf eine enolische Hydroxylgruppe¹¹ und 97 (M-29) auf eine Aldehydgruppe.¹⁰ Nach diesen Daten ist II ein Pyranaldehyd, der eine Hydroxylgruppe enthält. Die UV-, IR- und MS-spektren von II erwiesen sich als identisch mit den Spektren des 3-Formyl-4-hydroxy-2H-pyran, das von Martin *et al.*¹² erstmalig aus der Alkaloidfraktion von *Conium maculatum* isoliert wurde. Ferner wurden im Methanolextrakt von *H. monniera* Luteolin und Luteolin-7-glucosid nachgewiesen.

EXPERIMENTELLES

Isolierung von I und II. 40 kg der ober- und unterirdischen Teile von *H. monniera* wurden mit Ät₂O und anschließend mit MeOH extrahiert. Der MeOH-Extrakt wurde im Vak. eingeengt, mit 1n HCl aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde mit Ät₂O ausgeschüttelt, die wässrige Phase mit Na₂CO₃ auf pH 10 eingestellt und mehrmals mit CHCl₃ ausgezogen. Die Auszüge wurden nach Trocknen über Na₂SO₄ im Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde säulen- und DC an Kieselgel aufgetrennt. I: *R*_f, 0,75 (CHCl₃-CH₃OH-Ammoniak, 60:10:1); II: *R*_f, 0,56 (Benzol-CH₃OH, 12,5:2,5).

* Das Material wurde im Herbst gesammelt und im Schatten getrocknet. Für die botanische Identifizierung danken wir Herrn Prof. P. V. BOLE, Department of Botany, St. Xavier's College, Bombay.

† δ-Werte in (CD₃)₂SO bezogen auf TMS als äußeren Standard.

‡ Ionenquelle: 70 eV, 200° Direkteinlass-Temperatur 210°.

⁵ I. BROWN und M. MARTIN-SMITH, *J. Chem. Soc.* 2783 (1960).

⁶ NMR-Spectra Catalog, Compiled by N. S. BHACCA, L. F. JOHNSON und J. N. SHOOLERY, *Varian Associates*, Vol. I, Spektrum No. 269.

⁷ E. W. MACLAFFERTY, *Analyt. Chem.* **28**, 312 (1956).

⁸ P. K. DAS, C. L. MALHOTRA und N. S. DHALLA, *J. Pharm. Physiol. Pharmacol.* 136 (1960).

⁹ N. FARNSWORTH, N. A. PILEWSKI und F. G. DRAWS, *Lloydia* **25**, 312 (1962).

¹⁰ D. H. WILLIAMS, I. FLEMING, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart (1968).

¹¹ W. BENZ, *Massenspektrometrie organischer Verbindungen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M., S. 177 (1969).

¹² O. A. KOLEOSO, S. M. C. DIETRICH und R. O. MARTIN, *Biochemistry* **8**, 4172 (1969).

Isolierung von Luteolin und Luteolin-7-glucosid. Der MeOH-Extrakt (16 kg Droge) wurde im Vak. eingeengt und mit H₂O aufgenommen. Die wässrige Lösung wurde mit ÄtOAc ausgezogen und die Flavonoide aus dem Extrakt säulen- und DC-chromatographisch (Polyamid, Cellulose) isoliert. Luteolin: UV 347; (291); 267; 253 nm. Luteolin-7-glucosid: UV 346; (267) 254 nm.^{1,3}

^{1,3} T. J. MABRY, K. R. MARKHAM und M. B. THOMAS, *Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, Berlin (1970).

Phytochemistry, 1972, Vol. 11, pp. 2651 to 2652. Pergamon Press. Printed in England.

UMBELLIFERAE

SESELI ACETYLENE FROM *ERYNGIUM BOURGATTI*

D. DRAKE and J. LAM

Department of Organic Chemistry, Chemical Institute, University of Aarhus,
8000 Aarhus C, Denmark

(Received 15 February 1972)

Key Word Index—*Eryngium bourgatti*: Umbelliferae; acetylenes; 6-pentyl-2-[2-oxo-butin-(3)-ylden]-tetrahydropyran; falcarinone; 4-hydroxy-1,1,5-trimethyl-2-formyl-cyclohexadien-(2,5)-angelicate.

A recent publication¹ described the isolation and characterisation of a new type of acetylenic compound from *Seseli hippomarathrum*. This compound, 6-pentyl-2-[2-oxo-butin(3)-ylden]-tetrahydropyran (II), is of interest because it contains a terminal acetylenic bond (relatively rare in nature). We wish to report the isolation of this compound, in higher concentration, from another member of the Umbelliferae, *Eryngium bourgatti* (Gouan).

The combined, crude, plant extracts were chromatographed on silica gel columns, fractions containing the same chromophore, as assayed by UV spectroscopy, were combined and purified by preparative TLC on silica gel. The first compound eluted from the column was the well-characterised falcarinone (I), widespread throughout the Umbelliferae. Spectral characterisation proved identical with reported data.^{2,3}

The major component (II) was eluted with a more polar solvent and possessed a maximum on the UV at 288 nm. The IR spectrum showed the presence of a terminal acetylenic group (3300, 2090, 640 cm⁻¹), a carbonyl group at a low wavenumber (1630 cm⁻¹) and an enoether grouping (extremely strong band at 1570 cm⁻¹). The MS showed a molecular ion at *m/e* 220, corresponding to a molecular formula of C₁₄H₂₀O₂. The NMR spectrum showed the presence of a single acetylenic proton (singlet, area 1, 7.1 τ), a single olefinic proton (singlet, area 1, 4.2 τ , slightly split by long range coupling), a methyl group terminating a saturated chain (broad triplet, area 3, 9.15 τ) and a broad peak centered at 8.6 τ , corresponding to 12 methylene protons. In addition, multiplets at 5.6, 6.8, and 7.1 τ , each corresponding to 1 proton, accounted for the remaining protons in the molecule. Comparison

¹ F. BOHLMANN and C. ZDERO, *Chem. Ber.* **104**, 2354 (1971).

² F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI and K.-M. KLEINE, *Chem. Ber.* **94**, 958 (1961).

³ F. BOHLMANN, U. NIEDBALLA and K.-M. KLEINE, *Chem. Ber.* **99**, 3552 (1966).