

D-Pinitol. Des extraits éthanoliques concentrés, on a également précipité par CHCl_3 un produit, p.f. 187–190°, $[\alpha]_D +72,6^\circ$, (c 1, CHCl_3), $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$, positif avec l'anthrone et Molisch. Comparé avec le D-pinitol (p.f. mixte, IR, chromatographie⁷) le produit isolé n'a montré aucune différence. En plus du D-pinitol, le D-glucose et le D-galactose ont été identifiés dans les extraits aqueux et éthanoliques de la fleur.

Diméthyl-3,4' kaempférol. L'extrait éthanolique débarassé de l'allantoïne et du D-pinitol est passé sur une colonne d'acide silicique; le benzène élue un solide jaune pâle que l'on recristallise de l'acétone; p.f. 235°; $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Le spectre UV⁸ (λ_{max} (ϵ) = 208 (32 390), 268 (20 440) et 356 (15 090) nm) est indicatif d'un flavonoïde. Le diacétate, p.f. 161–163°, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8$, présente le spectre de RMN⁹ suivant: (CDCl_3 , déplacements chimiques en p.p.m., valeurs de δ) 2,37(s) 3H; 2,50(s) 3H; 3,86(s) 3H; 3,93(s) 3H; 6,87(d) 1H et 7,37(d) 1H (J 2 Hz); 7,08(d) 1H et 8,12(d) 1H (J 9,5 Hz). La présence d'un groupement méthoxy en 4' est démontrée par l'obtention de l'acide *p*-méthoxybenzoïque, lors de la dégradation alcaline. Ces différentes données conduisent à établir la formule de la dihydroxy-5,7 diméthoxy-3,4' flavone ou diméthyl-3,4' kaempférol. Ce produit a été isolé à deux reprises de sources naturelles,^{10,11} et sa synthèse est également décrite.^{12,13}

Remerciements—Nous tenons à remercier le Dr. Gérard Teller, du laboratoire de spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie de Strasbourg, pour l'envoi de spectres, et les Drs. Jefferies de l'University of Western Australia, ainsi que V. Plouvier du Museum d'Histoire Naturelle de Paris pour l'envoi d'échantillons. Nous remercions également la Research Corporation et Syntex S.A. de México pour des bourses de Recherche qui ont rendu possible la réalisation de ce travail.

⁷ V. PLOUVIER, *Compt. Rend.* **241**, 983 (1955); **247**, 2190 (1958).

⁸ T. J. MABRY, K. R. MARKHAM et M. B. THOMAS, dans *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, Berlin (1970).

⁹ J. MASSICOT et J. P. MARTHE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962 (1962).

¹⁰ S. A. POPRAVKO, A. I. GUREVICH et M. N. KOLOSOV, *Khim. Priv. Soedin.* **5**, 476 (1969), *Chem. Abs.* **73**, 85062b (1970).

¹¹ E. WOLLENWEBER et K. EGGER, *Z. Pflanzenphysiol.* **65**, 427 (1971).

¹² R. ROBINSON et J. SHINODA, *J. Chem. Soc.* 1980 (1925).

¹³ H. M. LYNCH, T. M. O'TOOLE et T. S. WHEELER, *J. Chem. Soc.* 2063 (1952).

Phytochemistry, 1973, Vol. 12, pp. 725 to 726. Pergamon Press. Printed in England.

GLUCOSINOLATES IN *BOSCIA SENEGALENSIS*

A. KJÆR and A. SCHUSTER

Department of Organic Chemistry, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark
and

P. DELAVEAU and B. KOUDOGBO

Laboratoire de Phytopharmacologie et Biologie, Université René-Descartes, Paris, France

(Received 23 October 1972. Accepted 8 November 1972)

Key Word Index—*Boscia senegalensis*; Capparidaceae; methyl glucosinolate; isopropyl glucosinolate.

Plant. *Boscia senegalensis* Lam., Capparidaceae. **Occurrence.** West Africa (Senegal, Cote d'Ivoire). **Previous Work.** *Boscia fischeri* Pax (wood).¹

¹ A. KJÆR and H. THOMSEN, *Phytochem.* **2**, 29 (1963).

Leafless twigs. Disintegrated material was repeatedly extracted with hot 70% MeOH. The MeOH-free extract was subjected to ion exchange on a Dowex 1 $\times$ 1 column, followed by elution with a 5% K₂SO₄-solution as previously described.² Myrosinase-catalyzed hydrolysis of the purified glucosinolate fraction, performed in the usual fashion,² gave an isothiocyanate fraction which, on GLC, exhibited a major and a minor peak, indistinguishable, in retention times, from methyl and 2-propyl isothiocyanates, respectively. Faint traces of a third constituent, possessing a retention time identical with that of 2-butyl isothiocyanate, were discernable. On treatment with NH₃ in MeOH, the isothiocyanate fraction was converted into a mixture of thioureas, which after separation on a silica gel column, with an EtOH-gradient in CHCl₃ as the eluent, afforded crystalline specimens of 1-methyl and 1-(2-propyl)-thiourea, indistinguishable (m.m.p., IR and MS) from authentic specimens. Methylglucosinolate appears to be a widely occurring, thus far family-specific constituent of Capparidaceae¹ (see Ref. 3). In contrast, 2-propyl- and 2-butyl-glucosinolate, not infrequently encountered in Cruciferae, have been recorded only in a few members of Capparidaceae,¹ and, in these cases, to the exclusion of methylglucosinolate. The present finding constitutes the first case of co-occurrence of glucosinolates with methyl, 2-propyl, and, possibly, 2-butyl side chains.

² A. KJÆR and A. SCHUSTER, *Phytochem.* 10, 3155 (1971).

³ R. GMEIN and A. KJÆR, *Phytochem.* 9, 569 (1970).

Phytochemistry, 1973, Vol. 12, pp. 726 to 727. Pergamon Press. Printed in England.

ISOLATION OF OBLIQUIN FROM *PHAENOCOMA PROLIFERA*

F. BOHLMANN and H. FRANKE

Organisch- Chemisches Institut der Technischen Universität, Berlin

(Received 9 October 1972. Accepted 21 October 1972)

Key Word Index—*Phaenocoma prolifera*; Compositae; coumarin; obliquin.

The roots of *Phaenocoma prolifera* (L) D.Don. (tribe, Inuleae) contain obliquin (I) previously isolated from *Ptaeroxylon obliquum* (Sapindaceae).¹ The structure of I has been established by direct comparison of the spectroscopic data and by synthesis starting with aesculetin. Partial acetylation (II) and alkylation with 1,4-dibromo-2-methyl-2-butene yields the ether III, its structure being elucidated by comparing its NMR data with those of IV, obtained by hydrolysis. III, on reaction with KOH yields racemic I.

The occurrence of such a special coumarin in different families may be of chemotaxonomical importance.

EXPERIMENTAL

Isolation of I. 200 g fresh, ground material of *Phaenocoma prolifera* (L) D.Don. was extracted with Et₂O. The extract was purified by TLC (Et₂O-light petrol., 1:3) yielding 10 mg I, identical with authentic material.

¹ F. M. DEAN and B. PARTON, *J. Chem. Soc.* 526 (1969).