

isolation by demethylation of chelerythrine, a major alkaloid of the bark, can be dismissed because it was shown by TLC that fagaridine was present in a specimen of crude alkaloids isolated from the bark by benzene extraction, and precipitation as the hydrochlorides by treatment of the extract with cold dilute hydrochloric acid. Under these conditions demethylation of chelerythrine could not have taken place.

EXPERIMENTAL

Following the procedure used in previous investigations,^{1,2} a red material corresponding to the 'fagaridine' of Paris and Moyse-Mignon was obtained from dried root bark. It was resolved by TLC on silica gel with cyclohexane-CHCl₃-NH₄Et₂ (5:4:1) into four components. The major component, the second slowest moving, was isolated by preparative TLC. Recrystallized from MeOH it formed yellow crystals m.p. 269–270° (Found: C, 68.1; H, 4.6; N, 4.2. C₂₀H₁₇O₅N requires: C, 68.4; H, 4.8; N, 4.0%) $\nu_{\max}$ (KBr) 3420 (broad), 3040, 2915, 2870, 1610, 1550, 1485, 1350, 1280, 950, 725 cm⁻¹. UV absorption, quoted above, was determined in ethanol solution, and NMR in trifluoroacetic acid with tetramethylsilane as standard.

Phytochemistry, 1973, Vol. 12, p. 2317 to 2318. Pergamon Press. Printed in England.

FLAVONE AUS *DIGITALIS FERRUGINEA**

SEDAT IMRE, RASIM TULUS und INCI SENGÜN

Pharmazeutische Fakultät der Universität Istanbul, Türkei

(Eingegangen 12. April 1973. Angenommen 1. Mai 1973)

Key Word Index—*Digitalis ferruginea*; Scrophulariaceae; flavonoids; luteolin, hispidulin (dinatin), a scutellarein dimethyl ether.

Pflanze und Herkunft. *Digitalis ferruginea* L.; gesammelt im Juli 1969 in der Nähe von Demirköy, Osttrazien-Türkei.

Isolierung und Identifizierung. Die getrocknete Blätter wurden mit 80% igem EtOH extrahiert. Nach Entfernung von EtOH wurde der wässrige Rückstand zuerst mit Petrol., dann mit C₆H₆ und schliesslich mit Et₂O extrahiert. Laut Polyamid-DC (MeOH) enthielt nur der Et₂O-Extrakt 3 Flavon-Verbindungen: DF-F₁ (R_f = 0,17), DF-F₂ (0,32), DF-F₃ (0,39). Sie konnten durch mehrmalige Polyamid-SC (MeOH-H₂O) in folgenden Ausbeuten isoliert werden: 16 mg; 29 mg; 13 mg (ausgehend von 1,5 kg trockenem Blattmaterial).

DF-F₁ (=Luteolin). Die Identifizierung erfolgte durch Mischschmp. mit auth. Substanz, Cochromatographie, UV- und IR-Spektroskopie.

DF-F₂ (=Hispidulin, Dinatin). Hellgelbe Nadeln aus MeOH. Schmp. 287–289° (Lit.^{1,2} 291–292°, 289–290°). UV: (MeOH) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 275 (4,09), 337 (4,31). IR: (KBr) Hydroxyl 2570–3560 cm⁻¹, Carbonyl 1650 cm⁻¹. NMR: (DMSO) δ = 3,79 (3H, s, -OCH₃), δ = 6,58 (1H, s, H-8), δ = 6,74 (1H, s, H-3), δ = 6,93 (2H, d, H-3' u. H-5', J 8,5), δ = 7,92 (2H, d, H-2' u. H-6', J 8,5), δ = 12,75 (1H, s, C₅-OH). C₁₆H₁₂O₆ ber. 64,00% C u. 4,03% H; gef. 63,55% C u. 4,70% H. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lieferte ein Triacetat: Farblose Nadeln aus MeOH. Schmp. 166–168° (Lit.^{1,2} 168–170°, 168–169°). C₂₂H₁₈O₉ ber. 61,97% C u. 4,25% H; gef. 62,19% C u. 4,32% H.

* Mitt. VIII über "Flavon- und Anthrachinon-Farbstoffe der Digitalis-Arten".

¹ HERZ, W. und SUMI, Y. (1964) *J. Org. Chem.* **29**, 3438.

² PHADKE, P. S., RAMA RAO, A. V. und VENKATARAMAN, K. (1967) *Indian J. Chem.* **5**, 131.

Die IR-Überlagerungsspektren von DF-F₂ mit auth. Hispidulin (5,7,4'-Trihydroxy-6-methoxyflavon) sind deckungsgleich und im Mischschmp. keine Depression.

DF-F₃. Hellgelbe Nadeln aus MeOH. Trotz mehrmaliger Polyamid-SC nicht in ganz reiner Form, Schmp.-Bereich 242–250°. UV: (MeOH) $\lambda_{\max}$ 276, 335; (NaOAc) $\lambda_{\max}$ 278, 353; (NaOAc-H₃BO₃) $\lambda_{\max}$ 276, 335. IR: (KBr) Hydroxyl 2750–3600 cm⁻¹, Carbonyl 1650 cm⁻¹. NMR: (DMSO) δ = 3,78 (3H, s, -OCH₃), δ = 3,86 (3H, s, -OCH₃), δ = 6,59 (1H, s, H-8), δ = 6,82 (1H, s, H-3), δ = 7,08 (2H, d, H-3' u. H-5', J 9), δ = 8,00 (2H, d, H-2' u. H-6', J 9), δ = 12,80 (1H, s, C₅-OH). Nach NMR-Daten handelt es sich bei DF-F₃ um einen Dimethyläther des Scutellareins (5,6,7,4'-Tetrahydroxyflavon) und UV-Verschiebungen deuten auf die Struktur 6,7-Dimethoxyscutellarein (*Cirsimaritin*, Schmp. 258–259°)³ hin.

Anerkennung—Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Wagner und Herrn O. Seligmann für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Prof. Dr. W. Herz für eine Probe von Hispidulin herzlichst.

³ FARKAS, L., STRELISKY, J. und MAJOR, A. (1967) *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **53**, 211.

Phytochemistry, 1973, Vol. 12, pp. 2318 to 2319. Pergamon Press. Printed in England.

NEW ISOFLAVONE GLYCOSIDES FROM *IRIS FLORENTINA*

KIYOSHI TSUKIDA, KAYOKO SAIKI and MASAYOSHI ITO

Kobe Women's College of Pharmacy, Kobe 658, Japan

(Received 19 April 1973. Accepted 15 May 1973)

Key Word Index—*Iris florentina*; Iridaceae; isoflavone glycoside; irilone-4'-glucoside; irisolone-4'-bioside.

Recently the presence of irilone (5,4'-dihydroxy-6,7-methylenedioxy-isoflavone)¹ has been described from *Iris germanica* L. We wish to report the isolation and structure determination of two new isoflavone glycosides, irilone-4'-glucoside (I) and irisolone-4'-bioside (II), from the rhizomes of *I. florentina* L. (white flowered variety, cultivated in Kobe City). Isoflavones previously reported from the rhizomes of the species include irigenin, iristectorigenin-B, irisolone, irisflorentin² and irifloside.³ Isolation of the acetates of the new glycosides from the EtOH extract was accomplished by a conventional acetylation, followed by column chromatography on silica gel. GLC estimation on the content ratio of I or II to iridin, the major isoflavone, was ca. 0.1 or 0.3, respectively.

Irilone-4'-glucoside (I). Penta-acetate: colorless needles from CHCl₃-MeOH, m.p. 233–235°; MS *m/e* 670 (M⁺), 340.0576 (Calc. for C₁₈H₁₂O₇: 340.0583; aglycone mono-acetate), 331.1033 (Calc. for C₁₄H₁₀O₉: 331.1029; tetraacetyl pyronium ion), 271 (331-HOAc), 211 (331-2HOAc), 169 (211-CH₂CO); UV (EtOH) nm 260, 320 (infl.), unshifted by NaOAc, AlCl₃ or NaOH; IR (CHCl₃) cm⁻¹ 1750, 1234 and 1040 (acetate), 1646 (C=O), 923 (OCH₂O); NMR (CDCl₃) δ ppm 2.03s and 2.06s (12H, 4OAc), 2.40s (3H,

¹ DHAR, K. L. and KALLA, A. K. (1973) *Phytochemistry* **12**, 734.

² MORITA, N., ARISAWA, M., KONDO, Y. and TAKEMOTO, T. (1973) *Chem. Pharm. Bull.* **21**, 600.

³ MORITA, N., ARISAWA, M., KONDO, Y. and TAKEMOTO, T. (1973) presented at the 93th Annual Meeting of Pharmaceutical Society of Japan (April 1973).