

units are in the same range as those of the dolichols (C_{70} – C_{115})¹⁶ which, however, possess a saturated isoprene end unit.

Acknowledgements—We thank Professor E. Stenhagen and Dr. W. Pimlott for MS of the polyprenol fraction. We also thank Professor M. Johansson for bark samples and Dr. C. Enzell for a sample of torulosol.

Phytochemistry, 1974, Vol. 13, pp. 1292 to 1293. Pergamon Press. Printed in England.

FRIEDELAN-3,28-DIOL AND A TETRA-*O*-METHYLMORIN FROM *MORTONIA PALMERI*

XORGE A. DOMINGUEZ and A. YEPES MENESES

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

(Revised Received 5 November 1973)

Key Word Index—*Mortonia palmeri*; Celastraceae; friedelan-3,28-diol; 3,7,2',4'-tetramethoxy-5-hydroxy-flavone.

Plant. *Mortonia palmeri*. *Uses.* None. *Source.* San Roberto, Coah., October 1970, Voucher Specimen 7243. *Previous work.* Only on sister species, *M. gregii*,¹ sesquiterpenoid lactones.

Present work. The dried aerial part (1500 g) was extracted with light petrol. (b.p. 30–60°). On evaporation of the solvent, 79 g of resinous paste were left. 30 g of this residue were chromatographed on silica gel and eluted with petrol., followed by C_6H_6 , $CHCl_3$, acetone and EtOAc. The C_6H_6 – $CHCl_3$ eluted friedelan-3,28-diol recrystallized from MeOH, m.p. 270–272°, $C_{30}H_{52}O_2$, $M^+ 444$; soln Chl. $[\alpha]_{589} + 1.08^\circ$; $[\alpha]_{578} + 1.06^\circ$; $[\alpha]_{546} + 1.00^\circ$; $[\alpha]_{436} - 11.0^\circ$; $[\alpha]_{365} - 58.4^\circ$; $[\alpha]_{316} - 53.0^\circ$. IR, UV, NMR, singlet at δ 3.25 (2H), MS² m/e (abundance %). $M + 1$ 445 (11.8), $M^+ 444$ (29.9), 429 (26.2) 426 (17.4), 411 (14.8), 395 (3.6), 390 (12.5), 277 (25), 276 (32), 275 (72), 249 (25), 248 (34), 231 (55), 206 (43), 203 (26), 195 (96), 189 (36), 179 (37), 177 (100), 109 (54), 83 (95), 69 (76), 55 (56). Diacetate, m.p. 250–253°, $C_{34}H_{56}O_4$, soln Chl. $[\alpha]_{589} + 18.1^\circ$; $[\alpha]_{578} + 19.4^\circ$; $[\alpha]_{546} + 21.6^\circ$; $[\alpha]_{436} + 36^\circ$; $[\alpha]_{365} + 53.8^\circ$; $[\alpha]_{316} + 60.3^\circ$. IR, UV, NMR, two singlets at δ 2.01, 2.05.

The $CHCl_3$ eluted 3,7,2',4'-tetramethoxy-5-hydroxyflavone as yellow crystals, m.p. 141–143° $C_{19}H_{18}O_7$ $M^+ 358$; Shinoda, $FeCl_3$ and Wilson tests were positive. UV in MeOH, MeOH– $AlCl_3$, MeOH– $AlCl_3$ –HCl, MeOH–AcONa showed the expected absorptions and shifts,³ ν 3300, 2900–2840, 1640, 1600, 1580, 1500, 1150, 1020, 900, 870 cm^{-1} . NMR δ 12.5 (*d*, 1H), 7.4 (*s*, 1H), 7.0 (*d*, 1H), 6.5 (*d*, 1H), 6.4 (*d*, 1H), 3.9–4.02 (4*s*, 12H). Acetate $C_{21}H_{20}O_8$, m.p. 167–169°, UV, the IR and NMR, showed the presence of monoacetate. On KOH fusion, 2,4-dimethoxybenzoic acid was isolated. IR, m.m.p. Identification was confirmed

¹ ROMO DE VIVAR, A., GUEVARA, J., GUERRERO, C. and ORTEGA, A. (1972) *Rev. Latinoamer. Quim.* **3**, 1.

² GOVINDACHARI, T. R., VISWANATHAN, N., PAI, B. R., RAO, U. R. and SRINIVASAN, M. (1967) *Tetrahedron* **23**, 1901.

³ MABRY, T. J., MARKHAM, K. R. and THOMAS, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer, New York.

by comparison (UV, IR, NMR, m.m.p., co-chromatography) with a synthetic sample of morin 3,7,2',4'-tetramethyl ether.

Acknowledgements—To Professor Ernest Eliel, North Caroline University, for mass spectra, to Dr. Paulino Rojas, Botanical Dept., I.T.E.S.M. for plant identification to Syntex Corporation de Mexico for a research grant.

Phytochemistry, 1974, Vol. 13, pp. 1293 to 1294. Pergamon Press. Printed in England.

DIE FREIEN STEROIDE IN *LARREA DIVARICATA*

G. HABERMEHL und B. CHRIST

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, 61 Darmstadt,
Schlossgartenstrasse 2, Deutschland

(Eingegangen 21. November 1973)

Key Word Index—*Larrea divaricata*; Zygophyllaceae; steroids; cholesterol; campesterol; stigmasterol; sitosterol.

AUS DEN Blättern von *Larrea divaricata* läßt sich die pharmakologisch wichtige Nordihydroguajaretsäure gewinnen.¹ Vor kurzem berichteten wir über Isolierung eines ebenfalls hierin enthaltenen Glycosidgemisches, sowie Auftrennung der daraus gewonnenen Aglyca und deren Strukturaufklärung.² Ein gleichfalls isoliertes, bislang noch nicht identifiziertes Steroidglycosid veranlaßte uns zur Untersuchung der nicht glycosidisch gebundenen Steroide, über die wir im folgenden berichten.

TABELLE 1. RETENTIONSZEITEN (REL. ZU CHOLESTERIN) DER STEROIDE AUS *L. divaricata* (L.) UND AUTHENT. MATERIAL (Vgl)

Peak	% aus GC	OV 225 ⁽ⁱ⁾		XE 60 ⁽ⁱⁱ⁾		OV 225 ⁽ⁱⁱⁱ⁾		Steroid	M ⁺
		L	Vgl.	L	Vgl.	L	Vgl.		
a	5.9	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	Cholesterin	386
b	0.7	1,16				1,19		Nicht identifz.	
c	4.9	1,34	1,34	1,34	1,35	1,30	1,30	Campesterin	400
d	3.1	1,43	1,43	1,42	1,43	1,38	1,38	Stigmasterin	412
e	86.0	1,72	1,72	1,74	1,75	1,62	1,62	Sitosterin	414
f	0.3	2,04				1,92		Nicht identifz.	(416?)

Gaschromatographie: Analytische GC wurde auf folgenden Säulen durchgeführt: (i) 1% OV 225 auf 60/80 mesh Gaschrom Q; 2 m Glas, 5 × 1 mm; Säule 230°, Detektor (FID) 270°; N₂ 50 ml/min; R_f-Cholesterin 12,2 min. (ii) 2% XE 60 auf 80/100 mesh Chromosorb G; 2 m Glas, 5 × 1 mm; Säule 222°, Detektor (FID) 270°; N₂ 50 ml/min; R_f-Cholesterin-TMS 10,6 min. (iii) 1% OV 225 auf 60/70 mesh Gaschrom Q; 3 m Glas, 5 × 1 mm; Säule 240°, Detektor (FID) 270°; N₂ 60 ml/min; R_f-Cholesterin-TMS 16,8 min.

Die Gewinnung der freien Steroide aus getrockneten Blättern erfolgte durch erschöpfende Extraktion mit Petroläther, Säulenchromatographie an Aluminiumoxid und anschließende präparative Schichtchromatographie an Kieselgel. Dabei ließ sich eine farblose,

¹ (a) WALTER, C. W. und GISVOLD, O. (1945) *J. Am. Pharm. Ass.* **34**, 78; (b) GISVOLD, O. (1948) *J. Am. Pharm. Ass.* **37**, 194.

² HABERMEHL, G. und MÖLLER, H. (1974) *Liebigs Ann. Chem.* (im Druck).