

(d_{H} 9 Hz), 8.15 (d_{H} 9 Hz) Mass (m/e): 372 (M^+), 358, 357 (base peak), 341, 314, 299, 271, 243, 195, 172, 167, 157, 135. Found: C, 64.29; H, 5.31. $C_{20}H_{20}O_7$ requires: C, 64.51; H, 5.37%.

Alkaline degradation of 2. 2 (60 mg) was refluxed in 50% KOH (10 ml) and EtOH (10 ml) for 6 hr under N_2 , cooled, acidified (10% HCl), extracted with Et_2O (4×20 ml) and the Et_2O soln extracted with 10% $NaHCO_3$. The $NaHCO_3$ extract acidified and extracted with Et_2O . Chromatography over Si gel gave a colourless substance (12 mg), mp 182–4°; mmp with anisic acid 182–4°. Superimposable IR spectrum with that of anisic acid.

Methylation of 1. 1 (60 mg) in MeOH (5 ml) was treated with an excess of ethereal CH_3N_2 at 5° and left overnight at room temp. The residue was hydrolyzed with 2 N HCl (5 ml) in MeOH (2 ml) at 100° for 3 hr, and processed as usual to give 4, which was crystallized from Et_2O as yellow crystals (15 mg) mp 186–9°; TLC: R_f 0.2 ($EtOAc$ -MeOH, 5:1). It gave an olive-green colour with $FeCl_3$ and magenta colour with $Mg-HCl$. Mass (m/e): 330 (M^+), 315, 312, 301, 287, 135, 121, 120. Found: C, 61.90; H, 4.40. $C_{17}H_{14}O_7$ requires: C, 61.82; H, 4.24%.

Acknowledgements—The collection of plant material and the anticancer tests were undertaken by units of this Institute

receiving support from the National Institute of Health, U.S.A. (Grant No. PL-480-134304).

REFERENCES

1. Dhar, M. L., Dhawan, B. N., Prasad, C. R., Rastogi, R. P., Singh, K. K. and Tandon, J. S. *Indian J. Exp. Biol.* 1972, 10, 172; (1972) *Chem. Abstr.* 26, 2796.
2. Butenandt, A. and Hilgetag, G. (1932) *Ann.* 495, 172; (1932) *Chem. Abstr.* 26, 2796.
3. Rangaswami, S. and Sastry, B. V. R. (1956) *Indian J. Pharm.* 18, 333.
4. Quijano, L., Malanco, F. and Rios, T. (1970) *Tetrahedron* 26, 2851.
5. Farkas, L., Nogradi, M., Sudarsanam, V. and Herz, W. J. (1966) *J. Org. Chem.* 31, 3228.
6. Okigawa, M., Kawano, N., Rahman, W. and Dhar, M. M. (1972) *Tetrahedron Letters* 40, 4125.
7. Natrajan, S., Murti, V. V. S. and Seshadri, T. R. (1969) *Ind. J. Chem.* 7, 751.
8. Mabry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids* p. 55, 56. Springer-Verlag, Berlin.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 234–235. Pergamon Press. Printed in England.

6a,12a-DEHYDRO- α -TOXICAROL, EIN NEUES ROTENOID AUS *AMORPHA FRUTICOSA**

J. REISCH, M. GOMBOS, K. SZENDREI und I. NOVÁK

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, 44 Münster, Hittorfstr 58, W. Germany, dem Forschungsinstitut für Schwerchemie, Veszprém (Ungarn) und dem Pharmakognostischen Institut der Medizinischen Universität Szeged (Ungarn)

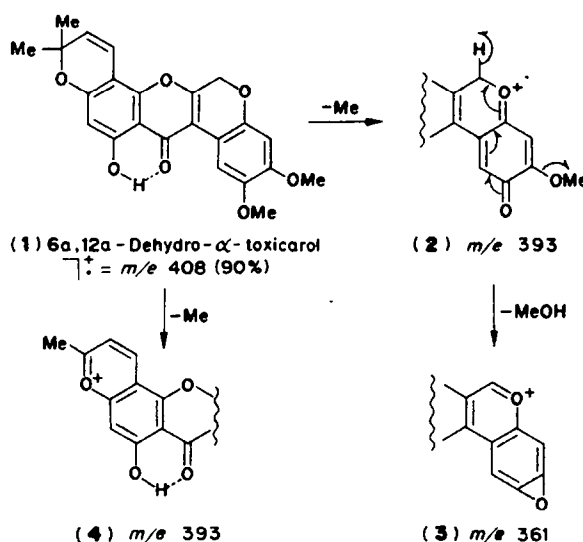
(Eingegangen am 2 Juni 1975)

Key Word Index—*Amorpha fruticosa*; Leguminosae; 6a,12a-dehydro- α -toxicarol; rotenoid.

Aus *Amorpha fruticosa* konnten verschiedene Arbeitsgruppen Rotenoid isolieren, in denen eine isoprenoide Seitenkette in Form eines Dihydrofuranringes gebunden vorliegt [1–5]. Aufgrund allgemeiner biogenetischer Beziehungen [6,7] zwischen isoprenoiden Seitenketten und benachbarten phenolischen OH-Gruppen sollte die Pflanze auch Rotenoid-Moleküle mit anellierten Dihydropyranringen synthetisieren können. Wie sich jetzt herausstellte sind derartige Überlegungen berechtigt.

Bei der Auftrennung der Lipidfraktion der Samen von *Amorpha fruticosa* [8] fiel ein schwer trennbares Gemisch von Substanzen an, von denen die meisten mit Eisenchlorid-Lösung eine positive Phenolreaktion gaben. Der Hauptbestandteil dieses Gemisches erwies sich als 6a,12a-Dehydro- α -toxicarol (1).

Beim massenspektrometrischen Abbau bestehen zwischen den einzelnen Rotenoiden markante Unterschiede, je nach dem ob im Skelett die 6a,12a-Bindung gesättigt oder ungesättigt ist [9,10]. Während bei den gesättigten Grundtypen in der Regel das aus der RDA-



* LIV. Mitt.: "Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie" LIII. Mitt.: Reisch, J.; Körösi, J.; Szendrei K.; Novák, J. u. Minker E.

Spaltung resultierende Radikal-Ion des Chromen-Bruchstücks in höchster Ausbeute entsteht, wird durch die Einführung der Doppelbindung die Stabilität des

Molekül-Ions soweit erhöht, daß es meist in sehr hohen Ausbeuten auftritt. Die Zerfallssignale für das Skelett sind dagegen praktisch verschwunden. Charakteristisch für den Zerfall der 2,3-Dimethoxy-6a,12a-dehydrorotenoid- scheint das Ion $M^+ - 47$ (3) zu sein, dessen Bildung in der im Formelbild wiedergegebenen Weise diskutiert werden kann. Das im ersten Abbauschritt auftretende Ion $M^+ - 15$ (100% rel. Int. 2 bzw 4) resultiert bei 1 zum überwiegenden Teil aus dem Übergang des Molekül-Ions in das äußerst stabile Pyrylium-Ion 4, dessen Auftreten ein wichtiges Indiz für die Anwesenheit einer Dimethylchromen-Partialstruktur ist.

Infolge der im Molekül enthaltenen 6a,12a-Doppelbindung sind das H-1 und die 12-CO-Gruppe nahezu koplanar angeordnet und führen zu der für diesen Rotenoid-typ charakteristischen negativen Abschirmung ($\delta = 8.25$ ppm) [11].

EXPERIMENTELLES

Über die Aufarbeitung der Samen sh. [8]. Die mit CH_2Cl_2 -MeOH (9:1) eluierten Sc-Fractionen hinterließen nach Abdampfen des Lösungsmittels einen gelblichen, wachsartigen Rückstand, aus dem sich durch Umkristallisieren aus Methanol ein kristalliner Niederschlag gewinnen ließ, der sich als Gemisch von mindestens vier Bestandteilen zu erkennen gab. Die weitere Reinigung gelang durch präp. Dc [Kieselgel; Benzol-EtOAc (9:1)]. Die Hauptkomponente (1) wurde aus $CHCl_3$ -MeOH umkristallisiert. Schm. $263-267^\circ$. λ_{max}^{MeOH} : 277 sh. 328, 312, 282, 274 u. 255 nm; log ϵ : (3.31), 3.88, 3.87, 4.28, 4.28 u. 4.22. ν_{max}^{Br} : 1660 (C=O), 1615, 1575, 1510 (arom C=C)

usw. NMR (100 MHz, $DCCl_3$, δ , ppm; 1.45 (6H s; $-C-(CH_3)_2$); 3.85 u. 3.92 ($2 \times 3H$ s; CH_3O-); 4.95 (2H s; $O-CH_2$); zentr. 5.5 [1H d; = $CH-(J 10 Hz)$]; 6.25 (1H s; H-4); 6.55 (1H s; H-10); zentr. 6.6 [1H d; $-CH=$ ($J 10 Hz$)]; 8.25 (1H d; H-1) u. 13.0 (1H s; $OH\cdots OC$).

Dank—J.R. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen.

LITERATUR

1. Acree, J., Jacobson, M. und Haller, A. L. (1943) *J. Org. Chem.* **8**, 572.
2. Crombie, L. und Peace R. (1963) *Proc. Chem. Soc.* 246.
3. Claisse, J., Crombie, L. und Peace, R. (1964) *J. Chem. Soc. (London)* 6023.
4. Kassymow, A. U., Kondratenko, E. S., Rashkes, Ya. V. und Abubakirov, N. K. (1970) *Khim. Prir. Soed.* 197.
5. Kassymow, A. U., Kondratenko, E. S. und Abubakirov, N. K. (1971) *Khim. Prir. Soed.* 115.
6. Szendrei, K., Minker, E., Novák, I. und Reisch, J. (1970) *Herba Hungarica* **9**, 33.
7. Luckner, M. (1969) *Der Sekundärstoffwechsel in Pflanze und Tier* VEB Gustav Fischer Verlag, Jena.
8. Reisch, J., Gombos, M., Szendrei, K. und Novák, I. (1975) *Arch. Pharmaz.* (im Druck).
9. Drewes, S. E. (1974) *Progress in Mass Spectrometry*, Vol. 2, Chroman and Related Compounds, Verlag-Chemie.
10. Rashkes, Ya. V., Kondratenko, E. S., Kassymow, A. U. und Abubakirov, N. K. (1970) *Khim. Prir. Soed.* 194.
11. Crombie, L. und Lown, J. W. (1962) *J. Chem. Soc. (London)* 775.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 235-237. Pergamon Press. Printed in England.

VOLUBILININ, A NEW ISOFLAVONE-C-GLYCOSIDE FROM *DALBERGIA VOLUBILIS* FLOWERS

H. M. CHAWLA, S. S. CHIBBER and T. R. SESHADRI*

Department of Chemistry, University of Delhi, Delhi-110007, India

(Received 11 April 1975)

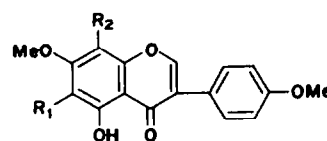
Key Word Index—*Dalbergia volubilis*; Leguminosae; isoflavone C-glycoside; tectorigenin 4'-methylether 8-C-glucoside.

The study of *Dalbergia* species has provided a large number of neoflavonoids and isoflavonoids of which the C-glycosides of isoflavones form the most recent group [1]. Paniculatin, dalpanin, dalpanitin, and prunetin-8-C-glucoside [2-5] have been isolated from *Dalbergia paniculata* whereas *D. volubilis* has yielded volubilin (1) [6] and isovolubilin (2) [7], the first isoflavone-C-rhamnosides reported in nature. The isolation and structure of another minor isoflavone-C-glycoside (3) from *Dalbergia volubilis* flowers is reported in this note.

The new compound volubilin, mp $159-61^\circ$, analysed for $C_{23}H_{24}O_{11}$, contained 2 methoxys as indicated by NMR of volubilin acetate and micro Zeisel's methoxyl estimation.

The usual colour reactions along with the UV spectrum in the presence of standard reagents indicated that it is an isoflavone glycoside with free hydroxyls at positions 5 and 7. Volubilin was stable to acid hydrolysis under drastic conditions [8] and hence is a C-glycoside. In the IR it showed the characteristic multiple absorption in the aromatic region of the flavonoids ($1660-1400\text{ cm}^{-1}$)

in addition to the hydroxyl band (3500 cm^{-1}) and strong absorption at 832 cm^{-1} indicating the presence of a 1:4-disubstituted benzenoid systems and weak bands at 1010 and 1035 cm^{-1} which are characteristic of a C-glycoside [9].



(1) $R_1 = H$; $R_2 = Rha$

(2) $R_1 = Rha$; $R_2 = H$

Volubilin with HI gave 5,6,7,4'-tetrahydroxyisoflavone. Since the glycoside contained free hydroxyls at 5 and 7 positions, it was concluded that the two methoxys could only be at positions 6 and 4', and the UV data agreed with this [10, 11]. The structure of the aglycone