

Niederschlag 1,55 g mit $\text{CHCl}_3\text{-Me}_2\text{CO}$ dc nicht mehr trennbarer Polyphenolacetate. Gehalt an organisch gebundenem Chlor: 4,01 %. Der in Lösung gebliebene Anteil wird an Kieselgel 60 F₂₅₄ Platten (0,25 mm Schichtdicke, Merck) mit $\text{CHCl}_3\text{-Me}_2\text{CO}$ (47:3) aufgetrennt, mit Me_2CO , CHCl_3 und MeOH eluiert und zur Trockene eingedampft.

Chlordiphloretholpentaacetat. R_f 0,52, $\text{CHCl}_3\text{-Me}_2\text{CO}$ (47:3); in MS des Diphloretholpentaacetates, M^+ 494/496 ($\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClO}_{11}$).

Chlortriphlorethol-C-heptaacetat. (2a, 1-Acetoxy-5-(2,4,6-triacetoxy-3-chlorphenoxy)-3-(2,4,6-triacetoxyphenoxy)benzol), R_f 0,48, dritte Zone des DC; 7 mg aus 500 g Droge; MS: Hochauflösung ($\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{ClO}_{13}$) gef.: 576,0676, ber.: 576,0671; IR (KBr): 1774s, 1738 s, 1602 m, 1482 m, 1456 m, 1424 m, 1362 s, 1256 m, 1222 (Schulter), 1180 s, 1110 s, 1046 s, 1020 s, 894 w, 864 w, 800 m.

Methyl derivative. Durch Ummethylieren des niedermolekularen Anteils der Phenolacetate bei pH 8–9 mit Me_2SO_4 nach [2] und DC-Trennung über Kieselgel 60 F₂₅₄ Platten mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Me}_2\text{CO}$ (200:1). Die zweite, UV-Licht löschende Zone (R_f 0,48, Chlordiphloretholpentamethylat und Kernmethyl derivative des Diphloretholmethylates) und fünfte (R_f 0,36) Triphlorethol-C-heptamethylat, dessen Kernmethylierungsprodukte und Chlortriphlorethol-C-heptamethylat werden isoliert und ms vermessen.

Chlorierung von 1, 0,001 Mol 1 wird in einer Mischung aus 4 ml $\text{CHCl}_3\text{-CCl}_4$ (1:1) unter Eiskühlung bei ständigem Rühren mit 0,0012 Mol gasförmigem Cl_2 versetzt, die Lösung mit Na_2SO_3 , 20%iger KOH und H_2O gewaschen und am Rota-

tionsverdampfer bei $<35^\circ\text{C}$ eingedampft und an einer Partisäule (25 cm, ϕ 9 mm) mit einem $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}$ Gradienten eluiert. Folgende drei Fraktionen wurden erhalten: nicht umgesetztes 1, sowie.

3-Acetoxy-2,4-dichlor-1,5-bis(2,4,6-triacetoxyphenoxy)benzol. 2c. R_f 0,44 in $\text{CHCl}_3\text{-Me}_2\text{CO}$ (47:3), rotviolett mit Vanillin/ H_2SO_4 , 120° , 5 min; UV λ_{max} (MeCN): 242 (Schulter), 270, 286 nm; IR (KBr): 1766 s, 1604 m, 1584 m, 1480 s, 1445 m, 1428 m, 1361 s, 1312 w, 1255 s, 1220 (Schulter), 1167 s, 1114 s, 1043 s, 1015 s, 900 m, 884 m, 870 m, 800 s, 730 w.

Acetoxy-2-chlor-3,5-bis(2,4,6-triacetoxyphenoxy)benzol, 2b. R_f 0,47; Vanillin- H_2SO_4 rotviolett; UV λ_{max} (MeCN): 232 (Schulter), 264, 267 (undeutliche Schultern), 274, 280, 290 nm; IR (KBr): 1760, 1600, 1572, 1484, 1460, 1360, 1257, 1208, 1176, 1116, 1054, 1028, 914, 886–872 (undeutlich), 796.

Anmerkungen—Wir danken der DFG für die Unterstützung der Arbeit durch eine Sachbeihilfe, der Station Biologique Roscoff für die Möglichkeit, dort arbeiten zu können und Herrn Prof. Dr. Günther, Köln, für die Erlaubnis, die PMR-Spektren auf dem ihm von der DFG zur Verfügung gestellten NMR-Spektrometer aufnehmen zu können.

LITERATUR

1. Glombitza, K.-W., Koch, M. und Eckhardt, G. (1976) *Phytochemistry* 15, 1082.
2. Freudenberg, K. (1923) *Liebigs Ann. Chem.* 230, 433.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 798–199. Pergamon Press. Printed in England

THE FLAVONOIDS OF CASSIA RENIGERA STEM BARK

R. D. TIWARI and MEENA BAJPAI

Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad-211002, India

(Received 24 September 1976)

Key Word Index—*Cassia renigera*; Leguminosae; flavanone 5-rhamnoside; quercetagenin 3,6-dimethyl ether.

Abstract—A new flavanone glycoside 5-hydroxy-6,7,3',4',5'-pentamethoxyflavanone 5-O- α -L-rhamnopyranoside along with quercetagenin 3,6-dimethyl ether and an anthraquinone glycoside have been isolated from the stem bark of *Cassia renigera*. The two flavonoids were characterized by spectral and chemical studies.

INTRODUCTION

Species of *Cassia* (Leguminosae; Caesalpionoidae) are known to be rich source of flavonoid and anthraquinone derivatives. The stem bark of *C. renigera* L. has been examined with a view to study the nature of the constituents.

RESULTS AND DISCUSSION

From the ethanolic extract of the stem bark, a new flavanone glycoside (A) and a flavone (B) have been isolated. Homogeneity and purity of both the compounds was established by paper and thin layer chromatography.

The compound (A) mp 230° (d), molecular formula $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$, gave the characteristic colour reactions of flavonoids and was found to be glycosidic. Hydrolysis with dilute mineral acid, gave rhamnose (co-chromatography with an authentic sample) and a dark yellow aglycone mp 250° , $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ which showed the characteristic colour reactions of flavanones. The compound analysed for one hydroxyl (acetate and IR 3350 cm^{-1}) and five methoxyl groups (Zeisel, IR 2830 cm^{-1} , 1180 cm^{-1}) [1]. The spectral studies of the aglycone (λ_{max} 320, 275 nm) indicated the presence of a methoxyl group in position—7 (no UV shift with NaOAc [2]) and a free hydroxyl group in position—5 (AlCl_3 [3]). It gave a purple colour with HNO_3 [4] which fixed one methoxyl

group at position—7. The presence of methoxyls in positions 3',4',5' were shown by KMnO_4 oxidation, when the trimethyl ether of gallic acid was obtained as one of the products. The structure is further confirmed by 2',6'-proton signals at δ 6.8 in the NMR [5]. The NMR also showed a doublet at δ 6.3 (C-8 proton of ring A) showing that the 5,6,7 positions of ring are substituted. The position of the hydroxyl group at 5 and one methoxyl at 7 have already been fixed, the remaining one methoxyl group must therefore be in position 6. It is further proved by alkali degradation of the aglycone. Since there is only one hydroxyl group in position 5 in the aglycone, it is evident that sugar moiety must be linked with the hydroxyl group at this position. That sugar rhamnose in the glycoside is in pyranose form has been proved by periodate oxidation when it consumed 2 mol of IO_4 per mole of the glycoside and produced 1 mol of HCOOH . The glycoside was hydrolysed by diastase but not by emulsin showing the presence of an α -linkage. Its structure is thus 5-hydroxy-6,7,3',4',5'-pentamethoxyflavanone 5-O-L-rhamnopyranoside.

The flavone $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8$, mp 208°, λ_{max} 357, 262 nm showed the presence of four phenolic hydroxyls and two methoxyls (Zeisel; IR peak at 2860 cm^{-1}). Spectral studies revealed the presence of one methoxyl group in position

3 ($\text{AlCl}_3\text{--HCl}$); two free hydroxyls at 5,7 (AlCl_3 and fused NAOAc) and the presence of free dihydroxyl system in positions 3' and 4' ($\text{H}_3\text{BO}_4\text{--NaOAc}$). The colour reactions of the compound are in conformity with the presence of hydroxyls at positions 5,7,3',4' and one methoxyl at 3-position [6]. Alkali degradation experiment established the presence of a methoxyl at 6-position. It is therefore, quercetagenin 3,6-dimethyl ether which has been isolated earlier from *Xanthium peninsylvanicum*. [7].

REFERENCES

1. (a) Hill R. D. and Meakins, G. D. (1958) *J. Chem. Soc.* 760; (b) Bell, J. V., Heiseler, J., Tannerbaum, H. and Goldenson, J. (1953) *Anal. Chem.* 25, 1720; (c) Ory, H. A. (1960) *Anal. Chem.* 32, 509.
2. Jurd, L. and Horowitz, R. M. (1957) *J. Org. Chem.* 22, 1618.
3. Horowitz, R. M. (1957) *J. Am. Chem. Soc.* 79, 6561.
4. Rao, K. V. and Seshadri, T. R. (1948) *Proc. Indian Acad. Sci.*, 27A, 375.
5. Mabry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) In *The Systematic Identification of Flavonoids*, p. 260. Springer-Verlag, New York.
6. Briggs, L. H. and Locker, R. H. (1949) *J. Chem. Soc.* 2157.
7. Taylor, A. O. and Wong, E. (1965) *Tetrahedron Letters*, 3675.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 799–800. Pergamon Press. Printed in England.

FLAVONE UND ANTHRACHINONE AUS DEN BLÄTTERN VON *DIGITALIS SCHISCHKINII**

SEDAT IMRE†, AYSEL ÖZTUNC und HILDEBERT WAGNER‡

†Pharmazeutische Fakultät der Universität Istanbul; ‡Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München, Deutschland

(Received 14 October 1976)

Key Word Index—*Digitalis schischkinii*; Schrophulariaceae; flavonoids; luteolin; dinatin; apigenin; pectolinarigenin and 6-methoxyluteolin; anthraquinones.

Digitalis schischkinii (Ivan.) ist eine der 10 in der Türkei wildwachsend vorkommenden Fingerhut-Arten. Die Blätter der Pflanzen wurden im August 1972 im Zigana-Berg (nordost Türkei) gesammelt. Nach der fraktionierten Extraktion des wäßrigen Blätter-Extraktes mit Petrol 50–70°, C_6H_6 und Et_2O isolierten wir aus dem C_6H_6 -Extrakt 1 und aus dem Et_2O -Extrakt 4 Flavonoide, die mit steigendem R_f -Wert auf Polyamid-DC (MeOH) von F_1 bis F_5 bezeichnet wurden. Durch UV-, IR-, NMR- und MS-Spektroskopie, sowie durch Vergleich mit authentischen Verbindungen wurden sie wie folgt identifiziert: Luteolin, Dinatin, Apigenin, Pectolinarigenin und 6-Methoxyluteolin. Die ersten 3 Verbindungen sind schon früher aus verschiedenen *Digitalis*-Arten isoliert worden. Pectolinarigenin und 6-Methoxyluteolin wurden erstmals aus der Gattung *Digitalis* isoliert.

Durch Polyamid-DC (MeOH) haben wir festgestellt, daß der Petrol- und C_6H_6 -Extrakt insgesamt 10 Anthrachinone enthielten. Da sich diese Farbstoffe von den

Wurzel-Anthrachinonen der selben Pflanze [1] nur zahlenmäßig unterscheiden, haben wir sie nur chromatographisch mit Hilfe von Test-Verbindungen als folgende Anthrachinone identifiziert: Ziganin, Digitopurpon, 3-Methylquinizarin, 4-Hydroxy-, 5-Hydroxy- und 4,5-Dihydroxy-Digitolitein, Ziganin-1-methyläther, Digitolitein, Digitopurpon-1-methyläther und Digito-Emodin (Phomarin).

EXPERIMENTELLES

4,5 kg trockene Blätter von *D. schischkinii* wurden wie früher beschrieben [2] extrahiert. Durch SiO_2 -Dickschicht- und Polyamid-Säulen-Chromatographie wurden aus dem C_6H_6 -Extrakt die Verbindung F_5 und aus dem Et_2O -Extrakt die Verbindungen F_1 , F_2 , F_3 und F_4 in reiner Form isoliert. F_1 (5,7,3',4'-Tetrahydroxyflavon, Luteolin), dunkelgelbe Kristalle aus MeOH (26 mg), Schmp. 329–335° (Lit. [3] 330–331°). F_2 (5,7,4'-Trihydroxyflavon Apigenin), hellgelbe Kristalle aus MeOH (42 mg), Schmp. 350° (Lit. [3] 348–350°). F_3 (5,7,3',4'-Tetrahydroxy-6-methoxyflavon, 6-Methoxyluteolin), langgelbe Nadeln aus MeOH (42 mg), Schmp. 272–274° (Lit. [4, 5] 271–

* Mitt. 11 über 'Flavon und Anthrachinon-Farbstoffe der *Digitalis*-Arten'.