

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: Ziganein, Digitopurpon, 3-Methylquinizarin, 4-Hydroxy-, 5-Hydroxy- und 4,5-Dihydroxy-Digitolutein, Ziganein-1-methyläther, Digitolutein, 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'.

273°, 264–266°), UV: (MeOH) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 253 (4.23), 272 (4, 17), 346 (4, 30). IR: (KBr) Hydroxyl 3410 cm^{-1} , Carbonyl 1662 cm^{-1} . NMR: (DMSO- d_6) δ = 3.74 (3H, s, C₆-OMe), 6.56 (1H, s, C₃-H), 6.67 (1H, s, C₈-H), 6.90 (1H, d, C₅-H), 7.40 (2H, m, C₂, 6'-H), 13.04 (1H, s, C₅-OH). MS: m/e 316, 0580 (100%) (M⁺) [ber. für C₁₆H₁₂O₇: 316,0582] 302 (8), 301 (50), 299 (4), 298 (25), 297 (2), 287 (2,5), 274 (2,5), 273 (28), 270 (4), 167 (6), 153 (2), 139 (13), 137 (3,5), 135 (10). 10 mg F₃ wurde in Me₂CO mit Dimethylsulphat methyliert. Weisse Kristalle aus MeOH-H₂O (4 mg). Schmp. 173–174° (Lit. [4] 175–176°). MS: m/e 372, 1207 (100%) (M⁺) [ber. für C₂₀H₂₀O₇ (5,6,7,3',4'-Pentamethoxyflavon): 372, 1208] 342 (1,5), 341 (5,5), 326 (1), 314 (1), 313 (1,5), 195 (1,5), 179 (2), 168 (6). F₄ (5,7,4'-Trihydroxy-6-methoxyflavon, Dinatin), hellgelbe Nadeln aus MeOH (102 mg). Schmp. 290–293° (Lit. [6] 291–292°). F₅ (5,7-Dihydroxy-6,4'-dimethoxyflavon, Pectolinarigenin), dunkelgelbe Nadeln aus MeOH (42 mg). Schmp. 216–217° (Lit. [7] 217°). UV: (MeOH) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 276 (4,33), 331 (4,39). IR: (KBr) Hydroxyl 3400 cm^{-1} , Carbonyl 1650 cm^{-1} . NMR: (DMSO- d_6) δ = 3.77 (3H, s, C-OMe) 3.86 (3H, s, C-OMe), 6.63 (1H, s, C₃-H), 6.86 (1H, s, C₈-H), 7.12 (2H, d, C₃, 5'-H), 8.03 (2H, d, C₂, 6'-H), 13.00 (1H, s, C₅-OH). MS: m/e 314, 0789 (100%) (M⁺) [ber. für C₁₇H₁₄O₆: 314,0790] 300 (9), 299

(56), 297 (4), 296 (32), 272 (2,5), 271 (25), 167 (5,5), 157 (1,5), 153 (1,5), 139 (5), 135 (3,5), 133 (13), 132 (3).

Anerkennungen—Wir danken Herrn Prof. Dr. R. H. Thomson für die Aufnahme der 100 MHz NMR- und hochaufgelöste MS-Spektren. Ebenso danken wir den Herrn Professoren Dr. S. M. Kupchan und Dr. K. Fukui für die Überlassung von 6-Methoxyluteolin.

LITERATUR

1. Imre, S. und Öztunc, A. (1976) *Z. Naturforsch.* 31c, 403.
2. Imre, S., Tulus, R. und Sengün, I. (1973) *Phytochemistry* 12, 2317.
3. Geissman, T. A. (1962) *The Chemistry of Flavonoid Compounds*. MacMillan, New York.
4. Kupchan, S. M., Sigel, C. W., Hemingway, R. J., Knox, J. R. und Udayamurthy, M. S. (1969) *Tetrahedron* 25, 1603.
5. Fukui, K., Nakayama, M. und Horie, T. (1969) *Experientia* 25, 355.
6. Herz, W. und Sumi, Y. (1964) *J. Org. Chem.* 29, 3438.
7. Farkas, L., Nogradi, M., Sudarsanam, V. und Herz, W. (1966) *J. Org. Chem.* 31, 3228.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 800–801. Pergamon Press. Printed in England.

5,4'-DIHYDROXY-6,7,8,3'-TETRAMETHOXYFLAVONE FROM *SIDERITIS MUGRONENSIS*

BENJAMÍN RODRÍGUEZ

Instituto de Química Orgánica General, C.S.I.C., Juan de la Cierva, 3. Madrid-6, Spain

(Received 8 November 1976)

Key Word Index—*Sideritis mugronensis*; Labiatae; flavones.

From the aerial parts of *Sideritis mugronensis* Borja four previously known flavones have been isolated: 5-hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxyflavone (5-O-desmethylnobiletin) [1], 5-hydroxy-6,7,3',4'-tetramethoxyflavone [2, 3], 5,3'-dihydroxy-6,7,8,4'-tetramethoxyflavone (gardenin D) [4–6] and 5,4'-dihydroxy-6,7,3'-trimethoxyflavone (cirsilineol) [7, 8]. A new natural flavone, 5,4'-dihydroxy-6,7,8,3'-tetramethoxyflavone, previously known as synthetic product [9, 10], is also present.

EXPERIMENTAL

Mps are uncorrected.

Extraction of flavonoids. Air dried aerial parts of *S. mugronensis* (1 kg) were extracted with light petrol (bp 50–70°) for 90 hr in a Soxhlet. Column chromatography on SiO₂ of this extract (40 g) yielded by elution with CHCl₃-MeOH (33:1) a mixture of flavonoids (4 g). Repeated chromatography of this mixture on SiO₂ (preparative TLC) using C₆H₆-EtOAc (9:1) and (3:1) gave 5-O-desmethylnobiletin (1.5 g), 5-hydroxy-6,7,3',4'-tetramethoxyflavone (70 mg), gardenin D (120 mg), cirsilineol (400 mg) and 280 mg of the 5,4'-dihydroxy-6,7,8,3'-tetramethoxyflavone.

The previously known natural flavones were identified by mp, IR, NMR, UV and MS spectra and by physical and spectroscopic data of their acetyl and methyl derivatives.

5,4'-Dihydroxy-6,7,8,3'-tetramethoxyflavone. Mp 163.5–165° (lit. mp [10] 164–165°) (acetone-*n*-hexane). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3320, 3000,

2940, 2840, 1650, 1610, 1580, 1515, 1485, 1365, 1280, 1230, 1200, 1105, 1070, 1035, 1010, 960, 920, 845, 750, 690 cm^{-1} . UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ) 254 (4.16), 282 (4.19), 347 (4.35). $\lambda_{\max}^{\text{NaOMe}}$ 266 (4.27), 300 sh (4.00), 415 (4.52). $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3}$ 265 (4.17), 287 (4.24), 300 sh (4.19), 374 (4.40). $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ 262 (4.16), 289 (4.23), 300 sh (4.21), 365 (4.39). NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 3.92, 3.94, 3.97, 4.08 (s, 3H each, 6-, 7-, 8-, 3'-OMe), 6.08 (s, 4'-OH), 6.54 (s, 3-H), 7.00 (d, J 8 Hz, 5'-H), 7.37 (d, J 2 Hz, 2'-H), 7.50 (q, J 8 Hz and 2 Hz, 6'-H) and 12.46 (s, 5-OH). MS (70 eV, direct inlet) m/e 374 (M⁺). (Found: C, 61.13; H, 4.90. Calc. for C₁₉H₁₈O₈: C, 60.96; H, 4.85%). **Diacetate.** The flavonoid (60 mg) in Ac₂O (1 ml)/Py (0.5 ml) 24 hr at room temp. Mp 151–152° (acetone-*n*-hexane) (lit. [9] mp 149–150°) IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3100, 3020, 2940, 2840, 1760, 1640, 1600, 1565, 1510, 1460, 1410, 1360, 1275, 1200, 1170, 1130, 1100, 1075, 1035, 1015, 1000, 965, 895, 875, 855, 760, 690 cm^{-1} . UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ) 235 (4.22), 268 (4.34), 316 (4.30). NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 2.31 (s, 3H, 4'-OAc), 2.45 (s, 3H, 5-OAc), 3.87, 3.89, 4.01, 4.07 (s, 3H each, 6-, 7-, 8-, 3'-OCH₃), 6.55 (s, 3-H), 7.12 (d, J 9 Hz, 5'-H), 7.43 (d, J 2 Hz, 2'-H) and 7.46 (q, J 9 and 2 Hz, 6'-H). MS (70 eV, direct inlet) m/e 458 (M⁺). (Found: C, 60.43; H, 5.00. Calc. for C₂₃H₂₂O₁₀: C, 60.26; H, 4.84%). Identical in all respects to synthetic products [9, 10]. Total methylation yielded nobiletin mp 136–137°, IR, UV and NMR spectra identical with an authentic sample.

Acknowledgement—The author is indebted to Dr. J. Borja (Botany Department, Faculty of Pharmacy, Madrid) for the collection and identification of the plant material.