

NEUE FLAVON-C-O-GLYKOSIDE AUS *MELANDRIUM ALBUM*

HILDEBERT WAGNER, GÜNTHER OBERMEIER, OTTO SELIGMANN und VEDANTHA MOHAN CHARI

Institut für pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München, D-8000 München 2, Karlstraße 29. W. Germany

(Eingegangen am 16 November 1977)

Key Word Index—*Melandrium album*; Caryophyllaceae; flavone-C-O-glycosides; 2"-O-glucosylisovitexin-7-O-galactoside; 2"-O-rhamnosylisovitexin-7-O-galactoside; isovitexin-7-O-galactoside; ¹³C-NMR spectra; isovitexin-2"-O-rhamnoside.

Abstract—Four flavone-C-O-glycosides isolated from *Melandrium album* (Mill.) Garcke have been identified as isovitexin-7-O-galactoside, 2"-O-glucosylisovitexin-7-O-galactoside, 2"-O-rhamnosylisovitexin-7-O-galactoside and isovitexin-2"-O-rhamnoside.

EINFÜHRUNG

Im Rahmen von genetischen und biosynthetischen Untersuchungen wurden von v. Brederode [1] in den Blüten von *Melandrium album* und *M. dioicum* mehrere Flavon-C-O-glykoside nachgewiesen und als Abkömmlinge des Isoviteixins charakterisiert. Für keine Verbindung wurden die physikalischen Daten und die Bindungsstelle der O-gebundenen Zucker angegeben. Das gleiche gilt für die von Zykova und Mitarb. [2, 3] aus der gleichen Pflanze erhaltenen Flavon-C-O-glykoside. Isosaponarin (Isovitexin-4'-O-glucosid) war die einzige Verbindung dieser Reihe, die identifiziert werden konnte.

Wir haben aus dem Kraut von *M. album*, das an zwei verschiedenen Standorten in Bayern (BRD) gesammelt worden war, vier Isoviteixin-O-glykoside isoliert, die mit keiner der von den Autoren beschriebenen Verbindungen identisch sind und auch bisher mit einer Ausnahme nicht in anderen Pflanzen beschrieben wurden.

Möglicherweise sind für das von uns gefundene abweichende Flavonoidmuster das Vorliegen von Bastarden, chemischen Rassen, Standortunterschiede oder unterschiedliche Erntezeiten verantwortlich.

Die Isolierung erfolgte aus Methanolextrakten und daraus gewonnenen Butanolausschüttelungen. Zur Reisolierung wurden die Butanolextrakte über Cellulose bzw. Polyamid chromatographiert. Aus der ersten Drogencharge wurden von uns die drei bisher nicht bekannten Glykoside 1, 2, und 3, aus einer zweiten Drogencharge das kürzlich aus *Crataegus monogyna* Jacq. und *Cr. pentagyna* W. et K. erhaltene Isoviteixin-2"-O-rhamnosid [9] isoliert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

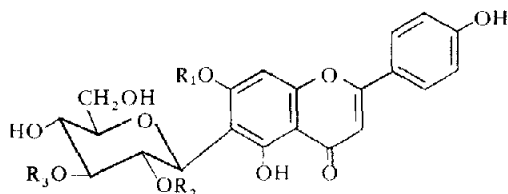
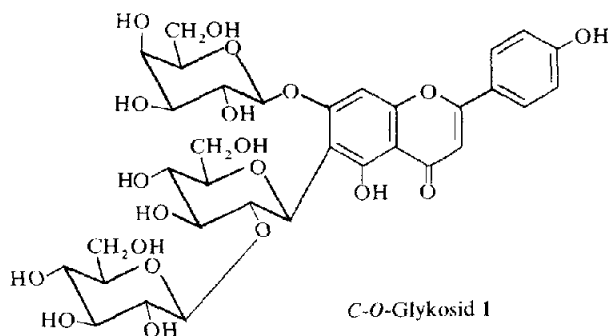
C-O-Flavonglykosid 1

Glykosid 1 vom Smp. 215–219° und der optischen Drehung $[\alpha]_D^{24} -105.8^\circ$ (Pyridin) ergab bei saurer Hydrolyse mit 2 N HCl Isoviteixin, Glucose und Galactose. Durch partielle Hydrolyse mit 10% iger Essigsäure wurde 1 Mol Glucose abgespalten und das auch genau in der Pflanze enthaltene Glykosid 3 erhalten. Da die kurzwellige UV-Bande dieses ersten Spaltproduktes nach Na-Acetzatzusatz keine Verschiebung zeigte und bei der Weiterhydrolyse des Glykosides 1 Mol Galactose in Freiheit gesetzt wurde, sollte eine dem Saponarin verwandte Struktur vorliegen. Die H-NMR-Spektren der Acetate von Saponarin und Glykosid 3 waren

nahezu identisch. Wir nannten die Verbindung daher Neo-Saponarin. Das Massenspektrum des Permethylläthers von Glykosid 1 bestätigte mit einem $M^+ = 938$ die Triglykosid-Struktur der Verbindung. Über die Zuckerverknüpfungen gab die MS-Fragmentierung des 6-C-7-O-Glykosidpermethyläthers im Gegensatz zu den bei Mono- und Di-C-Glykosiden gemachten Beobachtungen [4, 5] wenig sichere Auskunft, da der Abbau der C-Zucker gleichzeitig mit dem der O-Zucker erfolgte und kein 8-C-7-O-Glykosid zum Vergleich zur Verfügung stand. Die Hydrolyse des gleichen Permethylläthers und die Darstellung der Alditolacetate aus den partiell methylierten Zuckern [6] zeigte gaschromatographisch endständige Glucose und Galactose an. Die Verknüpfungsstelle der O-gebundenen an den Isoviteixin-Teil konnte durch ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie durch Darstellung von Isopropylidenderivaten gelöst werden. Das Auftreten eines Acetyl-Signals bei $\delta = 1.78$ ppm wurde nach den bisherigen Erfahrungen als charakteristisch für eine C-2"-OH-Gruppe angesehen. Gegen eine 2 → 6 Verknüpfung sprachen die bei $\eta = 61.3$, 60.9 und 60.9 ppm auftretenden Signale für die drei C-6-Atome der Zucker. Das Signal bei $\delta = 81.0$ ppm war dem C-Atom an der O-Glucosiderungsstelle zuzuordnen. Da C-2"-C-4"-Atome in 6-C-Glucosylflavonoiden sehr ähnliche δ -C-Werte besitzen (70.5 und 70.1 ppm) [7], haben wir zur Entscheidung das Isopropylidenderivat hergestellt und nach Permethylierung im MS untersucht. Ein bei $M^+ 974$ erhaltener Molekülpeak zeigte an, daß ein Triisopropylidenderivat entsprechend einer 4,6- bzw. 3,4-O-IP-Galactose-PMÄ-Einheit und zwei Einheiten von 4,6-O-IP-Glucose-PMÄ entstanden war. Somit musste die endständige Glucose 1" → 2" oder gebunden sein. In der Zwischenzeit haben wir für die Zuckersignale im ¹³C-MR Spektrum von Isoorientin eine eindeutige Zuordnung treffen können. Demnach ist die Verknüpfung der O-gebundenen Glucose im Glykosid 1 1" → 2". Die β -Verknüpfung der O-gebundenen Galactose und Glucose war durch die jeweiligen C-1-Signale bei $\delta = 102$ und 104.8 ppm bewiesen. Die ¹³C-Signale der Zucker-C-Atome konnten in Analogie zu den Spektren von Isoorientin [7], Apigenin-7-O-glucosid [8] und Quercetin-3-O-galactosid interpretiert werden. Damit kommt dem Glykosid 1 nachfolgende Struktur (I) zu.

Anmerkung bei Korrektur: In der Zwischenzeit haben wir ein 2-O- β -D-Glucopyranosyl-spinosin (Spinösin) aus *Zizyphus spinosus* Bunge isoliert (Woo *et al.* (1979) *Phytochemistry* im Druck). Auch bei dieser Verbindung

*16. Mitteilung über Flavon-C-glykoside.



C-O-Glykosid 2 $R_1 = \text{Gal}; R_2 = \text{Rha}; R_3 = \text{H}$
 3 $R_1 = \text{Gal}; R_2 = R_3 = \text{H}$
 4 $R_1 = R_3 = \text{H}; R_2 = \text{Rha}$

konnte ein Acetyl-Signal bei δ 1.78 ppm im H-NMR Spektrum des Peracetates beobachtet werden. Insbesondere bei 7-*O*-substituierten Verbindungen scheint demnach die 'Horowitz-Gentili-Regel' keine Allgemeingültigkeit zu haben. Die Verknüpfungsstelle der *O*-gebundenen Glucose in Spinosin wurde durch Permethylierung, Hydrolyse und Acetylierung festgestellt. Spinentkopplungs experimente mit dem dargestellten Hexa-*O*-methyl isovitexin monoacetat zeigte, daß die Acetyl-gruppe die C-2'' Position einnimmt. Die ^{13}C chemische Verschiebung der C-gebundenen Glucose im Spinosin waren denen von Glykosid 1 sehr ähnlich.

C-O-Glykosid 2

Glykosid 2 zeigte einen Smp. von 213–215° und eine optische Drehung von $[\alpha]_D^{24} = -79.3^\circ$ (Pyridin). Bei der Hydrolyse lieferte es Isovitecin, Galactose und Rhamnose. Da die MS-Fragmentierung des Glykosid 2-Permethylläthers ganz analog dem von Glykosid 1 erfolgte und bei der partiellen Hydrolyse ebenfalls Neo-Saponarin erhalten wurde, sollte sich Glykosid 2 von 1 nur durch eine endständige Rhamnose anstelle der Glucose unterscheiden. Da bei der Umsetzung mit Aceton wieder ein Triisopropylidenderivat vom $M^+ = 944$ entsprechend einer 4,6- bzw. 3,4-*O*-IP-Galactose-PMÄ-, einer 4,6-*O*-IP-Glucose-PMÄ- und einer 2,3-*O*-IP-Rhamnose-PMÄ Einheit gebildet wurde, musste auch die gleiche Zuckerverknüpfung vorliegen. Das H-NMR-Spektrum des Peracetates zeigte wiederum eine 2''-*O*-Acetylgruppe bei $\delta = 1.71$ ppm an. Im ^{13}C -Spektrum dieser Verbindung erscheint das Signal für das C-Atom C-2'' an der durch L-Rhamnose glykosidierten OH-Gruppe bei 79.7 ppm. Im Vergleich zu Glykosid 1 liegt hier das Signal um 1.3 ppm bei höherem Feld (81.0 ppm \rightarrow 79.7 ppm), weil ein α -glykosidischer Substituent vorliegt. Außer den Rhamnose-C-Atom-Resonanzen besteht gute Übereinstimmung in der Lage der restlichen Signale mit Glykosid 1. Dem Glykosid 2 muß demnach die Struktur eines 2''-*O*-Rhamnosyl-Isovitexin-7-*O*-galactosides zukommen.

C-O-Glykosid 3 (Neosaponarin)

Glykosid 3 schmolz bei 220° und hatte eine optische Drehung von $[\alpha]_D^{28} = -82.2^\circ$ (Pyridin). Es stimmte in allen Daten mit dem aus den Glykosiden 1 und 2 erhaltenen Neosaponarin überein. Die MS-Fragmentierung der Permethylläther von Neosaponarin und Saponarin war praktisch gleich.

C-O-Glykosid 4

Dieses Glykosid wurde aus einem Pflanzenmaterial

anderer Herkunft erhalten. Das Glykosid schmolz bei 225–230° (Zersetzung) und lieferte nach Hydrolyse nur Rhamnose und Isovitecin. Die C₇-OH-Gruppe war auf Grund des UV-Verschiebungsspektrums frei. Demnach musste die Rhamnose an die C-gebundene Glucose geknüpft sein. Wir fanden Identität mit dem von Nikolov [9] aus *Crataegus*-Arten isolierten Isovitecin-2''-*O*-rhamnosid.

EXPERIMENTELLES

Die Messungen wurden an folgenden Geräten ausgeführt: Schmelzpunkt: Kofler-Heizbank; H-NMR: Varian A-60A; MS: AEI MS 30; ^{13}C -NMR: Jool FS 100; Optische Drehung: Zeiss LEP A 2; GC: Perkin-Elmer 900 B; DC: Cellulose Alufolien ohne Fluoreszenzindikator, LM I 15%, HOAc, LM II *n*-BuOH–HOAc–H₂O 4:1:5 (Oberphase), LM III *n*-BuOH–EtOAc–H₂O, 4:1:5 (Oberphase) Fertigplatten Kieselgel 60, LM IV EtOAc–HCO₂H–H₂O, 10:2:3; Detektion: Bas. Bleiacetat oder Naturstoffreagenz Merckofix.

Isolierung der C-O-Glykoside 1–4. (a) Drogencharge Passau (Erntezeit August 1974 und 1976). 2.5 kg getrocknete Droge wurden unter Rückfluß 7 Tage mit 10 l MeOH am Soxhlet extrahiert. Nach Entfernung des Methanols wurde der Rückstand mit 5 l Wasser aufgenommen, nacheinander mit je 5 l Petroläther und Äthylacetat perforiert und schließlich mit 15 l *n*-BuOH ausgeschüttelt. Der Rückstand der Butanol-ausschüttelung (130 g) wurde in 8 Portionen auf Cellulose (Ederol)-Säulen (\varnothing 9 cm, Füllhöhe 30 cm) mit 15% Essigsäure chromatographiert. Bei Durchbruch der gefärbten Zonen wurden Fraktionen à 15 ml gesammelt. Die Flavonoidgemischfraktionen 10–70 wurden vereinigt, eingengt und an 5 Polyamidsäulen (\varnothing 5 cm, Füllhöhe 30 cm) mit 50% MeOH als LM chromatographiert. Die Fraktionierung wurde im UV 366 kontrolliert. Nach Durchlauf von hellblau fluoreszierenden Begleitstoffen und Erscheinen der ersten dunkelviolet fluoreszierenden Zone wurde mit der Fraktionierung (à 7.5 ml) begonnen. Die Fraktionen 1–10 zeigten bei der DC im LM I einen Fleck bei 0.77 und im LM II zwei Flecken bei 0.48 und 0.50, die nach Detektion mit Pb-acetat eine hellgelbe Fluoreszenz zeigten. Die Trennung gelang über Cellulose (Serva)-Säulen (\varnothing 6 cm, Füllhöhe 50 cm) mit LM III in Glykosid 1 und 2. Bei einer Tropfgeschwindigkeit von 1.5 ml/min erschien nach ca 15 Stdn. Glykosid 2 (Durchlauf 1.41) und nach ca 16 Stdn. Glykosid 1 (Durchlauf 1.51). Da die Substanzen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten, wurden sie über eine Sephadex-LH 20 Säule (50% MeOH) gereinigt. Ausbeute Glykosid 1: 45 mg, Glykosid 2: 25 mg.

In den Fraktionen 95–145 der Cellulose-Säulenchromatographie (15% HOAc) und in den Fraktionen 20–35 bei der Polyamid-Säulenchromatographie (50% MeOH) war Glykosid 3 in geringer Menge nachweisbar. Das Glykosid, das im DC

knapp unter der Testsubstanz Saponarin lag, zeigte in mehreren Lösungsmittel-systemen Identität mit der durch Partialhydrolyse aus Glykosid 1 und 2 erhaltenen Verbindung. Seine Anreicherung gelang durch milde Säurehydrolyse des Gesamtextraktes, 100 g (mit 10% HOAc 3 Tage auf dem Dampfbad). Wir gaben dieses Partial-hydrolysat in drei Portionen auf Cellulose (Ederol)-Säulen (\varnothing 9 cm, Füllhöhe 50 cm), eluierten mit 1% Essigsäure und vereinigten nach DC-Kontrolle die neosaponarinhaltigen Flavonoidfraktionen (Durchlauf ca 1500 ml). Chromatographie an einer zweiten Cellulose-(Serva)-Säule mit LM III (Tropfgeschwindigkeit von 1.5 ml/min, ca 14 Stdn. Laufzeit, Durchlauf 1.25 l) lieferte Neosaponarin in ziemlich reiner Form. Abschließend wurde über Sephadex-LH 20 gereinigt. Ausbeute an Glykosid 3: 25 mg.

(b) Drogencharge Dachau (Erntezeit August 1975). Aus 1.5 kg getrocknete Droge wurden nach Entfernung der lipophilen Inhaltsstoffe die polaren Flavonoide durch Butanol-extraktion analog (a) angereichert. Der Rückstand der Butanol-ausschüttelung (100 g) wurde in 6 Portionen an Cellulose-(Ederol)-Säulen (\varnothing 9 cm, Füllhöhe 30 cm) mit 15% HOAc chromatographiert. Bei Durchbruch der gefärbten Zonen wurden Fraktionen à 15 ml gesammelt und davon die Flavonoid-gemischfraktionen 10–70 über 4 Polyamidsäulen (\varnothing 7 cm, Füllhöhe 20 cm) mit Wasser eluiert. Mit Durchbruch hellblau fluoreszierender Zonen (UV 366) wurde fraktioniert (à 100 ml). Ab Fraktion 60 erschien Isovitexin-2''-O-rhamnosid, das sich bei der DC-Detektion mit bas. Pb-acetat grüngelb färbte. Reinigung über Sephadex-LH 20 lieferte 20 mg Glykosid 4.

Hydrolysen. Ca 1 mg Glykosid wurden mit 2 N HCl bei 130° in einer Ampulle hydrolysiert. Die Dauer der Partialhydrolyse betrug 5–10 min die Vollhydrolyse ca 35 min. Anschließend wurde mit Silbercarbonat neutralisiert und mit DC untersucht.

Der Zuckernachweis erfolgte auf Cellulose-Alufolien. LM *i*-PrOH-Py-H₂O 6:2:2; Detektion: Anilinphtalat 10 min 120°; R_f von Glucose = 0.57, Galactose = 0.51, Rhamnose = 0.78. Die R_f -Werte von Isovitexin: LM I = 0.39, LM II = 0.72, LM III = 0.66, LM IV = 0.63.

2''-O-Glucosyl-Isovitexin-7-O-galactosid (Glykosid 1. Weißliches, amorphes Pulver (Äthanol), Smp = 215–219° [α]_D²⁴ = –105.8° (Pyridin, c = 0.543).

DC: LM I 0.77, LM II 0.48, LM III 0.25, LM IV 0.17.

UV: λ_{\max} 272 nm (log ϵ 4287), 332 (log ϵ 4336) in MeOH; 233 (sh), 255 (sh), 271, 392 in MeOH + NaOMe; 258 (sh), 269 394 in MeOH + NaOAc.

IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3340, 2880, 1630, 1590, 1550, 1480, 1470, 1440, 1335, 1270, 1235, 1175, 1100, 1060, 1005, 907, 875, 830, 770.

¹H-NMR (Peracetat, hergestellt nach der Pyridin/Acetanhydrid-Methode, 60 MHz, in CDCl₃, TMS int., ppm): δ 7.90 (*d*, J = 8.5 Hz, H-2', H-6'); 7.29 (*d*, J = 8.5 Hz, H-3', H-5'); 7.23 (s, H-8); 6.56 (s, H-3); 5.6–3.3 (~21 H, Zuckerprotonen); 2.45 und 2.34 (6 H, OAc-5,4'); 2.22–1.78 (~33 H, OAc-Zucker); 1.78 (OAc-2'').

¹³C-NMR: (4 mg/30 μ l DMSO-*d*₆, t = 90°, 25.15 MHz, ppm) Apigenin-Gerüst: δ 164.6 (C-2); 103.5 (C-3); 182.3 (C-4); 160.0 (C-5); 110.1 (C-6); 162.7 (C-7); 93.8 (C-8); 156.9 (C-9); 105.4 (C-10); 121.5 (C-1'); 128.6 (C-2'); 116.1 (C-3'); 161.4 (C-4'); 116.1 (C-5'); 128.6 (C-6'). 7-O-Galactose: 102.0 (C-1); 71.4 (C-2); 73.2 (C-3); 68.5 (C-4); 76.1 (C-5); 61.3 (C-6). 6-C-Glucose: 78.4 (C-1); 71.4 (C-1'); 81.0 (C-2); 70.3 (C-4); 81.0 (C-5); 60.9 (C-6). 2''-O-Glucose: 104.8 (C-1); 74.8 (C-2); 76.1 (C-3); 70.3 (C-4); 76.6 (C-5); 60.9 (C-6).

¹³C-NMR von Isovitexin-7-O-glucosid (Saponarin). (4 mg/30 μ l DMSO-*d*₆, t = 90°, 25.15 MHz, ppm) Apigenin-Gerüst: δ 164.6 (C-2); 103.3 (C-3); 182.1 (C-4); 160.0 (C-5); 110.9 (C-6); 162.3 (C-7); 94.1 (C-8); 156.9 (C-9); 105.4 (C-10); 121.2 (C-1'); 128.5 (C-2'); 116.1 (C-3'); 161.3 (C-4'); 116.1 (C-5'); 128.5 (C-6').

7-O-Glucose: 101.7 (C-1); 73.8 (C-2); 76.2 (C-3); 71.0 (C-4); 77.3 (C-5); 61.1 (C-6). 6-C-Glucose: 73.0 (C-1); 70.1 (C-2); 79.2 (C-3); 70.5 (C-4); 81.1 (C-5); 61.1 (C-6).

MS (Permethyläther, hergestellt nach Brimacombe [10], ST = 240° PT 200°, 70 eV, R 1000/2 KV, m/e (rel. int)): 938 M⁺ (1), 719 (50), 703 (66), 689 (28), 657 (20), 571 (57), 545 (28), 531 (19), 501 (41), 485 (100), 471 (23), 439 (31), 407 (31), 353 (28), 337 (41), 327 (85), 313 (62), 297 (43), 284 (20), 219 (17), 218 (24), 187 (>100).

GC (Methylzuckeralditolacetate, hergestellt aus 5 mg nach Björndal *et al.* [6] ECNSS-M 3% auf Gas Chrom Q (100–120 mesh), Säulen- t = 150° isoth., Einlaß 250°, 30 ml Argon/min) Relative Retentionszeit zu 1,5-di-O-acetyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glucitol (T = 1.00); 1,5-di-O-acetyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-galactitol (T = 1.27).

¹³C-NMR der 3-O-Galactose von Quercetin-3-O-galactosid. (105 mg/0.4 ml DMSO-*d*₆, t = 55°, 25.15 MHz, ppm) δ 102.5 (C-1); 71.6 (C-2); 73.6 (C-3); 68.2 (C-4); 76.0 (C-5); 60.4 (C-6).

2''-O-Rhamnosyl-isovitexin-7-O-galactosid (Glykosid 2). Gelbliches amorphes Pulver (Äthanol), Smp. = 213–215° [α]_D²⁴ = –79.3° (Pyridin, c = 0.387).

DC: LM I 0.77; LM II 0.50; LM III 0.28; LM IV 0.20. UV: λ_{\max} 272 nm (log ϵ 4258), 331 (log ϵ 4290) in MeOH; 230 (sh), 257 (sh), 270, 392 in MeOH + NaOMe; 258 (sh), 270, 394 in MeOH + NaOAc.

IR: ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3380, 2880, 1630, 1580, 1555, 1470, 1440, 1335, 1265, 1230, 1165, 1100, 1035, 975, 900, 825.

¹H-NMR (Peracetat, hergestellt nach der Pyridin/Acetanhydrid-Methode, 60 MHz, in CDCl₃, TMS int., ppm): δ 7.89 (*d*, J = 8.5 Hz, H-2', H-6'); 7.26 (*d*, J = 8.5 Hz, H-3', H-5'); 7.20 (s, H-8); 6.61 (s, H-3); 5.8–3.7 (~18 H, Zuckerprotonen); 2.47 und 2.35 (6 H, OAc-5,4'); 2.22–1.71 (30 H OAc-Zucker); 1.71 (OAc-2''); 0.81 (*d*, J = 6 Hz, 3 H, Rhamnosyl-CH₃).

¹³C-NMR (4 mg/30 μ l DMSO-*d*₆, t = 90°, 25.15 MHz, ppm) Apigenin-Gerüst: δ 164.2 (C-2); 102.6 (C-3); 181.9 (C-4); 159.5 (C-5); 110.6 (C-6); 162.5 (C-7); 94.4 (C-8); 156.6 (C-9); 103.2 (C-10); 121.1 (C-1'); 128.2 (C-2'); 116.1 (C-3'); 161.2 (C-4'); 116.1 (C-5'); 128.2 (C-6'). 7-O-Galactose: 102.6 (C-1); 71.4 (C-2); 72.9 (C-3); 68.1 (C-4); 75.9 (C-5); 60.4 (C-6). 6-C-Glucose: 71.9 (C-1); 79.7 (C-2); 78.8 (C-3); 70.5 (C-4); 80.8 (C-5); 60.4 (C-6). 2''-O-Rhamnose: 100.3 (C-1); 70.5 (C-2); 70.5 (C-3); 71.9 (C-4); 68.1 (C-5); 17.3 (C-6).

MS (Permethyläther, hergestellt nach Brimacombe [10], ST 220°, PT 150°, 70 eV, R 1000/2 KV, m/e (rel. int)): 908 M⁺ (1), 864 (6), 719 (15), 720 (36), 706 (73), 689 (23), 657 (16), 643 (10), 625 (6), 611 (10), 571 (43), 545 (26), 531 (28), 515 (13), 501 (30), 485 (50), 471 (22), 439 (37), 407 (37), 353 (30), 337 (50), 327 (63), 321 (42), 313 (100), 297 (67), 284 (38), 270 (31), 219 (27), 218 (33), 189 (36), 188 (36), 187 (>100), 157 (30), 155 (55).

Isovitexin-7-O-galactosid (Glykosid 3 = Neosaponarin). Weißliches, amorphes Pulver (Äthanol), Smp. = 220° unscharf [α]_D²⁴ = –82.2° (Pyridin, c = 0.597).

DC: LM I 0.55; LM II 0.54; LM III 0.34; LM IV 0.28.

UV λ_{\max} 272 nm (log ϵ 4227), 332 (log ϵ 2422) in MeOH; 234 (sh), 250 (sh), 268, 389 in MeOH + NaOMe; 258 (sh), 269, 394 in MeOH + NaOAc.

IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3330, 2900, 1630, 1590, 1550, 1495, 1470, 1440, 1335, 1275, 1235, 1175, 1110, 1060, 1010, 910, 828.

¹H-NMR (Peracetat, hergestellt nach der Pyridin/Acetanhydrid-Methode, 60 MHz, in CDCl₃, TMS int., ppm): δ 7.89 (*d*, J = 8.5 Hz, H-2', H-6'); 7.31 (*d*, J = 8.5 Hz, H-3', H-5'); 7.02 (s, H-8); 6.60 (s, H-3); 5.7–3.5 (~14 H, Zuckerprotonen); 2.49 und 2.34 (6 H, OAc-5,4'); 2.23–1.74 (~24 H, OAc-Zucker); 1.74 (OAc-2'').

MS (Permethyläther, hergestellt nach Brimacombe [10], ST 200° PT 150°, 70 eV, R 1000/4 KV, m/e (rel. int.)): 734 M⁺ (<1), 703 (30), 656 (30), 614 (19), 611 (16), 571 (20), 559 (20),

558 (22), 545 (36), 515 (22), 501 (26), 485 (54), 469 (30), 453 (50), 439 (29), 393 (36), 341 (58), 327 (100), 297 (54), 219 (14), 218 (26), 187 (>100).

MS von Saponarin-Permethyläther, hergestellt nach Brimacombe [10], ST 210°, PT 200°, 70 eV, R 1000/4 KV, m/e (rel. Int.): 734 M^+ (<1), 703 (31), 656 (25), 614 (16), 611 (11), 571 (15), 559 (18), 558 (17), 454 (22), 515 (21), 501 (29), 485 (62), 469 (26), 453 (50), 439 (32), 393 (42), 341 (75), 327 (100), 297 (65), 219 (10), 218 (47), 187 (96), 101 (>100).

Isovitexin-2''-O-rhamnosid = Glykosid 4. Smp. = 225–230° [9].

DC: LM I 0.72; LM II 0.70; LM III 0.60; LM IV 0.45.

MS (Permethyläther, hergestellt nach Brimacombe [10], ST 220°, PT 200°, 70 eV, R 1000/4 KV, m/e (rel. Int.): 704 M^+ (<1), 545 (9), 515 (24), 501 (37), 499 (50), 485 (12), 467 (5), 453 (10), 421 (15), 367 (21), 341 (73), 327 (100), 325 (27), 323 (25), 311 (50), 298 (18), 268 (8), 203 (9), 189 (10), 143 (66), 101 (75).

Darstellung der Isopropyliden-(IP) Derivate. 2 mg Substanz wurden in 10 ml Aceton abs. gelöst, mit wenig frisch geschmolzener *p*-Toluololsulfonsäure versetzt und mehrere Stdn. am Magnetrührer gerührt. Die Umsetzung wurde chromatographisch kontrolliert (LM III). Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit wässrigem Ammoniak neutralisiert, zur Trockene einrotiert und mit Äthanol abs. nachgetrocknet. Die Verbindungen wurden zur Auffindung des Molekülpeaks im MS nach Brimacombe [10] permethyliert.

3''-O-Glucosyl-Isovitexin-7-O-galactosid; M^+ 974 entsprechend einer 4,6-O-IP- bzw. 3,4-O-IP-Galactose-PMÄ- und zwei 4,6-O-IP-Glucose-PMÄ-Einheiten.

3''-O-Rhamnosyl-Isovitexin-7-O-galactosid; M^+ 944, entsprechend 4,6-O-IP- bzw. 3,4-O-IP-Galactose-PMÄ-, 4,6-O-IP-Glucose-PMÄ- und 2,3-O-IP-Rhamnose-PMÄ.

Isovitexin-7-O-glucosid (Saponarin): M^+ 758, entsprechend zwei 4,6-O-IP-Glucose-PMÄ-Einheiten.

Danksagung—Wir danken Herrn Prof. K. Nakanishi und Herrn Dr. I. Muira (New York) für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren. Prof. Chopin (Lyon) danken wir für die wertvollen Hinweise und Diskussionen.

LITERATUR

1. van Brederode, J. (1974) Thesis, Utrecht.
2. Zykova, N. Y., Madio, M. und Kovu, M. (1976) *Farm. Zh. (Kiew)* **4**, 61; (1976) ref. *C.A.* **85**, 262.
3. Zykova, N. Y. und Pivenko, G. P. (1975) *Khim. Prir. Soedin.* **11**, 253; (1975) ref. *C.A.* **83**, 294.
4. Bouillant, M. L., Favre-Bonvin, J. und Chopin, J. (1975) *Phytochemistry* **14**, 2267.
5. Monties, B., Bouillant, M. L. und Chopin, J. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1053.
6. Björndal, H., Lindberg, B. und Svensson, S. (1967) *Acta Chem. Scand.* **21**, 1801.
7. Wagner, H. et al. Veröffentlichung in Vorbereitung.
8. Chari, V. M., Jordan, M., Wagner, H. und Thies, P. W. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1110.
9. Nikolov, N., Horowitz, R. M. und Gentili, B. (1979) *Phytochemistry* (in press).
10. Brimacombe, J. S., Jones, B. D., Stacey, M. und Willard, J. J. (1966) *Carbohydr. Res.* **2**, 167.

LAETANINE, A NEW NORAPORPHINE ALKALOID FROM *LITSEA LAETA*

N. BORTHAKUR and R. C. RASTOGI

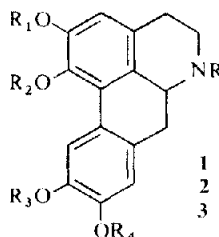
Regional Research Laboratory, Jorhat 785006, Assam, India

(Received 25 July 1978)

Key Word Index—*Litsea laeta*; Lauraceae; new noraporphine alkaloid; laetanine; 2, 10-dihydroxy-1,9-dimethoxy noraporphine.

Ground defatted bark of *Litsea laeta* Benth and HK f. collected from the western part of Sibsagar district (Assam) was exhaustively extracted with MeOH. After removal of solvent, the residue was extracted with 2% HCl, made alkaline with NH_4OH and extracted with MeOH– CHCl_3 (3:97). Repeated column chromatography over acidic Al_2O_3 with MeOH–EtOAc (1:9) led to the isolation of a new compound as light amber coloured crystals (EtOAc–MeOH) mp 226–228°. We propose the structure 1 for this new noraporphine alkaloid which we name as laetanine (2,10-dihydroxy-1,9-dimethoxy noraporphine) on the basis of the following spectroscopic and chemical evidence. It should be noted here that the formula 1 was proposed by Clezy for laurelliptine [1] but afterwards he revised it to 3 [2].

Compound 1, which gave positive Meyer's and Dragendorff's tests, showed a M^+ (92%) at m/e 313.1303 for $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (calcd 313.1313). The UV $^{\text{EtOH}}$ (ϵ) 284 (11 842) and 304 (12 463) nm suggested a 1,2,9,10-tetra-



- 1 $R = H$; $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = R_4 = \text{Me}$
 2 $R = R_1 = R_3 = \text{Ac}$; $R_2 = R_4 = \text{Me}$
 3 $R = H$; $R_1 = R_3 = \text{Me}$; $R_2 = R_4 = H$

substituted aporphine skeleton [3]. The phenolic nature of the compound was established from the positive FeCl_3 test and a bathochromic UV shift of 32 nm in alkaline solution. The ^1H NMR spectrum (DMSO- d_6 , 270 MHz) δ 9.47 (s, 1H, OH), 9.36 (s, 1H, OH), 7.91 (s, 1H, C-11), 6.77 (s, 1H, C-8), 6.65 (s, 1H, C-3), 4.15 (dd, 1H, J_{ax} = 1.2 Hz