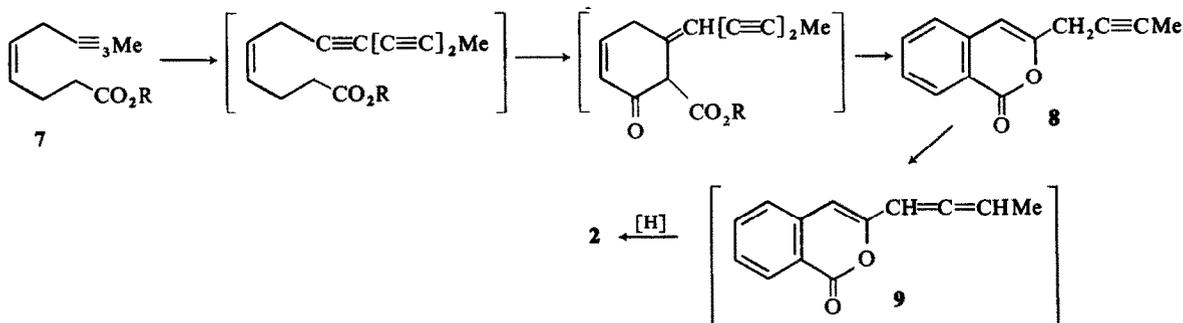


St. II) und dann weiter durch DC (Si gel, GF 254). Also Laufmittel dienten Äther-Petrol (30–60°) (= E-PE). 200 g Wurzeln ergaben in der Reihenfolge ihrer Polarität 3 mg 4 (E-PE 1:3), 300 mg 2 (E-PE 1:3), 20 mg 3 (E-PE 1:1), 20 mg 1 (E-PE 1:1) und 10 mg 5 (E-PE 1:1).



3-But-1-enyl-isocumarin (2). Farblose Kristalle aus Petrol, Schmp. 39.5°. UV. λ_{max} 334, 306.5, 293, 283, 250.5, 243, 224 nm ($\epsilon = 6900, 19100, 22100, 16800, 15500, 16900, 20700$). IR. Isocumarin 1745, 1615, 1565, 1160, 1050, 1025 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 200.084 (100%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 200.084); Me 185 (15); 185 —CO 157 (30).

3-But-1-enyl-8-hydroxyisocumarin (4). Gelbliches Öl, IR. OH (brückengebunden) 3200–2700; Isocumarin 1700, 1660, 1575; *trans* $\text{CH}=\text{CH}$ 1635, 960 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 216.079 (100%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 216.079); — CH_3 201(10); —CO 188(17).

3-But-1-enyl-5-hydroxyisocumarin (5). Gelbliche Kristalle, Schmp. 180°. UV. λ_{max} (373), 356.5, (342), 304, 291, 280, 272, 261, 243, 236 nm ($\epsilon = 7000, 10100, 8000, 18900, 18900, 15800, 13000, 10800, 22200, 21000$). IR. OH 3590; Isocumarin 1720, 1620, 1595; *trans* $\text{CH}=\text{CH}$ 1645, 960 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 216.079 (100%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 216.079); —Me 201 (88);

—CO 188 (23). 2 mg 5 erwärmte man 30 min mit 1 ml Ac_2O auf 70°. Nach Abdampfen des Anhydrids reinigte man durch DC (E-PE 1:1) und erhielt 2 mg 6, farblose Kristalle aus E-PE, Schmp. 137° (E-PE) UV. λ_{max} 337, 306, 292, 281 nm, IR. PhOAc 1770; Lacton 1750; *trans* $\text{CH}=\text{CH}$ 1630, 965 cm^{-1} . MS. M^+

m/e 258.089 (32%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 258.089); — $\text{CH}_2=$ C=O 216 (100), 216 —CO 188 (21).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
2. Bohlmann, F. und Kleine, K. M. (1962) *Chem. Ber.* **95**, 39.
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 2856.
4. Bohlmann, F., Jente, R., Lucas, W., Laser, J. und Schulz, H. (1967) *Chem. Ber.* **100**, 3183.
5. Aus in Taschkent gesammelten Achaenen angezogen, Herbar-Nr. WU-AR-312.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 796–798 Pergamon Press. Printed in England.

CHLORIERTE PHLORETHOLE AUS *LAMINARIA OCHROLEUCA**

KARL-WERNER GLOMBITZA†, MARIELOUISE KOCH† und GERT ECKHARDT‡

† Institut für Pharmazeutische Biologie, Universität, D53 Bonn Nußallee 6, BR Deutschland; ‡ Institut für Organische Chemie und Biochemie, MS-Labor, Bonn

(Eingegangen 25 January 1977)

Key Word Index—*Laminaria ochroleuca*; Laminariaceae; Phaeophyceae; brown algae; halogenated phlorotannins; structure.

Abstract—After acetylation of the phenolic fraction, monochlorodiphlorethol acetate was detected by MS and a monochlorotriphlorethol C heptaacetate was identified in this alga. Halogenation of triphlorethol C acetate did not yield the natural compound, but instead an isomeric monochloro- and a symmetrical dichloroderivative. The high MW phlorotannins are also halogenated.

Kürzlich berichteten wir über den Nachweis von Di- und Triphlorethol-C in Form ihrer Acetate aus *Laminaria*

* Mitt. 17: 'Antibiotica aus Algen'; Mitt. 16: siehe Sattler, E., Glombitza, K.-W., Wehrli, F. W. und Eckhardt, G. (1977) *Tetrahedron* im Druck.

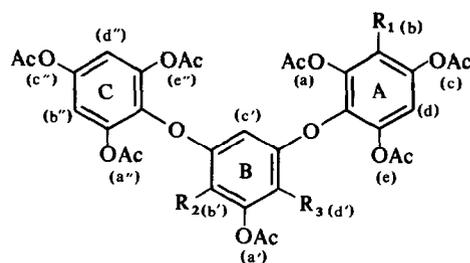
ochroleuca [1]. Im MS des dc einheitlichen Diphloretholpentaacetates beobachtet man eine schwache Signalgruppe im Intensitätsverhältnis 3:1 bei m/e 494/496 entsprechend der Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClO}_{11}$. Die Verbindung spaltet bis zu fünfmal Ketten (42 ME) bis zu Ionen bei m/e 284/286 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClO}_6$) ab. Bei der DC-

Trennung (Kieselgel, CH_2Cl_2 - Me_2CO (200:1)) der durch Ummethylieren des peracetylierten Extraktes gewonnenen Permethyl-derivate liegt das Halogenderivat bei R_f 0,48 (M^+ 354/356, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClO}_6$) zusammen mit einer Reihe von übermethylierten (Kernmethylierung) Derivaten geringfügig höher als der Diphloretholpentaacetyl-äther (R_f 0,41). Bisher konnte leider nicht genügend Substanz isoliert werden, um durch die Aufnahme eines PMR-Spektrums die Position des Chlors in dem Monochlor-diphloretholderivat festzulegen.

Aus der auf dem DC (Kieselgel, CHCl_3 - Me_2CO (47:3)) bei R_f 0,48 zwischen Diphloretholpentaacetat (R_f 0,52) und Triphloretholheptaacetat (1, R_f 0,43) liegenden Zone konnten 7 mg einer Substanz (2a) mit der Summenformel $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{ClO}_6$ (MS: M^+ bei m/e 702/704) gewonnen werden. 2a enthält wie 1 sieben Acetylgruppen, was durch die Abspaltung von bis zu siebenmal Keten (ME 42) bis zu Ionen bei m/e 408/410 ($\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClO}_9$) und die Austauschbarkeit der Acetyl- gegen sieben Methylgruppen zu einem Deacetylpermethyl- 2a ($\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{ClO}_9$, M^+ bei m/e 506/508) bewiesen wurde. Das PMR-Spektrum von 2a entspricht weitgehend dem von 1. Lediglich in den Signalen für den Ring A beobachtet man eine Entschirmung zweier Acetylgruppen und des einen noch vorhandenen aromatischen Protons (Tabelle 1). Diese Verschiebung muß durch das Cl-Atom bewirkt sein, das somit eines der aromatischen H des Ringes A substituiert haben muß. 2a ist somit 1-Acetoxy-5-(2,4,6-triacetoxy-3-chlorphenoxy)-3-(2,4,6-triacetoxyphenoxy)benzol (Monochlor-triphlorethol-C-heptaacetat).

Bei dem Versuch, 1 in vitro zu chlorieren, erhält man ein Gemisch eines Monochlor- (2b) und eines Dichlorderivates (2c) und des nicht umgesetzten 1, das durch HPLC an einer Partisilsäule mikropräparativ getrennt wurde. Die Summenformeln von 2b und 2c wurden durch MS zu $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{ClO}_6$ bzw. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_6$ bestimmt und die Anzahl der Cl-Atome in jedem Molekül durch die Intensitätsverteilung der Isotopenpeaks bewiesen.

Die PMR-Spektren beider Verbindungen zeigen für die endständigen Ringe A und C annähernd gleiche Signallagen wie bei 1. Das Halogen ist also im Gegensatz zu dem Naturstoffderivat 2a nicht in Ring A, sondern in den mittleren Ring B eingetreten. Da bei 2b die Protonen des Ringes B zu einem AB-System führen und die Signale für die Ringe A und C aufspalten, muß das Molekül unsymmetrisch und das Cl-Atom an C-2 des Ringes B eingetreten sein; dies führt zu einer geringfügigen Entschirmung der Acetylgruppe a' des Ringes B. Da bei 2c die Signale für die Protonen der Ringe A und C nicht aufspalten und die starke Entschirmung der



	R ₁	R ₂	R ₃
1	H	H	H
2a	Cl	H	H
2b	H	Cl	H
2c	H	Cl	Cl

Acetylgruppe a' des Ringes B um ca 20 Hz nur durch zwei dazu ortho-ständige Cl-Atome erklärt werden kann, muß der Ring B symmetrisch und somit in para-Stellung zu den beiden Phenyläthergruppierungen substituiert worden sein.

Wenn auch durch die Chlorierung von 1 das Naturstoffderivat 2a nicht erhalten wurde, so wird durch den Vergleich der Spektren von 2a, 2b und 2c doch der Strukturvorschlag für 2a bestätigt. Im PMR-Spektrum der reinen Substanz 2a finden sich einige Resonanzsignale geringerer Intensität bei δ 6,70, 6,58, 6,56 und 6,54 ppm, die offensichtlich auf schwer abtrennbare Verunreinigungen zurückzuführen sind, die möglicherweise Elemente enthalten, die dem nur dreifach substituierten Ring des Diphloretholacetates entsprechen. Im MS des Gemisches der Phenolmethyläther aus *L. ochroleuca* wurde ein Peak einer halogenhaltigen Verbindung bei m/e 658 gefunden, bei dem es sich offensichtlich um ein höheres Homologes zu 2a handelt.

Durch Elementaranalyse wurden im Gemisch des bei der Anreicherung ausfallenden höherpolymeren Acetylphlorotannins 4,01% organisch gebundenes Cl gefunden, das heißt, daß auf ca 3-4 Ringe ein Cl-Atom kommt. Bei diesen Verbindungen aus *L. ochroleuca* handelt es sich unseres Wissens um den ersten Nachweis eines natürlich vorkommenden halogenierten Gerbstoffes.

EXPERIMENTELLES

Isolierung. 500 g gefriergetrocknete *Laminaria ochroleuca* (Roscoff Bretagne, April 1974) werden in der in [1] beschriebenen Weise extrahiert, acetyliert und mit Et_2O -Petrol in eine nieder- und eine höhermolekulare Fraktion aufgetrennt. Die hochmolekulare, in Et_2O -Petrol unlösliche Fraktion wird in 50 ml Me_2CO gelöst und 2mal durch Zugabe von *i*-PrOH umgefällt.

Tabelle 1. PMR-Spektren (100 MHz, CDCl_3)

	Ring A					Ring B					Ring C				
	a —Me	b	c —Me	d	e —Me	a' —Me	b'	c'	d'	a'' —Me	b''	c'' —Me	d''	e'' —Me	
1	2,07	6,95	2,25	6,95	2,07	2,19	6,33†	6,46†	6,33†	2,07	6,95	2,25	6,95	2,07	
2a	2,16	—	2,32	7,03	2,03	2,19	6,35‡	6,47‡	6,35‡	2,06	6,94	2,24	6,94	2,06	
2b*	2,09	6,93	2,25	6,93	2,09	2,29	—	6,48§	6,30§	2,10	6,97	2,26	6,97	2,10	
2c	2,08	6,90	2,23	6,90	2,08	2,41	—	6,21	—	2,08	6,90	2,23	6,90	2,08	

* Zuordnung der Signale in den Ringen A und C ist vorläufig, da über den Einfluß des Cl-Atoms in Ring B auf die endständigen Ringe nichts ausgesagt werden kann; ‡ AB₂-System, J_{AB} 2,2 Hz; † AB₂-System, J_{AB} 2,1 Hz; § AB-System, J_{AB} 2,5 Hz.

Niederschlag 1,55 g mit CHCl_3 - Me_2CO 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 CHCl_3 - Me_2CO (47:3) aufgetrennt, mit Me_2CO , CHCl_3 und MeOH eluiert und zur Trockene eingedampft.

Chlordiphloretholpentaacetat. R_f 0,52, CHCl_3 - Me_2CO (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 CH_2Cl_2 - Me_2CO (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 CHCl_3 - 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 Partisilsäule (25 cm, ϕ 9 mm) mit einem CHCl_3 -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 CHCl_3 - Me_2CO (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; Caesalpinioideae) 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