

nolic compounds into their acetates, the chemical shift of each methyl group being determined by using the shift reagent described above (Table I). From the experimental results obtained on cresyl acetates (*o*, *m*, and *p*) and tocopheryl acetates (α , γ , and δ), paramagnetic shifts of hydrogens and methyls located on the benzene ring of phenol acetate are surveyed in Table II. It is apparent that pseudocontact origin is generally dominant, though some other interaction is also involved in the case of the methyl groupings of this series. It is possible to estimate a molar ratio or each content of tocopheryl acetates in mixture by simple measurement of a height ratio of the respective acetyl peaks or of peak areas attributable to aryl methyls, if necessary. Further details will be given elsewhere⁷.

Zusammenfassung. Methode zur genaueren Identifizierung von Phenolacetaten wie Kresyl- bzw. Tocopheryl-Acetat durch NMR mit Shift-Reagenz $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ und gleichzeitiger Gehaltsbestimmung der Tocopherole in der Mischung.

K. TSUKIDA and M. ITO

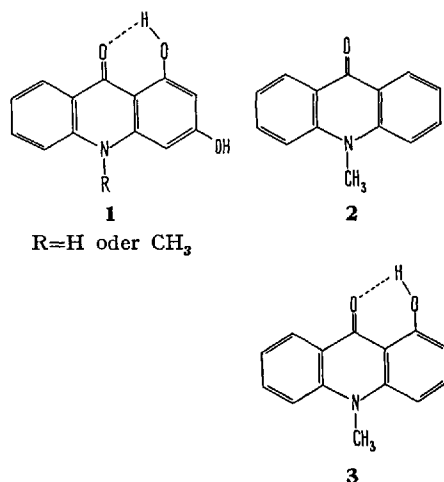
Kobe Women's College of Pharmacy,
Motoyama-cho, Higashinada-ku, Kobe 658 (Japan),
5 April 1971.

⁷ Acknowledgment. The tocopherols (γ and δ) were kindly provided by Dr. G. KATSUI.

1-Hydroxy-N-methylacridon, ein ungewöhnlich substituiertes Acridin-Alkaloid aus *Ruta graveolens*¹

Acridin-Alkaloide sind seit etwa zwanzig Jahren als Inhaltsstoffe der Rutaceen bekannt^{2,3}. Ihre Biosynthese verläuft nach bisherigen Kenntnissen aus Anthranilsäure und drei Acetat-Einheiten zum 1,3-Dihydroxy-acridon 1⁴. Aus dieser Schlüsselsubstanz waren – bis auf eine Ausnahme – alle bisher aufgefundenen Alkaloide dieses Typs, durch zusätzliche Kernhydroxylierungen, Methoxylierungen sowie Einbau isoprenoider Bauelemente, formal ableitbar.

Die Bildung des N-Methylacridons 2, welches von DREYER⁵ aus *Thamnosma* Torr. und Frem. isoliert werden konnte, ist dagegen nur durch reduktive Entfernung der beiden OH-Gruppen in 1 erklärbar.



Aus dem Petrolätherextrakt der Wurzeln von *Ruta graveolens* lässt sich säulenchromatographisch (Adsorbens: SiO_2 , 0.2–0.5 mm Merck, Elution: Benzol/Äthylacetat 8:2) ein bisher unbekannter Inhaltsstoff (Schmp. 192–194°) gewinnen, der aufgrund seiner spektralen Eigenschaften^{6,7} ein Acridon-Abkömmling sein muss. Durch die Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (m.s.), die dunkelgrüne FeCl_3 -Reaktion^{6,8} sowie das 1H-Singulett bei $\delta = 14.5$ ppm (*peri*-OH) und das 3H-Singulett bei $\delta = 3.8$ ppm ($>\text{N}-\text{CH}_3$) ergab sich für das Alkaloid die

Struktur 3. UV- und Massen-Spektren entsprechen den Literatur-Angaben^{9,10}. Weiterhin konnte die Struktur durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert werden¹¹. Extraktionsmethode und fluoreszenzmikroskopische Lokalisierung im Gewebe sichern¹² das genuine Vorkommen des 1-Hydroxy-N-methylacridons in der Pflanze.

Résumé. A partir des racines de *Ruta graveolens*, on a isolé un alcaloïde acridonique, 1-hydroxy-N-méthylacridone, dont la biosynthèse doit comporter une élimination réductive des OH-groups en C-1 et C-3.

J. REISCH, K. SZENDREI, I. NOVÁK,
E. MINKER und Zs. RÓZSA

Institut für Pharmazeutische Chemie, Hittorfstrasse 58–62,
D-44 Münster (Westfalen, Deutschland) und
Pharmakognostisches und Pharmakologisches Institut der
Universität, Szeged (Ungarn), 5. April 1971.

¹ 33. Mitt.: Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie. – 32. Mitt.: J. REISCH, K. SZENDREI, I. NOVÁK und E. MINKER, Pharmazie, im Druck.

² D. GRÖGER, in *Biosynthese der Alkaloide* (Eds. K. MOTHES und H. R. SCHÜTTE; VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969), p. 562.

³ K. SZENDREI, J. REISCH, I. NOVÁK und E. MINKER, Symposiumsbericht des 4. Intern. Symposiums, Biochemie und Physiologie der Alkaloide (Halle/Saale) 25.–28. Juni 1969, im Druck.

⁴ S. JOHNE, H. BERNASCH und D. GRÖGER, Pharmazie 25, 777 (1970).

⁵ D. L. DREYER, Tetrahedron 22, 2923 (1966).

⁶ J. REISCH, K. SZENDREI, I. NOVÁK und E. MINKER, Pharmazie, im Druck (1971).

⁷ J. REISCH, K. SZENDREI, I. NOVÁK und E. MINKER, Acta pharm. suecica 4, 265 (1967).

⁸ T. R. GOVINDACHARI, B. R. PAI und P. S. SUBRAMIAM, Tetrahedron 22, 3245 (1966).

⁹ R. BROWN und F. N. LAHEY, Aust. J. sci. Res. A 3, 593 (1950).

¹⁰ J. A. DIMENT, E. RITCHIE und W. C. TAYLOR, Aust. J. Chem. 20, 1719 (1967).

¹¹ G. K. HUGHES, N. K. MATHESON, A. T. NORMAN und E. RITCHIE, Aust. J. sci. Res. A 5, 206 (1952).

¹² J. REISCH, K. SZENDREI, H. MÖLLMANN, unveröffentlicht.