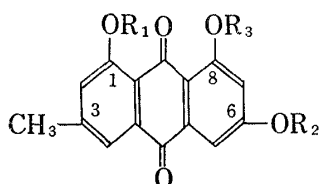


### Über die Strukturen der Anthraglykoside aus den Rhizomen von *Polygonum cuspidatum* SIEB. et ZUCC.

Mit Hilfe der Papierchromatographie hat Tsukida, *et al.*<sup>1)</sup> das Vorhandensein von Anthraglykosiden in den Rhizomen von *Polygonum cuspidatum* SIEB. et ZUCC. (= *Reynoutria japonica* HOUTT.) angedeutet, die aber noch nicht kristallin dargestellt werden konnten, und über deren Strukturen bisher noch nichts genaueres bekannt sind. Aus den methanolischen Extrakten der Rhizomen gelang es uns, durch wiederholte Chromatographie an CaHPO<sub>4</sub> mit Benzol-Methanol (9:1) zwei chromatographisch einheitliche Anthraglykoside, A, gelbe Nadeln aus Methanol-Wasser, Smp: 230—232°, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> und B, hellgelbe Nadeln aus Äthanol-Wasser, Smp: 190—191°, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O zu isolieren.



- I : R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>  
 II : R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>  
 III : R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>=H  
 IV : R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>=COCH<sub>3</sub>  
 V : R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>=COCH<sub>3</sub>  
 VI : R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>

Bei der Säurehydrolyse erwiesen sich Glykoside A und B als ein Physcion-monoglukosid, bzw. als ein Emodin-monoglukosid. Die Bindungen der Zucker wurden dem β-Typ zugeordnet durch enzymatische Abbau mit β-Glukosidase. Glykoside A und B wurden nach Kuhn<sup>2)</sup> in Dimethylformamid mit Ag<sub>2</sub>O und Methyljodid methyliert. In beiden Fällen entstand nach Hydrolyse als Aglykon ein Physcion-monomethyläther (III), Smp: 203.5°, C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>-(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, der sich im direkten Vergleich (Misch-Schmelzpunkt, IR- und Mass-Spektren) miteinander als identisch erwies.

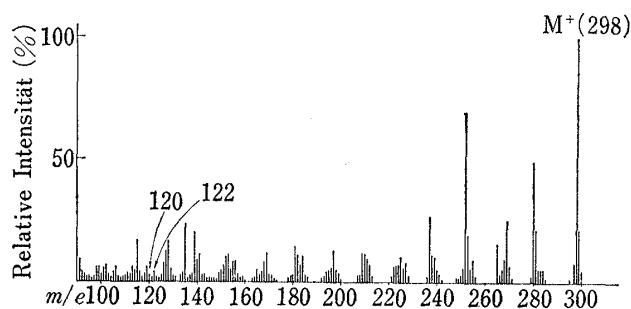
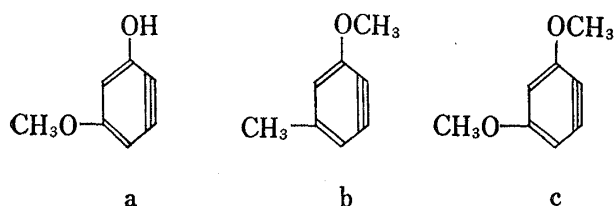


Abb. 1: Massenspektrum von (III)

Im Massenspektrum von (III) (Abb. 1) treten die Peaks bei den Massenzahlen 122 (Zusammensetzung des entsprechenden Ions C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) und 120 (diejenige C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O) auf, denen die Benzainionen a bzw. b zuzuordnen sind.

Dagegen wurde kein Ion bei der Massenzahl 136 (0% der rel. Int., korrigiert für die isotopische Verunreinigungen) beobachtet, das dem Benzainion c entsprechen würde wie es bei Physcion-1-Glukosid bzw. Emodin-1-Glukosid zu erwarten wäre.

1) K. Tsukida, N. Suzuki und M. Yokota, *Yakugaku Zasshi*, **74**, 224 (1959); K. Tsukida und M. Yoneshige, *ibid.*, **74**, 379 (1954).

2) R. Kuhn, I. Löw und H. Trischmann, *Chem. Ber.*, **88**, 1502 (1955); *Angew. Chem.*, **67**, 32 (1955).

TABELLE I. Werte der Chemischen Verschiebungen in ppm Einheiten für die Aromatenprotonen von IV, V und VI.

Verbindung		C-2	C-4	C-5	C-7
Physcion-monomethyläther-monoacetat (IV)	Gem.	7.15	7.75	7.70	6.93
	Ber.	7.05	7.70	7.60	6.95
Physcion-diacetat(V)		7.24	8.05	7.72	6.92
Emodin-trimethyläther (VI)		7.15	7.70	7.37	6.83

60 MHz; Konz. 10% (w/v) in  $\text{CDCl}_3$ ; Standard: TMS

Für die weitere Klärung der Zucker-Haftstelle war das NMR-Spektrum sehr aufschlussreich. In Tabelle I sind die chemische Verschiebungen für Aromatenprotonen in  $\text{CDCl}_3$  von Physcion-monomethyläther-monoacetat (Smp: 182.5—184.5°) (IV), Physcion-diacetat (V) sowie Emodin-trimethyläther (VI) zusammengestellt. Die  $\delta$ -Werte der aromatischen C-7 und C-5 Protonen bzw. der C-2 und C-4 Protonen von (IV) sind denjenigen von Physcion-diacetat (V) bzw. von Emodintrimethyläther (VI), sehr ähnlich. In einer Arbeit von Ballantine, *et al.*<sup>3)</sup> wurde die Additivität der Substituenten-Effekte *n* substituierten Phenolen in guter Näherung bewiesen. In der Tat finden wir eine schöne Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Verschiebungen der Aromatenprotonen von (IV). Das NMR-Spektrum ist nur mit der Struktur (IV) für Physcion-monomethyläther-monoacetat (Smp: 182.5—184.5°) vereinbar, wie sich auch massenspektroskopisch belegen läßt.

Damit sind die Strukturen der Anthraglykoside A und B ermittelt: A ist Physcion-8- $\beta$ -D-Glukosid (I), B ist Emodin-8- $\beta$ -D-Glukosid (II).

Faculty of Pharmaceutical Sciences,  
Science University of Tokyo,  
Funagawara, Shinjuku-ku, Tokyo

TAKAO MURAKAMI  
KEIKO IKEDA

College of Science and Engineering,  
Nihon University,  
Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo

MICHIO TAKIDO

Eingegangen am 3. Juli 1968

3) J.A. Ballantine und C.T. Pillinger, *Tetrahedron*, **23**, 1691 (1967).

[Chem. Pharm. Bull.]  
16(11)2300—2303(1968)

UDC 581.19 : 547.918.02 : 582.99

### Sapogenins of the Roots of *Platycodon grandiflorum* A. DE CANDOLLE and the Stereochemistry of Polygalacic Acid<sup>1)</sup>

Although the extensive studies on sapogenins and saponins of the roots of *Platycodon grandiflorum* (Japanese name "Kikyo") have been reported by Tsujimoto<sup>2)</sup> and Yamaguchi, *et al.*,<sup>3)</sup> little has been known about their structures.

1) This paper excepting the stereochemistry of I was read at the 88th Annual Meeting of Pharmaceutical Society of Japan, Tokyo, April 1968,

2) M. Tsujimoto, *Nippon Nogekagaku Kaishi*, **16**, 613 (1940) and the references cited therein.

3) K. Yamaguchi, M. Ito, M. Nishimoto, and S. Natori, *Shoyakugaku Zasshi*, **18**, 12 (1964).