

Wolfgang Steglich, Walter Lösel und Volkhard Austel

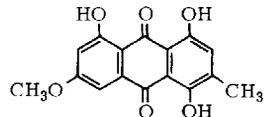
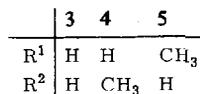
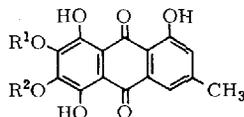
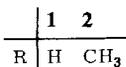
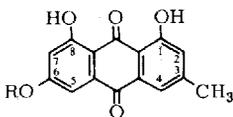
Pilzpigmente, IV¹⁾

Anthrachinon-Pigmente aus *Dermocybe sanguinea* (Wulf. ex Fr.) Wünsche und *D. semisanguinea* (Fr.)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 10. Juli 1969)

Aus *Dermocybe sanguinea* und *D. semisanguinea* wurden neben Emodin (1), Physcion (2), Erythroglaucin (6), Dermocybin (4) und Endocrocin (16) die neuen Anthrachinon-Pigmente Dermoglaucin (7), Dermolutein (17), Dermorubin (22), 5-Chlor-dermolutein (27) und 5-Chlor-dermorubin (26) isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. Dermocybin reagiert mit Ammoniak zu 8-Amino-8-desoxy-dermocybin (12). Alle Pigmente können in einem Biogeneschema zusammengefaßt werden, das von 16 ausgeht.

Unter den höheren Pilzen ist die Gattung *Dermocybe* (Fr.) durch ihren Gehalt an Anthrachinon-Pigmenten bemerkenswert. Kögl und Postowsky²⁾ isolierten aus *D. sanguinea* (Wulf. ex Fr.) Wünsche Emodin (1) und einen roten Farbstoff, den sie Dermocybin nannten. Er liefert beim Erwärmen in konz. Schwefelsäure unter Abspaltung einer *O*-Methylgruppe Nor-dermocybin, das nach Birkinshaw und Gourlay³⁾ die Struktur 3 besitzt. Damit kommen für Dermocybin nur die Formeln 4 oder 5 in Betracht:



6

In der vorliegenden Mitteilung wird die Struktur 4 bewiesen⁴⁾ und über die Isolierung und Konstitutionsermittlung weiterer Anthrachinon-Pigmente aus *D. sanguinea* und *D. semisanguinea* berichtet.

¹⁾ III. Mittell.: W. Steglich, W. Furtner und A. Prox, Z. Naturforsch. 24b, 941 (1969).

²⁾ F. Kögl und J. J. Postowsky, Liebigs Ann. Chem. 444, 1 (1925).

³⁾ J. H. Birkinshaw und R. Gourlay, Biochem. J. 80, 387 (1961).

⁴⁾ Vorläuf. Mittell.: W. Steglich und V. Austel, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3077.

A. Isolierung der Farbstoffe

Trägt man die äthanolische Lösung der Pigmente aus *D. sanguinea* auf eine Kieselgelplatte auf und entwickelt mit Benzol/Ameisensäure-äthylester/Ameisensäure (160:40:1), so verbleibt die Hauptmenge des Farbstoffs am Start. Erst nach kurzem Kochen der Lösung mit konz. Salzsäure trennt sich der Farbstoff vollständig in Emodin, Dermoglaucin, Dermocybin und ein Gemisch von Anthrachinon-carbonsäuren auf (Tab. 1)⁵⁾. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die phenolischen Anthra-

Tab. 1. Anthrachinon-Pigmente aus *Dermocybe sanguinea*

	R_F *)	Farbe **)	UV **)	NH ₃ **)
Physcion (2) ***)	0.58	gelb	gelb	orangerot
Emodin (1)	0.28	gelb	gelb	orangerot
Dermoglaucin (7)	0.12	graugrün	dunkel	graublau
Dermocybin (4)	0.08	violett	dunkel	dunkelviolett
Anthrachinon-carbonsäuren	0.00	orangerot		violett

*) Frische Kieselgel-Fertigplatten F 254, Fa. E. Merck, Darmstadt; Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-äthylester/Ameisensäure (160:40:1, Vol.).

**) Farbe auf Dünnschichtplatten im Tages- und UV-Licht und nach Halten über NH₃.

***) Nur in Spuren vorhanden.

chinon-Pigmente in *D. sanguinea* überwiegend als Glykoside vorliegen. Über die Isolierung und Konstitutionsermittlung von Emodin- und Dermocybin-1- β -D-glucosid wird in einer späteren Mitteilung berichtet⁶⁾.

Zur Isolierung der Aglykone ist bei größeren Pilzmengen die Verwendung von Ammoniak^{2,3,4)} unvorteilhaft, da Dermocybin dabei teilweise in Amino-desoxydermocybin übergeht. Wesentlich einfacher und frei von dieser Nebenreaktion ist ein neues Verfahren, bei dem die äthanolische Lösung der Farbstoffe über eine Säule aus stark basischem Ionenaustauscher (OH⁻-Form) gegeben wird, der die Hydroxyanthrachinone vollständig bindet. Durch Soxhlet-Extraktion mit methanolischer Salzsäure werden die Farbstoffe wieder vom Austauscher gelöst, wobei Spaltung der Glykoside eintritt. Verteilen zwischen organischer Phase und (NH₄)₂SO₄/Na₂HPO₄- bzw. Na₂HPO₄-Puffer führt nacheinander zur Abtrennung der Carbonsäuren und des Dermocybins. Die Restfarbstoffe werden durch Chromatographie an Kieselgel und Polyamid aufgetrennt. Sie bestehen bei *D. sanguinea* aus Emodin (1), Dermoglaucin (7) und Spuren Physcion (2), bei *D. semisanguinea* zusätzlich noch aus Spuren von Erythroglauclin (6)⁷⁾. Tab. 2 gibt die aus frischen Fruchtkörpern erzielten Farbstoffausbeuten wieder.

5) Papierchromatographische Untersuchungen der *Dermocybe*-Pigmente wurden bereits von M. Gabriel (Bull. Soc. Mycol. France 76, 208 (1960); ebenda 77, 262 (1961); Ann. Univ. Lyon, Sect. C, 11–12, 67 (1959–1960); Thèse, Univ. Lyon 1965) sowie von M. Moser und I. Gruber (Privatmittel. von Herrn Prof. Dr. M. Moser, Innsbruck) durchgeführt.

6) W. Steglich und W. Lösel, Chem. Ber., in Vorbereitung.

7) J. N. Ashley, H. Raistrick und T. Richards, Biochem. J. 33, 1291 (1939); W. K. Anslow und H. Raistrick, ebenda 34, 1124 (1940).

Tab. 2. Farbstoffausbeuten aus den frischen Pilz-Fruchtkörpern nach saurer Hydrolyse der Glykoside (% umkristallisiertes Pigment)

	<i>D. sanguinea</i>	<i>D. semisanguinea</i> *)
Physcion	~0.0001	Spuren
Erythroglaucin	—	Spuren
Emodin	0.15	0.005
Dermoglaucin	0.01	0.01
Dermocybin	0.06	0.04
Anthrachinon-carbonsäuren	0.03	0.04

*) Nur Hüte aufgearbeitet.

B. Struktur von Dermoglaucin und Dermocybin⁴⁾

Dermoglaucin (**7**) (λ_{\max} 435 nm, in Äthanol) besitzt nach Analyse und Massenspektrum die Summenformel $C_{16}H_{12}O_6$. Es liefert mit Acetanhydrid/Natriumacetat ein Triacetat, löst sich in wäßriger Natriumcarbonat-Lösung und gibt mit Diazomethan einen Monomethyläther **9**. Demnach steht eine der drei Hydroxygruppen in β -Stellung, die beiden übrigen nehmen nach dem UV-Spektrum⁸⁻¹⁰⁾ α -Positionen ein. Da im IR-Spektrum von **7** und **9** Banden für freie und wasserstoffbrückegebundene Carbonylgruppen auftreten, können die α -Hydroxygruppen nur 1.8- oder 4.5-ständig sein. Das NMR-Spektrum des Dermoglaucin-tris-trimethylsilyläthers stimmt weitgehend mit dem des Physcion-bis-trimethylsilyläthers überein (Tab. 3), unterscheidet

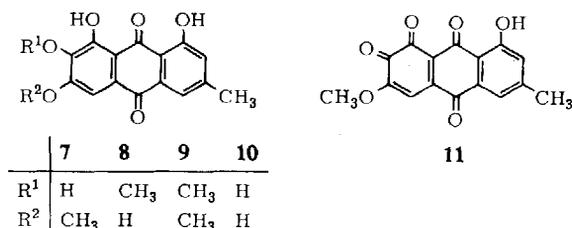
Tab. 3. NMR-Spektren von Dermoglaucin-tris-trimethylsilyläther und Physcion-bis-trimethylsilyläther (in CCl_4)¹¹⁾

	2-H	4-H	5-H	7-H	O—CH ₃	C—CH ₃	Si—CH ₃
Dermoglaucin-tris-trimethylsilyläther	6.78 (verbr. s)	7.53	7.31 (s)	—	3.94	2.35	0.24, 0.27, 0.33
Physcion-bis-trimethylsilyläther	6.84 (verbr. s)	7.53	7.21 (d, $J = 2.5$ Hz)	6.50	3.86	2.38	

sich jedoch durch das Fehlen des 7-H-Signals bei $\delta = 6.50$ ppm und die Vereinfachung des 5-H-Dubleetts zum Singulett. Damit kommen für Dermoglaucin nur die Strukturen **7** oder **8** in Betracht. Eine Entscheidung bringt die Oxydation mit Bleitetraacetat in Acetanhydrid¹²⁾, bei der das rotviolette Dichinon **11** entsteht. Versetzt man die Lösung mit konz. Schwefelsäure und verseift die entstehenden Acetate mit Natronlauge, so kann aus dem Reaktionsgemisch mit 25% Ausbeute Dermocybin isoliert werden.

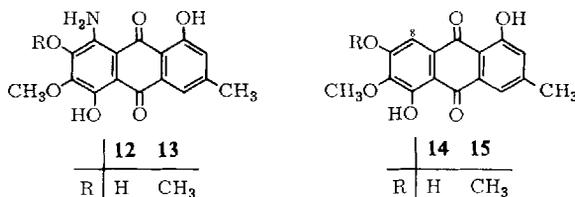
Damit ist für Dermoglaucin die Struktur **7** und für Dermocybin die Struktur **4** bewiesen.

8) L. H. Briggs, G. A. Nicholls und R. M. L. Paterson, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1718.9) J. H. Birkinshaw, Biochem. J. **59**, 485 (1955).10) T. Yoshimoto und K. Minami, J. Jap. Wood Res. Soc. **9**, 175 (1963).11) Alle Spektren wurden mit einem Varian A-60 aufgenommen. Angegeben sind die chemischen Verschiebungen δ in ppm gegen Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm).12) Vgl. O. Dimroth und V. Hilcken, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 3050 (1921).



1.6.7.8-Tetrahydroxy-3-methyl-anthrachinon („Nor-dermoglaucin“) (10) wurde von Chan und Crow¹³⁾ neben Emodin aus dem Insekt *Eriococcus confusus* Maskell isoliert. Ein direkter Vergleich von 9 mit dem Dimethyläther des Insektenpigments ergab die Identität beider Verbindungen.

In konz. wäßrigem Ammoniak geht Dermocybin rasch in Amino-desoxy-dermocybin 12 über. Dieses löst sich in wäßriger Natriumcarbonat-Lösung und wird von Acetanhydrid/Natriumacetat in ein Pentaacetat verwandelt, dessen Diacetylaminogruppierung an einer IR-Bande bei 1720/cm (in KBr) zu erkennen ist. Um die Stellung der Aminogruppe zu beweisen, wurde 12 mit nitrosen Gasen in Äthanol diazotiert¹⁴⁾ und das Diazoniumsalz verkocht. Das dabei entstehende orangegelbe Desoxy-dermocybin 14 liefert mit Diazomethan oder Dimethylsulfat einen Monomethyläther 15, der von 9 verschieden ist. 14 besitzt nach dem IR-Spektrum nur chelatisierte Carbonylgruppen und gibt mit Bleitetraacetat kein Dichinon. Die Verbindung enthält demnach keine *o*-Dihydroxy-Gruppierung, was nur mit ihrer Formulierung als 8-Desoxy-dermocybin vereinbar ist.



Damit ist die Konstitution von 12 bewiesen und ein weiterer Strukturbeweis für Dermocybin erbracht, da eine Desoxy-Verbindung mit den Eigenschaften von 14 nur aus 4, nicht aber aus 5 entstanden sein kann.

Der schon bei Raumtemperatur in wäßrigem Ammoniak leicht erfolgende Austausch der 1-Hydroxygruppe gegen NH₂ kann zum Nachweis der 1.2.4-Trihydroxy-Gruppierung bei Anthrachinonen benutzt werden. Er wurde bereits von Stenhouse¹⁵⁾ beim Purpurin beobachtet und tritt nach eigenen Untersuchungen auch beim 1.5.7.8-Tetrahydroxy-3-methyl-anthrachinon¹⁶⁾ und „Boletol“-Isomerenmisch¹⁷⁾ ein. Chinizarin, Alizarin, Xanthorin¹⁶⁾, Dermoglaucin und Dermocybin-7-methyläther³⁾ bleiben unter den genannten Bedingungen unverändert.

¹³⁾ A. W. K. Chan und W. D. Crow, Austral. J. Chem. **19**, 1701 (1966). Wir danken Herrn Dr. W. D. Crow, Canberra, für den IR-Vergleich beider Verbindungen.

¹⁴⁾ C. Liebermann, Liebigs Ann. Chem. **183**, 145 (1876).

¹⁵⁾ J. Stenhouse, Liebigs Ann. Chem. **130**, 325 (1864).

¹⁶⁾ W. Steglich, W. Lösel und W. Reiminger, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4719.

¹⁷⁾ F. Kögl und W. B. Deijs, Liebigs Ann. Chem. **515**, 23 (1935); W. Steglich, W. Furtner und A. Prox, Z. Naturforsch. **23b**, 1044 (1968).

C. Struktur der Anthrachinon-carbonsäuren

Die aus *D. sanguinea* isolierten Anthrachinon-carbonsäuren sind in Tab. 4 zusammengestellt. *D. semisanguinea* enthält die gleichen Säuren, jedoch überwiegen hier Dermolutein und 5-Chlor-dermolutein mengenmäßig gegenüber Dermorubin und 5-Chlor-dermorubin.

Tab. 4. Anthrachinon-carbonsäuren aus *D. sanguinea*

	$R_F^a)$	$R_E^b)$	Farbe ^{c)}	UV ^{c)}	$NH_3^c)$	Menge ^{d)}
Endocrocin (16)	0.37	1.00	gelb	gelb	orangerot	+
Dermolutein (17)	0.26	0.53	gelb	orangerot	orangerot	+++
Dermorubin (22)	0.26	0.50	rosa	rot	rotviolett	+++
5-Chlor-dermolutein (27)	0.30	0.26	orange	rot	rot	(+)
5-Chlor-dermorubin (26)	0.30	0.25	purpurviolett	dunkel	blauviolett	++

a) Frische Kieselgel-Fertigplatten F 254, Fa. E. Merck, Darmstadt; Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-äthylester/Ameisensäure (13 : 5 : 4, Vol.).

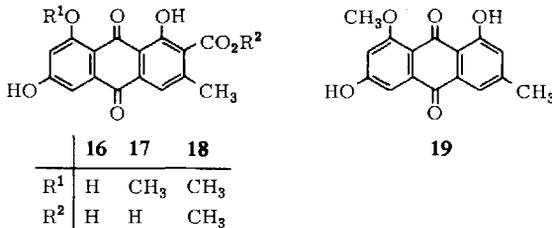
b) Papier Schleicher und Schüll 2043 b; Laufmittel: Isoamylalkohol/Pyridin/Wasser 6 : 4 : 3; obere Phase⁵⁾; absteigend; R_E = Laufstrecke bezogen auf Endocrocin ($R_E = 1.00$).

c) Farbe auf Dünnschichtplatten im Tages- und UV-Licht und nach Halten über NH_3 .

d) Wegen Verlusten bei Aufarbeitung und Reinigung nur Abschätzung möglich.

Endocrocin

Kristallisiert man die Rohsäuren aus Eisessig um, so reichert sich in den Mutterlaugen eine gelbe Säure an. Sie erwies sich nach dünn-schichtchromatographischer Reinigung als identisch mit authentischem Endocrocin (16)¹⁸⁻²¹⁾.



Dermolutein

Als schwerlösliche Hauptfraktion fällt ein Gemisch aus Dermolutein (17) und Dermorubin (22) an, das chromatographisch nicht zu trennen ist. Erst nach Veresterung mit methanolischer Salzsäure können die Ester durch oftmalige Chromatographie mit Chloroform/Eisessig (100 : 3, Vol.) an Polyamid rein erhalten werden. Der etwas schneller laufende gelbe Dermolutein-methylester (18) besitzt nach Analyse und Massenspektrum die Formel $C_{18}H_{14}O_7$. Er löst sich in wäßriger Natriumcarbonat-Lösung, liefert mit Diazomethan einen Monomethyläther und wird zu einem Diacetat acetyliert. Erwärmen in konz. Schwefelsäure führt zu 17, Erhitzen unter *O*-Demethy-

18) Y. Asahina und F. Fuzikawa, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1558 (1935).

19) S. Shibata und S. Natori, Pharmac. Bull. [Tokyo] **1**, 160 (1953).

20) B. Franck und T. Reschke, Angew. Chem. **71**, 407 (1959); Chem. Ber. **93**, 347 (1960).

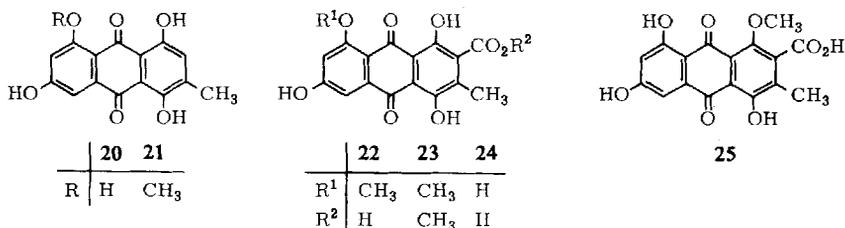
21) S. Gatenbeck, Svensk kem. Tidskr. **72**, 188 (1960).

lierung zum Endocrocin (**16**). Strukturbeweisend ist die thermische Decarboxylierung von **17** zum Questin (**19**)²², das sich in jeder Beziehung mit einer authentischen Probe als identisch erwies. Dermolutein ist demnach Endocrocin-8-methyläther (**17**).

Dermorubin

Der leuchtend rote Dermorubin-methylester (**23**), $C_{18}H_{14}O_8$, stimmt in seinen chemischen Eigenschaften weitgehend mit **18** überein. Er löst sich in wäßriger Natriumcarbonat-Lösung, liefert mit Diazomethan einen Monomethyläther und wird von konz. Schwefelsäure zu **22** verseift. Mit Acetanhydrid/Natriumacetat entsteht ein Triacetat. Erhitzt man **23** kurze Zeit mit konz. Schwefelsäure, so wird es zur Norsäure **24** demethyliert. Die Decarboxylierung von **24** mit Cu-Pulver/Chinolin ergibt Catenarin (**20**)²³.

Da im NMR-Spektrum von Dermorubin-methylester-tris-trimethylsilyläther (in CCl_4) die charakteristischen 2.5-Hz-Dubletts der 5- und 7-Protonen bei $\delta = 7.04$ und 6.54 vorhanden sind²⁴), muß **24** die Struktur einer Catenarin-carbonsäure-(2) besitzen. Aus dem Fehlen von Banden für unchelatisierte Carbonylgruppen im IR-Spektrum von **23** folgt, daß die 4-Hydroxygruppe unveräthert ist. Damit bleiben für Dermorubin nur die beiden Strukturen **22** und **25** übrig.



Zwischen beiden entscheidet ein Vergleich der NMR-Spektren von Dermorubin-methylester-tris-trimethylsilyläther und Tri-*O*-acetyl-dermorubin-methylester. Aus den Verschiebungen der 5- und 7-Protonensignale („Acylierungs-Verschiebungen“) um -0.44 und -0.49 ppm folgt, daß Dermorubin eine 1-Methoxy-3-hydroxy- und keine 1.3-Dihydroxy-Gruppierung enthält²⁴). Damit ist für das Pigment die Struktur **22** bewiesen. Sein Decarboxylierungsprodukt ist der bisher noch nicht in der Natur aufgefundene Catenarin-8-methyläther (**21**).

5-Chlor-dermorubin

Durch präparative Dünnschichtchromatographie der Rohsäuren kann ein weiteres Pigment abgetrennt werden, das nach Analyse und Massenspektrum die Formel $C_{17}H_{11}ClO_8$ besitzt. Es liefert mit Diazomethan einen Monomethyläther-ester. Das NMR-Spektrum des per-trimethylsilylierten Pigments stimmt bis auf das Fehlen des 5-H-Signals bei $\delta = 7.04$ ppm und die Vereinfachung des 7-H-Dubletts bei $\delta = 6.54$ ppm zum Singulett mit dem des Dermorubin-methylester-tris-trimethylsilyläthers (Tab. 5) überein.

²²) A. Mahmoodian und C. E. Stickings, *Biochem. J.* **92**, 369 (1964).

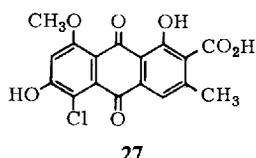
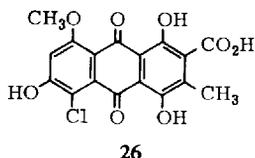
²³) W. K. Anslow und H. Raistrick, *Biochem. J.* **34**, 1124 (1940).

²⁴) W. Steglich und W. Lösel, *Tetrahedron* [London], im Druck.

Tab. 5. NMR-Spektren von 5-Chlor-dermorubin-trimethylsilylester-tris-trimethylsilyläther und Dermorubin-methylester-tris-trimethylsilyläther (in CCl_4)¹¹⁾

	5-H	7-H	O-CH ₃	C-CH ₃
5-Chlor-dermorubin-trimethylsilylester-tris-trimethylsilyläther	—	6.57 (s)	3.83	2.11
Dermorubin-methylester-tris-trimethylsilyläther	7.04 (d, $J = 2.5$ Hz)	6.54	3.84, 3.88	2.11

Die Verbindung besitzt demnach die Struktur eines 5-Chlor-dermorubins (**26**). In Übereinstimmung damit fehlen im IR-Spektrum Banden für unchelatisierte Carbonylgruppen. Das Absorptionsmaximum bei λ_{max} 486 nm weist gegenüber dem des Der-



morubins (λ_{max} 481 nm) eine langwellige Verschiebung auf. Für beide Pigmente ist die Lage des NMR-Signals der C-Methylgruppe bei $\delta = 2.1$ ppm charakteristisch. Bei in 4-Stellung nicht hydroxylierten 3-Methyl-anthraquinonen werden dagegen chemische Verschiebungen um 2.3–2.4 ppm beobachtet²⁴⁾.

5-Chlor-dermolutein

In den Mutterlaugen der Umkristallisation von **26** reichert sich ein gelbes Pigment an, das nach dem Massenspektrum die Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClO}_7$ besitzt. Es kommt etwas reichlicher bei *D. semisanguinea* vor und kann durch präparative Dünnschichtchromatographie von **26** getrennt werden. Mit Diazomethan gibt es einen Monomethyläther-ester. Im NMR-Spektrum (in DMSO-d_6)²⁵⁾ treten neben den Signalen für eine C- und O-Methylgruppe bei $\delta = 2.41$ und 3.95 ppm zwei Aromatensingulets bei $\delta = 7.01$ und 7.39 ppm auf. Vergleicht man mit dem Spektrum von **17**²⁶⁾, so ist das Singulett bei $\delta = 7.39$ ppm dem 4-Proton zuzuordnen. Das Signal bei $\delta = 7.01$ ppm ist gegenüber dem des 7-Protons von **17** um ca. 0.2 ppm nach niederem Feld verschoben. Ähnliche Verschiebungen der Aromatenprotonen-Signale nach Einführung eines *meta*-ständigen Chloratoms wurden auch bei anderen Anthraquinonen beobachtet (Physson¹³⁾ → Fragilin²⁷⁾: -0.12 ppm; Emodin-trimethyläther → 7-Chlor-emodin-trimethyläther²⁸⁾: -0.24 ppm; Nalgiovensin-dimethyläther → Nalgiolaxin-dimethyläther²⁹⁾: -0.25 ppm). Auf Grund des NMR-Spektrums, des gemeinsamen Vorkommens mit **26** und der bathochromen Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums (λ_{max} 436 nm) gegenüber **17** (λ_{max} 432 nm) schreiben wir dem Farbstoff die Konstitution eines 5-Chlor-dermoluteins (**27**) zu.

²⁵⁾ CAT-Spektrum, aufgenommen mit einem 100-MHz-Gerät der Fa. Joel, Tokio. Wir danken Herrn Dr. J. Firl, München, für die Aufnahme des Spektrums.

²⁶⁾ In DMSO , 7-H: $\delta = 6.78$ (breit); 5-H: 7.17 (breit); 4-H: 7.44 ppm (s).

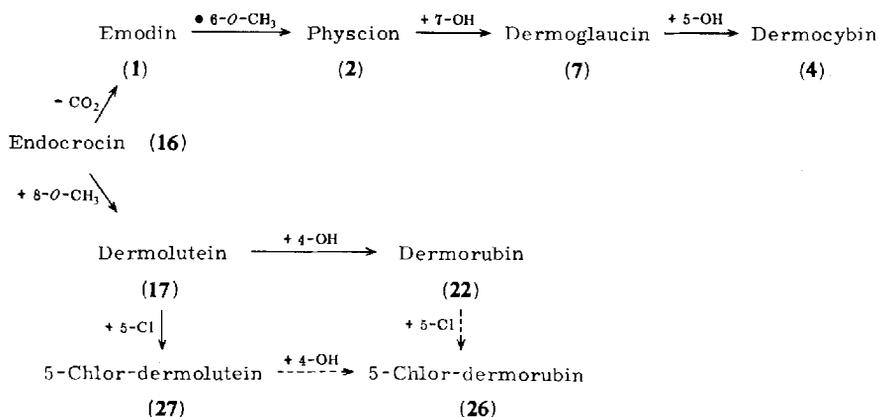
²⁷⁾ T. Bruun, D. P. Hollis und R. Ryhage, Acta chem. scand. **19**, 839 (1965).

²⁸⁾ I. Yosioka, H. Yamauchi, K. Morimoto und I. Kitagawa, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1149.

²⁹⁾ A. J. Birch und K. S. J. Stapleford, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 2570.

D. Diskussion

Die aus *D. sanguinea* isolierten Pigmente können in einem Schema zusammengefaßt werden, das ihre enge biogenetische Verwandtschaft aufzeigt:



Alle Pigmente leiten sich vom Endocrocin ab, so daß an ihrer Acetat-Biogenese^{30,31)} kein Zweifel bestehen kann. Bemerkenswert ist die große Spezifität der Folgeschritte. Nach der Decarboxylierung des Endocrocins wird ausschließlich in 6-Stellung methyliert, wohingegen Endocrocin selbst nur in 8-Stellung veräthert wird. Eine anschließende Decarboxylierung wird dadurch anscheinend verhindert. Beim Physcion (2) beobachtet man die stufenweise Hydroxylierung der 7- und 5-Stellungen, während Dermolutein (17) nur in 4-Stellung hydroxyliert wird.

Auffällig ist das Vorkommen von Endocrocin-Derivaten bei *Dermocybe* sp., von denen bisher nur das im Mutterkorn vorkommende 5-Hydroxy-Derivat (Clavopurpurin)²⁰⁾ bekannt war. Chlorierte Anthrachinone wurden in letzter Zeit wiederholt aus niederen Pilzen^{29,32)} und Flechten^{27,28,33)} isoliert. Im Unterschied zu 26 und 27 sitzt bei den Monochlor-Derivaten das Chloratom stets an einem β -C-Atom.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. B. Franck, Münster, sei für die Überlassung von Endocrocin, Herrn Dr. C. E. Stickings, London, für die Catenarin- und Questin-Proben herzlich gedankt. Herrn Dr. A. Prox, München, gilt unser Dank für die Aufnahme der Massenspektren.

³⁰⁾ S. Gatenbeck, Acta chem. scand. **12**, 1211 (1958).

³¹⁾ A. J. Birch, A. J. Ryan und H. Smith, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4773; vgl. auch Zusammenfassung von B. Franck, Angew. Chem. **81**, 269 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 251 (1969).

³²⁾ Y. Yamamoto, N. Kiriya und S. Arahata, Chem. pharm. Bull. [Tokyo] **16**, 304 (1968).

³³⁾ G. Bendz, G. Bohman und J. Santesson, Acta chem. scand. **21**, 2889 (1967).

Beschreibung der Versuche

Zur Dünnschichtchromatographie wurden frische Kieselgel-Fertigplatten F 254, bei präparativen Trennungen Kieselgel G nach Stahl, beides Fa. E. Merck, Darmstadt, benutzt. Lösungsmittelsystem 1: Benzol/Ameisensäure-äthylester/Ameisensäure (160:40:1, Vol.); System 2: Mischungsverhältnis 13:5:4; System 3: Mischungsverhältnis 240:40:1. Die R_F -Werte wurden je nach System als R_{F1} , R_{F2} und R_{F3} bezeichnet. Die Farbstoffe wurden durch Behandeln mit wäbr. Aceton/verd. Salzsäure vom Kieselgel gelöst und durch Ausschütteln mit Essigester abgetrennt. Die Aufnahme der UV-Spektren in Äthanol unter Zusatz einer Spur Salzsäure bzw. eines Tropfens 1 *n* NaOH erfolgte mit einem Beckman DK 2. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät Modell 21 von Perkin-Elmer, die Massenspektren mit einem MS 9 von AEI über ein Direkteinlaßsystem bei 70 eV aufgenommen.

Isolierung der Farbstoffe aus Dermocybe sanguinea: 13.6 kg frische Fruchtkörper von *D. sanguinea* *) wurden portionenweise unter Äthanol mit einem Mixer zerkleinert. Anderntags saugte man ab und extrahierte den Filterkuchen noch zweimal mit Äthanol. Insgesamt wurden 33 l Farbstofflösung erhalten. Der Ionenaustauscher Dowex 2 X 4 (20–50 mesh) wurde vor seiner Verwendung in einem Soxhlet-Apparat mit Methanol/konz. Salzsäure (5:1, Vol.) extrahiert, bis das abfließende Lösungsmittel nur noch schwach gefärbt war. Nach Umfüllen in eine Säule, Umladen mit 1 *n* NaOH und Waschen mit Wasser sowie Äthanol war er gebrauchsfertig und wurde bis zur Erschöpfung seiner Kapazität mit Farbstofflösung beschickt. Man wusch mit Äthanol gut nach und rührte anschließend das Harz 1 Std. mit Methanol/konz. Salzsäure (5:1, Vol.). Der Austauscher wurde nun in einem Soxhlet mit Methanol/konz. Salzsäure (50:1, Vol.) extrahiert, wobei, um eine Veresterung der Anthrachinon-carbonsäuren zu vermeiden, das Extraktionsmittel im Kolben öfters erneuert wurde. Eindampfen der vereinigten Farbstofflösungen i. Vak. und Nachdest. von Toluol ergab einen schmierigen Rückstand, der zur völligen Spaltung der Glykoside kurz mit Wasser/Methanol/konz. Salzsäure (2:2:1, Vol.) aufgeköcht und anschließend eingedampft wurde.

Beim Verteilen zwischen Essigester und Wasser schieden sich an der Phasengrenze dunkle Schmierer (A) ab, die gesondert weiterverarbeitet wurden. Die wäbr. Phase extrahierte man noch zweimal mit Essigester, wusch die organischen Phasen mit Wasser und dampfte nach Trocknen über Na_2SO_4 i. Vak. ein (B). A wurde mit Kieselgel und Eisessig zu einem Brei verrührt, auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben und mit Eisessig ausgewaschen. Das Eluat wurde eingedampft, der Rückstand zwischen verd. Natronlauge und Äther verteilt, die alkalische Lösung angesäuert, mit Äther/Methylenchlorid (2:1, Vol.) extrahiert und der nach Waschen der organischen Phase, Trocknen und Eindampfen erhaltene Rückstand mit B vereinigt.

Der kristalline Rohfarbstoff (B) wurde in Äther/Methylenchlorid (2:1, Vol.) gelöst und zur Abtrennung der *Anthrachinon-carbonsäuren* mehrfach mit kleinen Portionen Phosphatpuffer (3 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und 2 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf 100 ccm dest. Wasser) ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der intensiv roten Pufferlösungen mit wenig konz. Salzsäure fielen die Säuren aus. Sie wurden abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Extraktion des Filtrats mit Methylenchlorid/Äther (1:2, Vol.) lieferte eine weitere Säurefraktion; Gesamtausb. 4.31 g.

Mehrfaches Ausschütteln der von den Säuren befreiten organischen Phase mit Na_2HPO_4 -Lösung führte zur Abtrennung der Hauptmenge an *Dermocybin* (4), das beim Ansäuern der tiefvioletten Pufferlösung auskristallisierte. Zur Entfernung von wenig beigemengtem *Emodin* (1) und *Dermoglaucin* (7) wurde es mit Aceton verrührt, bis etwa die Hälfte von 4 gelöst war, und anschließend mit konz. Na_2HPO_4 -Lösung eine klare Lösung hergestellt. Beim

*) Gesammelt im September 1966 im Ebersberger Forst bei München.

Verdünnen mit der 6fachen Menge Wasser fielen **1** und **7** aus und wurden durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther entfernt. Die Ätherphasen wurden mit der nach Ausschütteln von **4** erhaltenen Lösung vereinigt (**C**) und **4** durch Ansäuern der wäbr. Phase ausgefällt. Nach Umkrist. aus Eisessig chromatographisch rein, 6,5 g, dunkelviolette Kristalle mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 227° (Lit.: 228—229°¹⁾, 225—226°²⁾).

C wurde eingedampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Elution mit Essigester lieferte **1**, während **7** und das restliche **4** an der Säule hängen blieben^{*)}. Nach Umkrist. aus Eisessig 20,8 g **1**, Schmp. 253°, chromatographisch rein. In der Mutterlauge ließ sich dünn-schichtchromatographisch *Physcion* (**2**) nachweisen (vgl. I. c.⁴⁾).

Nach Abtrennung von **1** wurden die Restpigmente mit Aceton/konz. Salzsäure (200 : 1, Vol.) von der Säule gelöst. Zum Eluat gab man die Mutterlauge der Dermocybin-Kristallisation, dampfte ein und verteilte zwischen verd. Salzsäure und Äther/Methylenchlorid (2 : 1, Vol.). Chromatographie an Polyamid (Fa. Macherey und Nagel, Dürren) lieferte mit Benzol/Essigester (1 : 1, Vol.) **7**, mit Essigester **4**. **7** gab aus Essigester 1,17 g leuchtend orangefarbene Kristalle vom Schmp. 236°, **4** aus Eisessig 1,6 g.

Nach dem gleichen Verfahren wurden 3,18 kg frische Hüte von *D. semisanguinea* aufgearbeitet. Sie ergaben 1,31 g Rohsäuren, 1,22 g **4**, 0,39 g **7** und 0,17 g **1**. **2** und *Erythroglaucin* (**6**) wurden dünn-schichtchromatographisch durch Vergleich mit authent. Proben identifiziert (**2**: R_{F3} 0,62 (gelb); **6**: R_{F3} 0,63 (rot)).

Dermocybin (**4**)

Massenspektrum: m/e 316 (100%) [M^+]; 298 (17%), 287 (4%), 286 (3%), 273 (10%), 270 (38%), 269 (19%), 268 (7%), 245 (25%).

Dermoglaucin (**7**): Ziegelrote Kristalle aus Essigester, Schmp. 236°.

IR (KBr): 3400 (w), 1661 (sh, w), 1621 (ss), 1555/cm (m).

UV (Äthanol): 580 nm (ϵ 1300), 435 (7300), 282 (19800), 254 (9300), 248 (8800); (+NaOH): 515 (6800), 293 (11500), 271 (15800).

$C_{16}H_{12}O_6$ (300,3) Ber. C 64,00 H 4,03 Gef. C 63,79 H 4,11

Dermoglaucin-7-methyläther, 1,8-Dihydroxy-6,7-dimethoxy-3-methyl-anthrachinon (**9**): 80 mg **7** wurden in 200 ccm heißem Aceton gelöst und nach dem Abkühlen 2 Min. mit überschüss. äther. *Diazomethan*-Lösung behandelt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Essigester) und Umkrist. aus Äthanol 75 mg (89%), Schmp. 192°, R_{F1} 0,54 (gelb).

IR (KBr): 1669 (w), 1628 (ss), 1607 (m), 1562/cm (m).

UV (Äthanol): 560 nm (ϵ 200), 525 (400), 447 (6200), 435 (6900), 415 (5800), 305 (6000), 277 (16300); (+ NaOH): 520 (6200), 317 (6000), 262 (14600), 242 (16300).

$C_{17}H_{14}O_6$ (314,3) Ber. C 64,96 H 4,49 Gef. C 65,08 H 4,56

Dermoglaucin-triacetat, 6-Methoxy-1,7,8-triacetoxy-3-methyl-anthrachinon: 80 mg **7** wurden mit 20 ccm *Acetanhydrid* und 100 mg wasserfreiem *Natriumacetat* 4 Stdn. im Wasserbad erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung aus Eisessig 56 mg (49%), Schmp. 234—236°.

IR (KBr): 1776 (ss), 1670 (m), 1658 (m), 1595/cm (s).

$C_{22}H_{18}O_9$ (426,4) Ber. C 62,00 H 4,26 Gef. C 61,75 H 4,30

Oxydation von 7 zu 4: 60 mg **7** wurden in 10 ccm *Acetanhydrid* gelöst und mit 88,6 mg *Bleitetraacetat* in 8 ccm *Eisessig* versetzt. Die Lösung verfärbte sich sofort rotviolett (**11**). Nach

^{*)} Bei partieller Veresterung der Säuren während der Extraktion vom Ionenaustauscher wird nach dem Emodin noch eine orangefarbene Zone der Anthrachinon-carbonsäure-methylester eluiert.

1 Min. wurde mit 2 ccm konz. *Schwefelsäure* verrührt, wobei die Farbe nach Gelbgrün umschlug. Nun wurde das Gemisch vorsichtig in eine Lösung von 15 g *KOH* in 10 ccm Wasser gegossen und nach Abkühlen und Ansäuern mit Äther/Methylenchlorid (2 : 1, Vol.) extrahiert. Trocknen und Eindampfen der organischen Phase ergab einen Rückstand, der durch präparative Dünnschichtchromatographie (System 1) aufgetrennt wurde. Ausb. 15 mg (25%) **4** neben 27 mg (45%) unverändertem **7**. **4** war nach Schmp., Misch-Schmp., IR-, UV- und Massenspektrum identisch mit dem natürlichen Pigment.

8-Amino-8-desoxy-dermocycin, *8-Amino-1.5.7-trihydroxy-6-methoxy-3-methyl-anthrachinon* (**12**): 0.30 g **4** wurden in 50 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man goß anschließend auf Eis, säuerte mit Salzsäure schwach an und nahm die ausfallenden schwarzbraunen Flocken in Essigester auf. Nach Trocknen und Eindampfen 0.293 g, für die weiteren Umsetzungen genügend rein. Zur Analyse wurden 0.15 g dünn-schichtchromatographiert und aus Essigester umkristallisiert. 0.092 g braunrote, seidigglänzende Nadelchen, Schmp. 259° (Subl. und Zers.), R_{F1} 0.14 (kirschrot).

IR (KBr): 3450 (w), 3280 (w), 1642 (sh), 1572 (ss), 1519/cm (s).

UV (Äthanol): 559 nm (ϵ 14500), 519 (13600), 490 (7600), 467 (5100), 445 (4000), 304 (5700), 270 (22200), 266 (24800), 263 (25300), 261 (24100), 254 (19400), 247 (16100); (+ NaOH): 556 (13500), 525 (12200), 290 (17100), 278 (17300), 267 (15300), 264 (14200), 257 (13600), 248 (15300).

Massenspektrum: m/e 315 (100%) [M^+]; 300 (9%), 297 (46%), 286 (4%), 272 (26%), 269 (12%), 268 (5%), 257 (5%), 244 (18%).

$C_{16}H_{13}NO_6$ (315.3) Ber. C 60.94 H 4.16 N 4.44 Gef. C 60.77 H 4.29 N 3.76

8-Amino-8-desoxy-dermocycin-pentuaacetat, *8-Diacetylamino-6-methoxy-1.5.7-triacetoxy-3-methyl-anthrachinon*: 0.15 g **12** wurden mit 0.03 g wasserfreiem *Natriumacetat* in 30 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde unter Zusatz von etwas Aktivkohle aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.103 g (41%), bräunlich-gelbe, derbe Kristalle vom Schmp. 175°.

IR (KBr): 1786 (sh), 1767 (s), 1721 (s), 1672 (s), 1605 (m), 1567/cm (m).

$C_{26}H_{23}NO_{11}$ (525.5) Ber. C 59.42 H 4.42 N 2.66 Gef. C 59.40 H 4.61 N 2.33

8-Amino-8-desoxy-dermocycin-7-methyläther, *8-Amino-1.5-dihydroxy-6.7-dimethoxy-3-methyl-anthrachinon* (**13**): 0.20 g **12** wurden in 50 ccm Aceton unter Rühren langsam mit einem geringen Überschuß an äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach 3 Min. wurde Eisessig zugesetzt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel (Eluent: Essigester/Mcthanol 1 : 1, Vol.) chromatographiert. Die rote Hauptfraktion lieferte nach Umkrist. aus Eisessig 0.131 g (63%) **13**, feine schwarze Nadeln, Schmp. 240–241°, R_{F1} 0.53 (rotviolett).

IR (KBr): 3435 (w), 3290 (w), 1642 (sh, w), 1592 (sh, m), 1572/cm (s).

UV (Äthanol): 564 nm (ϵ 15000), 525 (15700), 495 (9300), 310 (6400), 269 (21500), 262 (39400), 257 (45100), 251 (39400), 246 (33900), 241 (27900); (+ NaOH): 594 (18600), 555 (17200), 525 (9700), 498 (5000), 269 (18600), 262 (33200), 256 (41500), 252 (41500), 246 (38700), 241 (35800).

$C_{17}H_{15}NO_6$ (329.3) Ber. C 62.00 H 4.60 N 4.25 Gef. C 61.81 H 4.95 N 4.05

8-Desoxy-dermocycin, *1.5.7-Trihydroxy-6-methoxy-3-methyl-anthrachinon* (**14**): 1.0 g **4** wurde mit *Ammoniak* in **12** verwandelt und dieses ohne weitere Reinigung in 30 ccm Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Nun wurde trockenes N_2O_3 eingeleitet, bis sich die tiefrote Lösung schmutzig-gelbbraun verfärbt hatte. Eindampfen i. Vak., Verteilen zwischen Essigester und

Wasser, Chromatographie der org. Phase an Kieselgel (Eluent: Essigester) ergab nach einem geringen Vorlauf eine intensiv gelborangefarbene Fraktion. Aus Eisessig 0.293 g (31 %) gelbbraune Nadeln, Schmp. 240°, R_{F1} 0.38 (gelb).

IR (KBr): 3400 (w), 1626 (sh, s), 1613 (s), 1579/cm (s).

UV (Äthanol): 421 nm (ϵ 10600), 305 (9500), 280 (28200), 256 (13800); (+NaOH): 469 (14500), 305 (28500), 267 (11000).

$C_{16}H_{12}O_6$ (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03 Gef. C 63.84 H 4.05

*Tris-trimethylsilyläther*²⁴⁾: NMR (CCl_4): δ = 2.42 ppm (s) [3]; 3.78 (s) [3]; 6.79 (verbr. s) [1]; 7.30 (s) [1]; 7.63 (verbr. s) [1].

8-Desoxy-dermocycin-7-methyläther, *1,5-Dihydroxy-6,7-dimethoxy-3-methyl-anthrachinon* (15): 0.18 g **14** wurden in 30 ccm absol. Aceton mit 0.1 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und 0.13 ccm Dimethylsulfat 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. verteilte man zwischen Äther und Wasser und schüttelte den Äther nacheinander mit Na_2CO_3 -Lösung, Wasser und 1 *n* NaOH aus. Ansäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Essigester und Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Essigester) lieferte einen Rückstand, der bei 150–160°/0.2 Torr sublimiert wurde. Ausb. 0.09 g (47 %) orangegelbe Nadeln vom Schmp. 186–187°, R_{F1} 0.53 (gelb).

IR (KBr): 3390 (w), 1623 (sh, s), 1614 (s), 1575/cm (m).

UV (Äthanol): 420 nm (ϵ 10200), 304 (9300), 278 (28300); (+NaOH): 494 (12900), 302 (13300), 286 (15900), 259 (20800), 244 (35800).

$C_{17}H_{14}O_6$ (314.3) Ber. C 64.96 H 4.49 Gef. C 64.94 H 4.67

Endocrocin (16): 3 g Rohsäuren aus *D. sanguinea* wurden aus Eisessig umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand (ca. 1 g) auf Kieselgelplatten (System 2) chromatographiert. Die Endocrocin-Zonen (R_F 0.35–0.40) lieferten einen Rohfarbstoff, der nach Rechromatographie aus Methyläthylketon/ CCl_4 umkrist. wurde. Ausb. 5 mg, in allen Eigenschaften und spektroskopischen Daten mit authent. **16**^{18–21)} identisch.

Dermolutein-methylester (18) und *Dermorubin-methylester* (23): 3 g Rohsäuren wurden in 250 ccm mit HCl gesättigtem Methanol 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde eingedampft, mit Toluol nachdestilliert, der Rückstand in Essigester aufgenommen und zur Entfernung der unumgesetzten Säuren mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Gesamtausb. nach erneuter Veresterung der zurückgewonnenen Säuren 1.8 g. Umkrist. aus Eisessig ergab ein Gemisch von **18** und **23**, seidig glänzende, rote Nadeln vom Schmp. 270–273°.

Zur Trennung der Ester diente eine gleichmäßig beschickte Polyamid-Säule (Fa. Macherey und Nagel, Düren; 100 × 4 cm), die zuvor 10 Stdn. mit Chloroform gespült worden war. Nach Aufgabe der Ester in Chloroform/Eisessig (100 : 3, Vol.) wurde mit demselben Gemisch eluiert. Im Verlaufe mehrerer Tage trennte sich die orangefarbene Mischfraktion in eine geringfügig schneller laufende gelbe und eine etwas langsamer laufende rote Zone. Die reinen Fraktionen wurden gesammelt, die Mischfraktionen auf der zuvor nacheinander mit Methanol und Chloroform gewaschenen Säule rechromatographiert. Durch oftmalige Wiederholung der Prozedur gelang eine vollkommene Trennung von **18** und **23**.

Der rohe Ester **18** wurde zur Entfernung von Säulenmaterial in THF über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, wobei am Ende etwas Eisessig zugesetzt wurde. Aus Eisessig 0.063 g ziegelrote, körnige Kriställchen ohne definierten Schmp. (Zers. ab 270°), R_{F1} 0.14 (gelb).

IR (KBr): 3400 (s), 1724 (s), 1681 (sh, w), 1629 (ss), 1602 (ss), 1572/cm (s).

$C_{18}H_{14}O_7$ (342.3) Ber. C 62.16 H 4.12 Gef. C 61.95 H 3.79

*Bis-trimethylsilyläther*²⁴⁾: NMR (CCl_4): $\delta = 2.32$ (s) ppm [3]; 3.86 (s) [3]; 3.88 (s) [3]; 6.60 (d, $J = 2.5$ Hz) [1]; 7.11 (d, $J = 2.5$ Hz) [1]; 7.58 (s) [1].

Monomethyläther: Aus **18** mit *Diazomethan* in Aceton (1 Min.). Massenspektrum: M^+ m/e 356.

Der rohe Ester **23** wurde mit Methanol in der Wärme digeriert, wobei dunkel gefärbte Verunreinigungen in Lösung gingen. Den Rückstand digerierte man mit THF und saugte vom ungelösten Polyamid ab. Filtrieren über Kieselgel und Nachwaschen mit THF ergab den reinen Ester. Aus Eisessig seidig glänzende, dunkelrote Nadeln, 0.52 g, ohne definierten Schmp. (Zers. ab 298°), R_F 0.13 (rot).

IR (KBr): 3290 (m), 1718 (s), 1613 (sh, m), 1587 (ss), 1567 (s), 1550/cm (sh, s).

Massenspektrum: m/e 358 (95%) [M^+]; 327 (24%) [$M - CH_3O$]; 326 (58%) [$M - CH_3OH$]; 298 (100%) [$M - CH_3OH - CO$].

$C_{18}H_{14}O_8$ (358.3) Ber. C 60.33 H 3.94 Gef. C 60.15 H 3.99

*Tris-trimethylsilyläther*²⁴⁾: NMR (in CCl_4): $\delta = 2.11$ (s) [3]; 3.84 (s) [3]; 3.88 (s) [3]; 6.54 (d, $J = 2.5$ Hz) [1]; 7.04 ppm (d, $J = 2.5$ Hz) [1].

Monomethyläther: Aus **23** beim kurzen Behandeln mit *Diazomethan*. Massenspektrum: M^+ m/e 372.

Aus der Mutterlauge der Ester-Kristallisation aus Eisessig wurden durch dünnschichtchromatographische Trennung (System 1) noch 30 mg **18** (R_F 0.14) isoliert. Eine Zone vom R_F 0.59 wurde aufgearbeitet, mit *Diazomethan* methyliert und im System 3 aufgetrennt. Die Hauptfraktion lieferte aus Benzol 23 mg, Schmp. 225°, identisch mit einer authent. Probe von *Endocrocin-methylester-6-methyläther*³⁴⁾ (Lit.¹⁸⁾: Schmp. 225°.

Dermolutein-methylester-diacetat, *8-Methoxy-1.6-diacetoxy-3-methyl-anthrachinon-carbonsäure-(2)-methylester*: 26 mg **18** wurden in 20 ccm *Acetanhydrid* mit 100 mg wasserfreiem *Natriumacetat* 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung aus Äthanol/Eisessig 29 mg (93%) gelbbraune, derbe Kristalle vom Schmp. 239–242°.

IR (KBr): 1767 (s), 1724 (s), 1667 (s), 1658 (sh), 1597 (s), 1572/cm (m).

NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.38, 2.45, 2.49$ ppm jeweils s [3]; 3.97, 3.99 jeweils s [3]; 7.10, 7.62 jeweils d ($J = 2.5$ Hz) [1]; 8.03 (s) [1].

$C_{22}H_{18}O_9$ (426.4) Ber. C 61.96 H 4.26 Gef. C 61.26 H 4.28

Dermolutein, Endocrocin-8-methyläther (17): 86 mg **18** wurden in 8 ccm konz. *Schwefelsäure* 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert und der Abdampfrückstand an Kieselgel (System 2) dünnschichtchromatographiert. Aus Äthanol/Wasser 11.5 mg, Schmp. undeutlich bei 270° (Zers.), hält hartnäckig Kristallwasser fest.

IR (KBr): 1745 (sh, m), 1724 (sh, s), 1700 (s), 1672 (m), 1613 (ss), 1572/cm (s).

UV (Äthanol): 432 nm (ϵ 9000), 286 (2300), 247 (20700); (+ NaOH): 516 (9700), 314 (23 100), 302 (20600, sh), 234 (36400, sh).

Massenspektrum: m/e 328 (32%) [M^+]; 310 (51%), 284 (100%), 282 (68%), 267 (16%), 266 (22%), 255 (20%), 254 (16%), 238 (24%).

$C_{17}H_{12}O_7 \cdot 1/2 H_2O$ (337.3) Ber. C 60.48 H 3.88 Gef. C 61.18 H 3.86

³⁴⁾ W. Steglich und W. Reiningger, Chem. Ber., in Vorbereitung.

Endocrocin (16) aus 18: 3 mg **18** wurden in 0.5 ccm konz. *Schwefelsäure* 2 Min. auf 120° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung zeigte das dünn-schichtchromatographisch gereinigte Produkt in seinen chromatographischen und spektroskopischen Eigenschaften völlige Übereinstimmung mit **16**.

Decarboxylierung von 17: 8 mg **17** wurden bei 260°/0.2 Torr sublimiert. Nach Verteilen zwischen Äther und Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde die organische Phase wie üblich aufgearbeitet. Dünnschichtchromatographische Auftrennung (System 1) ergab neben zwei schneller laufenden gelben Zonen als Hauptzone *Questin (19)*, das im chromatographischen Verhalten und IR-Spektrum mit einer authent. Probe²²⁾ vollständig übereinstimmte.

Demorubin-methylester-triacetat, 8-Methoxy-1.4.6-triacetoxy-3-methyl-anthrachinon-carbonsäure-(2)-methylester: Aus 50 mg **23**, wie bei **18** beschrieben. Aus Eisessig 62 mg (91%) gelbbraune Nadeln vom Schmp. 224°.

IR (KBr): 1779 (sh, s), 1767 (ss), 1739 (m), 1678 (s), 1572/cm (m).

NMR (CDCl₃): δ = 2.25, 2.32, 2.41, 2.48 ppm jeweils s [3]; 3.96, 3.97 jeweils s [3]; 7.03, 7.48 jeweils d (J = 2.5 Hz) [1].

C₂₄H₂₀O₁₁ (484.4) Ber. C 59.49 H 4.17 Gef. C 59.02 H 4.13

Demorubin (22): 95 mg **23** wurden in 20 ccm konz. *Schwefelsäure* 60 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Verteilen zwischen Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Äther und Ansäuern der wäbr. Phase lieferte **22**. Aus Äthanol/Wasser 43 mg dunkelrote Nadeln, die sich oberhalb von 300° zersetzen. Eindampfen des Äthers gab 33 mg unumgesetzten Ester zurück.

IR (KBr): 3500–2300 (s), 1724 (m), 1590 (ss), 1563/cm (sh, s).

UV (Äthanol): 481 nm (ϵ 10900), 291 (13900, sh), 279 (20000), 233 (34500); (– NaOH): 575 (12400, sh), 546 (15300), 524 (13800, sh), 292 (31500), 276 (28800, sh), 266 (25300), 259 (25700), 237 (37400, sh).

Massenspektrum: m/e 344 (92%) [M⁺]; 326 (100%), 300 (73%), 288 (99%), 282 (40%).

C₁₇H₁₂O₈ (344.3) Ber. C 59.30 H 3.52 Gef. C 58.66 H 3.79

4-Hydroxy-endocrocin (24): 0.16 g **22** wurden in 20 ccm konz. *Schwefelsäure* 3 Stdn. im Ölbad auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde auf Eis gegossen und zwischen Äther/Methylenchlorid (2:1, Vol.) verteilt. Nach Waschen mit Wasser wurde die *Nor-säure* über Natriumhydrogencarbonat-Lösung abgetrennt. Reinigung durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (System 2). Aus Äthanol/Wasser 72 mg, chromatographisch einheitlich, jedoch undeutlich kristallisiert und nicht analysenrein, R_{F2} 0.37 (rot).

UV (Äthanol): 522, 507, 486, 375 nm; (– NaOH): 590, 552, 525 nm.

Decarboxylierung von 24: 57 mg **24** wurden in 5 ccm *Chinolin* auf 200° erhitzt und nach Zugabe einer Spatelspitze *Cu-Pulver* 10 Min. bei dieser Temp. belassen. Die Lösung wurde abgekühlt und zwischen verd. Salzsäure und Essigester verteilt. Nach Ausschütteln der unveränderten Säure mit NaHCO₃-Lösung wurde die organische Phase getrocknet und eingedampft. Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Benzol mit zunehmendem Essigestergradienten) ergab *Catenarin (20)*. Aus Äthanol/Wasser 11 mg rote Blättchen, Schmp. 246°, wie l. c.²³⁾, R_{F1} 0.30 (rot). Die Verbindung zeigte im Misch-Schmp., UV- und IR-Spektrum Identität mit authent. **20**.

Catenarin-8-methyläther, 1.4.6-Trihydroxy-8-methoxy-3-methyl-anthrachinon (21): 50 mg **22** wurden in 10 ccm *Chinolin* mit einer Spatelspitze *Cu-Pulver* 30 Min. auf 200° erhitzt. Die Aufarbeitung wie vorstehend lieferte nach dünn-schichtchromatographischer Reinigung (System 1) und Umkrist. aus Äthanol 23 mg feine rote Nadeln, Subl. ab 310° und Zers. > 325°, R_{F1} 0.10.

IR (KBr): 3255 (m), 1587 (s), 1567/cm (s).

UV (Äthanol): 525 nm (ϵ 5600), 490 (10700), 480 (10900), 472 (10400), 295 (11200), 253 (11700); (+ NaOH): 521 (10700), 514 (10800), 308 (15500), 299 (16700), 245 (17100).

$C_{16}H_{12}O_6$ (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03 Gef. C 63.75 H 4.53

5-Chlor-dermorubin (26): 1.5 g Rohsäuren aus *D. sanguinea* wurden im System 2 auf Kieselgelplatten chromatographiert. Dabei trennte sich über der intensiven orangeroten Zone von 17 und 22 eine schmale purpurrote Zone ab, die sich bei der Einwirkung von Ammoniakdämpfen blauviolett verfärbte. Die purpurroten Zonen von ca. 1600 Platten wurden gesammelt, wie üblich aufgearbeitet und noch zweimal dünn-schichtchromatographiert. Nach zweimaligem Umkrist. aus Eisessig 14 mg 26, dunkelrote Nadelchen, Schmp. undeutlich über 300°, R_{F2} 0.30.

IR (KBr): 3390 (w), 3135 (w), 1715 (s), 1642 (sh, w), 1597 (s), 1572/cm (ss).

UV (Äthanol): 486 nm (ϵ 12300), 283 (17900), 255 (13800, sh); (+ NaOH): 537 (14400), 320 (19100, sh), 307 (20600), 246 (27500).

Massenspektrum: m/e 380 (26%), 378 (70%) [M^+]; 362 (35%), 360 (94%); 326 (28%), 324 (100%), 322 (76%).

$C_{17}H_{11}ClO_8$ (378.7) Ber. C 53.91 H 2.93 Gef. C 54.21 H 3.10

Tris-trimethylsilyläther-trimethylsilylester: NMR (CCl_4)²⁴): δ = 2.11 ppm (s) [3]; 3.83 (s) [3]; 6.57 ppm (s) [1].

Monomethyläther-methylester: Aus 26 mit äther. Diazomethan-Lösung. Massenspektrum: m/e 408, 406 [M^+].

5-Chlor-dermolutein (27): 0.6 g Rohsäuren aus *D. semisanguinea* wurden durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (System 2) vorgetrennt, wobei man die Zonen mit R_F 0.23–0.25 sammelte. Die auf übliche Weise isolierten Pigmente wurden auf Papier durch absteigende Durchlaufchromatographie aufgetrennt (Papier Schleicher und Schüll 20436, mgl., 60 × 60 cm, Laufmittel: Isoamylalkohol/Wasser/Pyridin, 6 : 4 : 3, obere Phase⁵). Im Verlaufe von 3 Wochen trennten sich zunächst zwei orangerote Bänder ab, aus denen sich jeweils eine geringfügig rascher laufende gelbe Zone hervorschob. Dabei verfärbten sich die nachfolgenden roten Zonen nach Rotviolett. Diese Auftrennung trat bei dem vorauslaufenden Band (17, 22) viel rascher ein als bei dem nachlaufenden (26, 27). Man wartete, bis die gelbe Zone des oberen Bandes den unteren Bogenrand erreichte, trocknete das Papier, schnitt das breite gelbe Band ab und extrahierte es mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Aus Äthanol/Wasser braune, verfilzte Nadeln, 8 mg, Schmp. über 280° (Zers.).

IR (KBr): 1703 (sh, w), 1698 (m), 1675 (m), 1644 (s), 1589/cm (ss).

UV (Äthanol): 436 nm (ϵ 10000), 290 (19100), 253 (17100), 230 (33400); (+ NaOH): 515 (11500), 314 (23400), 242 (34200).

Massenspektrum: m/e 364 (18%), 362 (46%) [M^+]; 346 (29%), 344 (77%); 320 (23%), 318 (99%), 316 (100%).

Monomethyläther-methylester: Mit Diazomethan-Lösung aus 27.

Massenspektrum: m/e 392 (20%), 390 (44%) [M^+]; 361 (7%), 359 (27%) [$M - CH_3O$]; 360 (15%), 358 (45%) [$M - CH_3OH$]; 332 (35%), 330 (100%) [$M - CH_3OH - CO$].