

Phytochemistry. 1974. Vol. 13. pp. 681 to 682. Pergamon Press. Printed in England.

## ZIGANEIN UND ZIGANEIN-1-METHYLÄTHER: ZWEI NEUE ANTHRACHINONE AUS *DIGITALIS SCHISCHKINII*\*

SEDAT IMRE, AYSEL ÖZTUNÇ und NADIR BÜYÜKTİMKİN

Pharmazeutische Fakultät der Universität Istanbul

(Eingegangen 29. August 1973. Angenommen 24. September 1973)

**Key Word Index**—*Digitalis schischkinii*; Scrophulariaceae; 1,5-dihydroxy-3-methyl anthraquinone; 5-hydroxy-1-methoxy-3-methylantraquinone.

In den Wurzeln von *Digitalis schischkinii* haben wir durch Kombination von Kieselgel- und Polyamid-DC eine Reihe von Anthrachinone nachgewiesen. Zwei von denen (**1** und **2**) zeigten unterschiedliche  $R_f$ -Werte oder Farbnuancen als bisher bekannten *Digitalis* Anthrachinone: **2**  $R_f$  0,33 (Kieselgel-DC, Petrol.-Et<sub>2</sub>O, 1:1); 0,44 (Polyamid-DC, MeOH). **1**  $R_f$  0,41 (Kieselgel-DC, Petrol.-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 1:1); 0,30 (Polyamid-DC, MeOH). Wir konnten sie aus methanolischen Extrakten nach einer Vortrennung an Kieselgel (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), mit Hilfe von präparativer Kieselgel-DC in reiner Form isolieren. Die Ausbeuten waren allerdings, besonders bei **1** ausserordentlich gering. Es wurden 8 mg (0,0008%) von **2** und nur 2 mg (0,0002%) von **1** erhalten. Nachfolgend berichten wir über die Struktur dieser Verbindungen, die sich als zwei bisher unbekannte natürliche Anthrachinone erwiesen.

Die Verbindung **2** besteht aus orangen Nadeln (aus MeOH) vom Schmp. 197–199° und sie ist in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung unlöslich. Später haben wir diese Verbindung auch aus *Digitalis orientalis* in einer Ausbeute von 0,0006% isoliert.<sup>1</sup> Analysen von **2** wurden teilweise mit dieser Probe durchgeführt. UV: (EtOH) nm (log  $\epsilon$ ) 256 (4,22), 275 sch (4,06), 283 sch (3,98), 408 (3,88). IR: (KBr) 1656 cm<sup>-1</sup> (C=O frei), 1631 cm<sup>-1</sup> (C=O cheliert). NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 2,49 (3H, s, -Me),  $\delta$  = 4,03 (3H, s, -OMe),  $\delta$  = 7,00–8,40 (5 arom. Protonen),  $\delta$  = 12,42 (1H, s, -OH). MS:  $m/e$  268,0733 (100%) (M<sup>+</sup>) [ber. für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>: 268,0735] 251 (21), 250 (16), 239 (37), 222 (21), 211 (12), 194 (13), 181 (18), 165 (15), 153 (13), 139 (6,4). Nach diesen spektroskopischen Daten handelt es sich bei **2** um ein  $\alpha$ -Monohydroxy-monomethoxy- $\beta$ -methylanthrachinon.

Um etwas näheres über die Position der CH<sub>3</sub>O-Gruppe zu erfahren, demethylierten wir 5 mg von **2** mit AlCl<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und erhielten das Demethyl-**2** als orange Nadeln aus MeOH. Schmp. 224–227°. Da in seinem IR-Spektrum nur eine chelierte Carbonylbande bei 1622 cm<sup>-1</sup> erscheint, muss auch die verätherte OH-Gruppe der Ausgangsverbindung  $\alpha$ -ständig angeordnet sein. Ausserdem haben wir durch Cochromatographie, UV- und IR-Spektroskopie festgestellt, dass das Demethyl-**2** mit der **1** identisch ist. Demnach handelt es sich bei **1** um ein  $\alpha$ -Dihydroxy- $\beta$ -methylanthrachinon und bei **2** um einen von seinen Monomethyläthern.

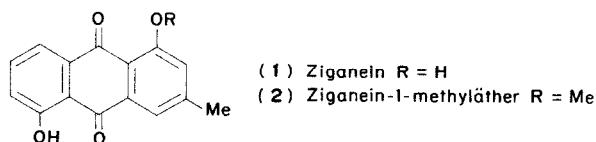
Die **1** besteht ebenfalls aus orangen Nadeln (aus MeOH) und in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung unlöslich. Schmp. 227–228°. UV: (EtOH) nm (log  $\epsilon$ ) 255 (4,30), 281 (3,98), 290 (4,00), 433 (3,99). IR: (KBr) 1622 cm<sup>-1</sup> (C=O cheliert). MS:  $m/e$  254,0577 (M<sup>+</sup>) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>: 254,0579).

\* Mitt. VII über "Flavon- und Anthrachinon-Farbstoffe der *Digitalis*-Arten". Mitt. VI. IMRE, S. (1973) Z. Naturforsch. **28C**, 436.

<sup>1</sup> IMRE, S. und BÜYÜKTİMKİN, N. (1973) Anthrachinone aus *Digitalis orientalis*, in Vorbereitung.

Bei Literaturdurchsuchung der Schmp.-Daten von  $\alpha$ -Dihydroxy- $\beta$ -methylantrachinone stellte man fest, dass das von Mühlemann<sup>2</sup> synthetisierte 1,5-Dihydroxy-3-methylantrachinon einen ähnlichen Schmp. wie **1** hat (222–223°).<sup>\*</sup> Wir verglichen dann beide Verbindungen durch Mischschmp., Cochromatographie, UV- und IR-Spektroskopie und es stellte sich heraus, dass sie vollkommen identisch sind. Somit wurde die Struktur von **1** festgelegt.

Von den beiden Monomethyläthern des 1,5-Dihydroxy-3-methylantrachinons ist nur der 5-Methyläther (Schmp. 179–180°) bekannt.<sup>2</sup> Der Vergleich von **2** mit dieser Verbindung (DC, UV- und IR-Spektroskopie) ergab keine Identität. Demnach kommt **2** die Konstitution des 5-Hydroxy-1-methoxy-3-methylantrachinons zu.



Für **1** und **2**, zwei erstmals aus der Natur isolierten Anthrachinone, wollen wir die Bezeichnungen Ziganein und Ziganein-1-methyläther vorschlagen.<sup>†</sup>

*Anerkennungen*—Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Mühlemann für die freundliche Überlassung der Testsubstanzen und Herrn Prof. Dr. R. H. Thomson für die Aufnahme der MS- und NMR-Spektren, herzlichst.

<sup>\*</sup> Die Testsubst. schmolz entgegen der Lit. Angabe scharf bei 227°.

<sup>†</sup> Nach dem Fundort der Pflanze: Zigana Berg in Nordost Anatolien, Türkei.

<sup>2</sup> MÜHELMANN, H. (1949) *Pharm. Acta Helv.* **24**, 356.

*Phytochemistry*, 1974, Vol. 13, pp. 682 to 683. Pergamon Press. Printed in England.

## WAXY $\beta$ -DIKETONES FROM *SECALE CEREALE*

PAUL DIERICKX

Laboratory of Plant Physiology, Vaartstraat 24, Leuven, Belgium  
and

FRANS COMPERNOLLE

Laboratory of Macromolecular Chemistry, Celestijnenlaan 200 F, Heverlee, Belgium

(Received 29 August 1973. Accepted 20 September 1973)

**Key Word Index** — *Secale cereale*; Gramineae; rye; long chain  $\beta$ -diketones.

*Plant. Secale cereale* L. *Source*. The seeds were obtained from the Belgische Boerenbond, Leuven, Belgium. *Previous work*. 25-OH-*n*-C<sub>31</sub>-14,16-dione was cited previously from *Triticum durum*.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> TULLOCH, A. P. and HOFFMAN, L. L. (1971) *Phytochemistry* **10**, 871.