

[2], *Z. elephantiasis* [6, 13], and *Z. suberosum* [14, 15].

**Acknowledgements**—The authors are indebted to Dr. R. E. Purdue, Medical Plant Resources Laboratory, Plant Genetics and Germplasm Institute, Beltsville, M.D., for the supply and botanical identification of the plant material and to Prof. I. D. Spenser, J. L. Beal, H. G. Floss and Dr. W. Steck for authentic samples.

#### REFERENCES

1. Dean, F. M. (1963) *Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds*, Butterworth, London.
2. Talapatra, S. K., Dutta, S. and Talapatra, B. (1973) *Phytochemistry* **12**, 729.
3. Werny, F. and Scheur, P. J. (1963) *Tetrahedron* **19**, 1293.
4. Chatterjee, A. and Mitra, S. S. (1949) *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 606.
5. Vaquette, J., Poussset, J.-L., Paris, R.-R. and Cave, A. (1974) *Phytochemistry* **13**, 1257.
6. Awad, A. T. A., Beal, J. L., Talapatra, S. K. and Cava, M. P. (1967) *J. Pharm. Sci.* **56**, 279.
7. Ishii, H., Hosoya, K., Ishikawa, T. and Haginawa, J. (1974) *Yakugaku Zasshi* **94**, 309.
8. Ishii, H., Hosoya, K., Ishikawa, T., Ueda, E. and Haginawa, J. (1974) *Yakugaku Zasshi* **94**, 322.
9. Ishii, I., Ishikawa, T. and Chen, I.-S. (1973) *Tetrahedron Letters*, 4189.
10. Corrie, J. E. T., Green, G. H., Ritchie, E. and Taylor, W. C. (1970) *Aust. J. Chem.* **23**, 133.
11. Abe, F., Furukawa, M., Nonaka, G., Okabe, H. and Nishioka, I. (1973) *Yakugaku Zasshi* **93**, 624.
12. Goto, R. (1941) *J. Pharm. Soc. Japan* **61**, 91. Through *Chem. Abstr.* **35**, 971.
13. Mitscher, L. A., Showalter, H. D. H., Shipchandler, M. T., Leu, R. T. and Beal, J. L. (1972) *Lloydia* **35**, 177.
14. Cannon, J. R., Hughes, G. K., Ritchie, E. and Taylor, W. C. (1953) *Aust. J. Chem.* **6**, 86.
15. Guise, G. B., Ritchie, E., Senior, R. G. and Taylor, W. C. (1967) *Aust. J. Chem.* **20**, 2429.

*Phytochemistry*, 1975, Vol. 14, pp. 2310-2311. Pergamon Press. Printed in England.

## ZWEI NEUE ANTHRACHINONE AUS DEN WURZELN VON *DIGITALIS ORIENTALIS*\*

SEDAT IMRE und NADIR BÜYÜKTİMKİN

Pharmazeutische Fakultät der Universität Istanbul

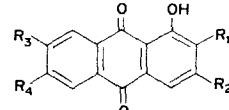
(Received 17 March 1975)

**Key Word Index**—*Digitalis orientalis*; Scrophulariaceae; anthraquinones.

**Pflanze und Herkunft.** *Digitalis orientalis* Lam.; gesammelt zusammen mit den Wurzeln im Juli 1972 in der Nähe von Kizilcahamam/Ankara, Türkei.

**Isolierung und Identifizierung.** Die getrockneten Wurzeln der Pflanze wurden mit 96% igem EtOH erschöpfend perkoliert. Nach Entfernung von EtOH wurde der wässrige Rückstand mit  $C_6H_6$  extrahiert und dann chromatographiert. Wir den eingegangenen  $C_6H_6$ -Extrakt an einer Kieselgelsäule mit  $C_6H_6$ . Aus den Fraktionen, die gruppenweise getrennten Anthrachinone enthielten, konnten wir mit Hilfe von präparativer Kieselgel-DC und Polyamid-SC zehn Farbstoffe in reiner und kristalliner Form isolieren. Sie wurden mit den Bezeichnungen von  $A_1$  bis  $A_{10}$  gekennzeichnet.

Durch Vergleich mit authentischen Substanzen (Cochromatographie, Mischschmp., UV- und IR-Spektroskopie) stellten wir fest, dass acht von diesen Farbstoffen mit den folgenden Verbindungen identisch sind:  $A_1$  = 1,5-Dihydroxy-3-methylanthrachinon (Ziganein) [1],  $A_2$  = 1-Hydroxy-3-methylanthrachinon (Pachybasin) [2],  $A_3$  = 1,8-Dihydroxy-2-methylanthrachinon (Isochrysophanol) [3],  $A_4$  = 2,5-Dihydroxy-1-methoxy-3-methylanthrachinon (5-Hydroxydigitolutein) [4,5],  $A_5$  = 2-Hydroxy-1-methoxy-3-methylanthrachinon (Digitolutein) [6],  $A_6$  = 5-Hydroxy-1-methoxy-3-methylanthrachinon (Ziganein-1-methyläther) [1],  $A_7$  = 4-Hydroxy-



- (1)  $R_1 = CH_2OH$ ,  $R_2 = R_3 = R_4 = H$
- (2)  $R_2 = CH_2OH$ ,  $R_1 = R_3 = R_4 = H$
- (3)  $R_3 = CH_2OH$ ,  $R_1 = R_2 = R_4 = H$
- (4)  $R_4 = CH_2OH$ ,  $R_1 = R_2 = R_3 = H$
- (5)  $R_2 = COOH$ ,  $R_1 = R_3 = R_4 = H$

\* Mitt. 9 über "Flavon und Anthrachinon-Farbstoffe der Digitalis-Arten". Mitt. 8. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2317.

1-methoxy-3-methylanthrachinon (Madeirina) [7],  $A_8 = 1,6\text{-Dihydroxy-3-methylanthrachinon}$  (Phomarin = Digitoxin-Emodin) [6].

Die zwei weiteren Anthrachinone  $A_9$  und  $A_{10}$  zeigten bei den DC-Kontrollen in 3 Systemen keine Ähnlichkeit mit den bekannten Digitalis Anthrachinonen. Die Verbindung  $A_9$  besteht aus gelben Nadeln und schmolz bei 203–206°. UV (MeOH): nm (log  $\epsilon$ ) 257 (4·41), 263 Sch (4·29), 283 Sch (3·94), 398 (3·62), IR (KBr): 1672  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$  frei), 1641  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$  cheliert), NMR (DMSO):  $\delta = 4\cdot72$  (2H,  $d$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ),  $\delta = 5\cdot62$  (1H,  $t$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ),  $\delta = 7\cdot26$ – $8\cdot24$  (6 aromat. Protonen),  $\delta = 12\cdot39$  (1H,  $s$ , peri OH), MS:  $m/e$  254·0577 (100%) ( $\text{M}^+$ ) [Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ : 254·0579], 225 (56), 208 (10), 197 (10), 180 (5), 169 (3·5), 168 (3·5), 152 (6), 139 (10). Nach diesen spektroskopischen Daten handelt es sich bei  $A_9$  um ein  $\alpha$ -Monohydroxy- $\beta$ -hydroxymethylanthrachinon. Da das Vergleich von  $A_9$  (Cochromatographie, Mischschmp. und IR-Spektroskopie) mit zwei bekannten  $\alpha$ -Monohydroxy- $\beta$ -hydroxymethylanthrachinonen [2] (1 und 2) keine Identität brachte, muss dem Farbstoff  $A_9$  entweder die Struktur (3) oder (4) zukommen.

Von dem Farbstoff  $A_{10}$ , der ebenfalls aus gelben Nadeln besteht und bei 269–272° schmolz, erhielten wir in sehr geringen Mengen (ca 4 mg aus 4·7 kg trockenen Wurzeln). Die massenspektroskopisch ermittelte Summenformel  $\text{C}_{15}\text{H}_{8}\text{O}_5$  der Substanz, spricht für die Grundstruktur einer

“Monohydroxyanthrachinon-carbonsäure”. Bei der Literaturdurchsuchung nach der Monohydroxyanthrachinon-carbonsäuren mit ähnlichen Schmp.-Daten stiessen wir auf 1-Hydroxyanthrachinon-3-carbonsäure [8] (5) (276°) zu. Ein direkter Vergleich des Farbstoffes  $A_{10}$  mit authentischer (5) (Cochromatographie in 3 Systemen und IR-Spektroskopie) ergab, dass die beiden Verbindungen identisch sind. Wie der Farbstoff  $A_9$  wurde auch diese Verbindung erstmals in der Natur aufgefunden und somit hat die Zahl der *Digitalis* Anthrachinone zu 23 erreicht. Über die Blatt-Farbstoffe von *Digitalis orientalis* (flavone und Anthrachinone) werden wir in Kürze berichten.

*Anerkennungen*—Wir danken Herrn Prof. Dr. R. H. Thomson für die Aufnahme der NMR- und MS-Spektren sowie für wertvolle Diskussionen. Ebenso danken wir Herrn Prof. Dr. S. Shibata für die Überlassung einer Probe von 1-Hydroxyanthrachinon-3-carbonsäure.

#### LITERATUR

1. Imre, S., Öztunç, A. und Büyüktimkin, N. (1974) *Phytochemistry* **13**, 681.
2. Imre, S. und Ersoy, L. (1973) *Z. Naturforsch.* **28 C**, 471.
3. Brew, E. J. C. und Thomson, R. H. (1971) *J. Chem. Soc. C*, 2007.
4. Imre, S. (1973) *Z. Naturforsch.* **28 C**, 436.
5. Dhruva, B. R., Rama Rao, A. V., Srinivasan, R. und Venkataraman, K. (1972) *Indian J. Chem.* **10**, 683.
6. Imre, S. (1972) *Planta Med.* **21**, 274.
7. González, A. G., Freire, R., Salazar, J. und Suárez, E. (1972) *An. Quim.* **68**, 53.
8. Shibata, S. und Takido, M. (1955) *Pharm. Bull. (Tokyo)* **3**, 156.