

SHORT COMMUNICATION

EIN ZWEITER NEUER ANTHRACHINONFARBSTOFF AUS DEN BLÄTTERN VON *DIGITALIS VIRIDIFLORA**

S. IMRE

Lehrstuhl für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät der Universität Istanbul
und

H. WAGNER

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München

(Received 15 October 1968, in revised form 2 January 1969)

Zusammenfassung—Aus *Digitalis viridiflora* Lindl. wurde ein zweiter neuer Anthrachinonfarbstoff isoliert und seine Struktur als ein 2-Hydroxy-1,6-(oder 1,7)-dimethoxy-3-methylanthrachinon aufgeklärt.

Abstract—A second new anthraquinone was isolated from the leaves of *Digitalis viridiflora* Lindl. and its structure shown to be 2-hydroxy-1,6-(or 1,7)-dimethoxy-3-methylanthraquinone.

WIE WIR kürzlich berichteten,¹ enthalten die Blätter von *Digitalis viridiflora* Lindl., einer in der Türkei wildwachsenden Digitalis-Art, vier Anthrachinone (A₁, A₂, A₃, A₄) und vier Flavone (F₁, F₂, F₃, F₄). Von diesen konnten bisher die Verbindungen A₁, A₄ und F₁ rein isoliert werden. A₁ erwies sich als ein neuer Anthrachinonfarbstoff von der Struktur 1,6-(oder 1,7-)Dihydroxy-3-methylanthrachinon.^{†1} Die Verbindungen A₄ und F₁ zeigten Identität mit autentischen Digitolutein (2-Hydroxy-1-methoxy-3-methylanthrachinon) bzw. mit Luteolin (5,7,3',4'-Tetrahydroxyflavon).³

Nachfolgend berichten wir über die Isolierung und Strukturaufklärung von A₃, einem bisher noch unbekannten Anthrachinon.

ERGEBNISSE

Die Auf trennung der Anthrachinone und die Isolierung von Substanz-A₃ aus dem Blattmaterial erfolgte, wie im experimentellen Teil beschrieben, mit Hilfe von Dünnschicht- und Säulen-Chromatographie. Wir erhielten gelbe nadelförmige Kristalle, die nach Sublimation bei 227–229° schmolzen.

Strukturaufklärung von Anthrachinon A₃

Das I.r.-Spektrum von A₃ zeigt durch das Erscheinen einer OH-Bande bei 3330 cm⁻¹ und nur einer C=O Bande (nicht chel.) bei 1655 cm⁻¹, dass das Molekül eine β-ständige

* 2 Teil der Serie "Über flavon- und Anthrachinon-farbstoffe von *Digitalis*-arten".

† Von I. R. Bick und C. Rhee² wurde ein Anthrachinon (Phomarin) aus dem Pilz *Phoma foveata* beschrieben dem die gleiche Struktur zugeordnet wurde. Diese Verbindung weist aber einen von unserer Verbindung völlig abweichenden Schmelzpunkt (Smp.=200°) auf.

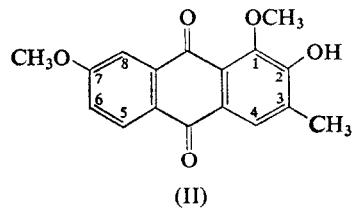
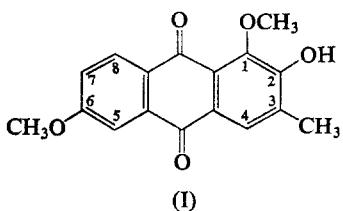
¹ S. IMRE, *Phytochem.* **8**, 315 (1969).

² I. R. C. BICK und C. RHEE, *Biochem. J.* **98**, 112 (1966).

³ S. IMRE, *Planta Medica*, im Druck.

OH-Gruppe enthält.⁴ Die Anwesenheit einer C-Methyl- und von zwei Methoxyl-Gruppen geht aus dem NMR-Spektrum hervor. Da im NMR-Spektrum vier aromatische Protonen nachweisbar sind, sollte ein Monohydroxy-dimethoxy-methylanthrachinon vorliegen. Die Elementaranalyse war damit in bester Übereinstimmung. Über die Stellung der CH₃-, CH₃O- und OH-Gruppen informiert NMR-Spektrum. Von vier in Aromaten-Bereich erscheinenden Signalen ist das Dublett bei $\delta = 8,19$ dem H8-, das breite Singulett bei $\delta = 7,97$ dem H4- und das Dublett bei $\delta = 7,68$ dem H5-Proton zuzuordnen. Das Quartett mit Zentrum bei $\delta = 7,22$ und der Doubletaufspaltung bei $\delta = 7,13$ und $\delta = 7,30$ stammt von dem Proton in Stellung 6 oder 7. Das Signal für die C—CH₃-Gruppe liegt an der gleichen Stelle wie beim Frangula-Emodin.

Nach den spektroskopischen Daten ist daher dem neuen Anthrachinon A₃ aus *Digitalis viridiflora* Lindl. die Struktur 2-Hydroxy-1,6-(oder 1,7)-dimethoxy-3-methylanthrachinon zuzuschreiben (I und II). Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten wird zur Zeit auf synthetischem Wege versucht.



EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunktbestimmung, Chromatographie, i.r.- und NMR-Spektroskopie wurde wie in der I. Mitt.¹ beschrieben durchgeführt.

Isolierung von Anthrachinon A₃

2 kg grob gemahlene Blätter von *Digitalis viridiflora* Lindl. (gesammelt im Mitte Juli in der Gegend Demirköy/Kirkclareli-Türkei) wurden mit 90% igem Äthanol bei Zimmertemperatur erschöpfend perkoliert. Nach dem Abdestillieren des Äthanols im Vakuum bei 50° blieb ein dicker wässriger Extrakt zurück. Dieser wurde in einem Perforator zuerst mit Petroläther, dann mit Benzol und schliesslich mit Äther ausgezogen. Der Benzolextrakt wurde dreimal mit je 150 ml 5% wässriger KOH-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigten KOH-Lösungen wurden mit HCl angesäuert und wieder dreimal mit je 100 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolausschüttelungen wurden mit H₂O säurefrei gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Benzols lösten wir den Rückstand in 10 ml Äthanol und trugen diese Lösung auf 2 mm dicke Kieselgel-Platten bandförmig auf. Es wurden insgesamt 25 Platten von der Grösse 20 × 20 cm benötigt. Nach der Entwicklung der Platten mit dem Fließmittel Benzol/Äthylacetat (75:25) wurden die einzelnen Anthrachinon-Zonen der Platte entnommen und in Glassäulen mit Äthanol erschöpfend perkoliert. Wir erhielten aus den Eluatzen der mittleren Zone 100 mg eines orange-gelb gefärbten Rückstandes. Dieser Rückstand wurde in 5 ml Äthanol gelöst und an einer Polyamidsäule (2 × 20 cm) chromatographiert. Als Elutionsmittel diente reines Äthanol. Wir fingen insgesamt 7 Fraktionen à 25 ml auf. Die Fraktionen 2 und 3 lieferten nach dem Einengen gelbe, nadelförmige Kristalle. Die chromatographisch reinen Kristalle wurden durch Sublimation bei 190–210° von den Adsorbent-Beimengungen befreit (Ausbeute ca. 10 mg). Smp. 227–229°. (Gef. C, 68,57; H, 4,87. Ber. für C₁₇H₁₄O₅: C, 68,45; H, 4,73 %.) Die Kristalle lösen sich in wässriger Kaliumhydroxyd- und Kaliumkarbonat-Lösung mit kirschroter Farbe. Polyamid-Chr. Laufmittel Methanol: $R_f = 0,45$. U.v.-Spektrum i. Methanol: λ_{\max} ($\log \epsilon$) = 276 nm (4,37), 304 nm (4,11), 366 nm (3,69).

⁴ H. BLOOM, L. H. BRIGGS und B. CLEVERLEY, *J. Chem. Soc.* 178 (1959).