

## 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-methylantrachinon 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-methylantrachinone.

WIE WIR kürzlich berichteten,<sup>1</sup> enthalten die Blätter von *Digitalis viridiflora* Lindl., einer in der Türkei wildwachsenden Digitalis-Art, vier Anthrachinone ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ) und vier Flavone ( $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$ ). Von diesen konnten bisher die Verbindungen  $A_1$ ,  $A_4$  und  $F_1$  rein isoliert werden.  $A_1$  erwies sich als ein neuer Anthrachinonfarbstoff von der Struktur 1,6-(oder 1,7-)Dihydroxy-3-methylantrachinon.<sup>†1</sup> Die Verbindungen  $A_4$  und  $F_1$  zeigten Identität mit authentischen Digitolutein (2-Hydroxy-1-methoxy-3-methylantrachinon) bzw. mit Luteolin (5,7,3',4'-Tetrahydroxyflavon).<sup>3</sup>

Nachfolgend berichten wir über die Isolierung und Strukturaufklärung von  $A_3$ , einem bisher noch unbekannten Anthrachinon.

## ERGEBNISSE

Die Auftrennung der Anthrachinone und die Isolierung von Substanz- $A_3$  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 $A_3$

Das I.r.-Spektrum von  $A_3$  zeigt durch das Erscheinen einer OH-Bande bei 3330  $\text{cm}^{-1}$  und nur einer C=O Bande (nicht chel.) bei 1655  $\text{cm}^{-1}$ , dass das Molekül eine  $\beta$ -ständige

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

† Von I. R. Bick und C. Rhee<sup>2</sup> 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.

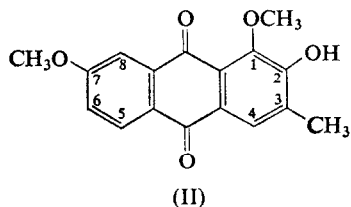
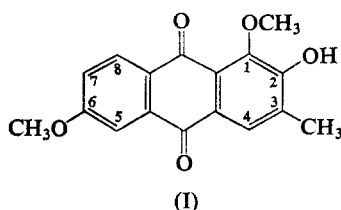
<sup>1</sup> S. IMRE, *Phytochem.* **8**, 315 (1969).

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

<sup>3</sup> S. IMRE, *Planta Medica*, im Druck.

OH-Gruppe enthält.<sup>4</sup> 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 CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>O- 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 Dublettaufspaltung bei  $\delta=7,13$  und  $\delta=7,30$  stammt von dem Proton in Stellung 6 oder 7. Das Signal für die C—CH<sub>3</sub>-Gruppe liegt an der gleichen Stelle wie beim Frangula-Emodin.

Nach den spektroskopischen Daten ist daher dem neuen Anthrachinon A<sub>3</sub> 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.<sup>1</sup> beschrieben durchgeführt.

#### Isolierung von Anthrachinon A<sub>3</sub>

2 kg grob gemahlene Blätter von *Digitalis viridiflora* Lindl. (gesammelt im Mitte Juli in der Gegend Demirköy/Kirklareli-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 H<sub>2</sub>O 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 Eluaten 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 Adsorbentien-Beimengungen befreit (Ausbeute ca. 10 mg). Smp. 227–229°. (Gef. C, 68,57; H, 4,87. Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: C, 68,45; H, 4,73 %.) Die Kristalle lösen sich in wässriger Kaliumhydroxyd- und Kaliumkarbonat-Lösung mit kirschroter Farbe. Polyamid-Chr. Laufmittel Methanol: R<sub>f</sub>=0,45. U.v.-Spektrum i. Methanol:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 276 nm (4,37), 304 nm (4,11), 366 nm (3,69).

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