

Weitere Anthrachinone aus *Digitalis schischkinii*, X

Further Anthraquinones from *Digitalis schischkinii*

Sedat Imre und Aysel Öztunc

Pharmazeutische Fakultät der Universität Istanbul, Türkei

(Z. Naturforsch. 31 c, 403–407 [1976]; eingegangen am 1. April 1976)

Digitalis schischkinii, Scrophulariaceae, Anthraquinones

Twentyone anthraquinones have been found in the roots of *Digitalis schischkinii* (Ivan.) of which the following are new natural pigments: 4,5-dihydroxydigitolutein, 5-hydroxy- and 4,5-dihydroxy-nordigitolutein.

Über zwei neue Anthrachinone aus den Wurzeln von *Digitalis schischkinii* haben wir bereits berichtet¹. Unten berichten wir nun über weitere neunzehn Wurzel-Anthrachinone. Drei davon haben sich wiederum als neue Naturstoffe erwiesen.

Ergebnisse

Nach einer säulenchromatographischen Vortrennung der Benzol-Ausschüttelung des eingeeengten äthanolischen Wurzel-Extraktes von *D. schischkinii* an saurem Kieselgel, wurden in den Fraktionen durch Polyamid-DC (Laufmittel: Methanol) 21 Anthrachinon-Pigmente nachgewiesen. Sie wurden mit den Laborzeichnungen von A₁ bis A₂₁ gekennzeichnet. Aus den Fraktionen der Kieselgelsäule, die gruppenweise getrennte Anthrachinone enthielten, konnten 10 Farbstoffe mit Hilfe von Kieselgel-Dickschicht- und Polyamid-Säulen-Chromatographie in reiner und kristalliner Form isoliert werden. Da die übrigen 11 Farbstoffe in den entsprechenden Fraktionen in sehr geringen Mengen enthalten waren, konnten wir sie nur chromatographisch identifizieren.

Die isolierten Verbindungen wurden zuerst nach ihren Löslichkeitseigenschaften in Na₂CO₃- und NaOH-Lösungen geprüft. Dann verglichen wir ihre Schmelzpunkte mit den Literatur-Daten von bekannten *Digitalis*-Anthrachinonen und schließlich chromatographierten wir sie auf Dünnschichtplatten in verschiedenen Systemen mit in Frage kommenden Verbindungen. Außer A₁₀ und A₁₆ zeigten alle Farbstoffe mit den mitgelaufenen Testsubstanzen ähnliche R_F-Werte und Farbnuancen. Die endgültige

Identifizierung dieser Verbindungen erfolgte durch Mischschmelzpunkt und IR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Substanzen. Sie erwiesen sich mit folgenden Verbindungen identisch:

- A₁: 1,5-Dihydroxy-3-methylantrachinon (Ziganein)¹;
- A₄: 1,8-Dihydroxy-2-methylantrachinon (Isochrysophanol)²;
- A₅: 1-Hydroxy-3-methylantrachinon (Pachybasin)³;
- A₁₁: 4-Hydroxydigitolutein²;
- A₁₂: 5-Hydroxydigitolutein⁴;
- A₁₃: Ziganein-1-methyläther¹;
- A₁₄: 2-Hydroxy-1-methoxy-3-methylantrachinon (Digitolutein)⁵;
- A₁₅: 4-Hydroxy-1-methoxy-3-methylantrachinon (Madeirine)⁶.

Der orangerote Farbstoff A₁₀ kam aus der Säule zusammen mit den Verbindungen A₁₁ und A₁₂. Er ist löslich in Na₂CO₃- und NaOH-Lösungen und schmolz bei 244 °C. Sein IR-Spektrum hat zwei Carbonylbanden bei 1670 cm⁻¹ und 1621 cm⁻¹. Das NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit von einer C-Methyl- und einer O-Methyl-Gruppe, und zwei α-Hydroxylgruppen, die laut IR-Spektrum zu derselben Carbonylgruppe benachbart sind. Die Integration des aromatischen Bereiches liefert drei Protonen. Nach diesen Befunden muß der Farbstoff A₁₀ die Struktur eines Trihydroxy-monomethoxy-methylantrachinons haben.

Um etwas Näheres über die Stellung der O-Methylgruppe zu erfahren, entmethylierten wir eine kleine Probe von A₁₀ und erhielten das Nor-Produkt in reiner und kristalliner Form. Im Gegensatz zu A₁₀ gab das Entmethyl-A₁₀ einen positiven Zirkoniumtest, und im IR-Spektrum erscheint nur eine chelierte Carbonylbande bei 1600 cm⁻¹. Demnach

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. Imre, Pharmazeutische Fakultät der Universität Istanbul, *Beyazit-Istanbul*, Türkei.



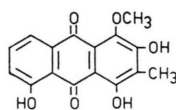
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

muß der Farbstoff-A₁₀ der 1-Methyläther eines 1.2.4.5-Tetrahydroxy-X-methylantrachinons sein. Über die Stellung der C-Methylgruppe gibt das NMR-Spektrum von A₁₀ Aufschluß. Es gibt kein Signal im Aromaten-Bereich, das einem isolierten 3-H entspricht. Das Quartett mit Zentrum bei $\delta = 7,30$ stammt vom 6-H und das Multipllett zwischen $\delta = 7,55 - 7,85$, das zwei Protonen entspricht, ist den 7- und 8-H zuzuordnen. Demgemäß ist für die C-Methylgruppe nur die 3-Position möglich, und danach besitzt Farbstoff-A₁₀ die Konstitution eines 2.4.5-Trihydroxy-1-methoxy-3-methylantrachinons. Diese Verbindung wurde erstmals aus der Natur isoliert und soll 4.5-Dihydroxydigitolutein genannt werden.



Der Farbstoff-A₁₆ besteht aus gelben Nadeln und hat den gleichen Schmelzpunkt 176–178 °C wie Pachybasin 178 °C. Die beiden Verbindungen verhalten sich dünnschichtchromatographisch und UV-spektroskopisch ebenfalls gleich. Hingegen weichen die IR-Spektren der beiden Verbindungen deutlich voneinander ab. Darum verglichen wir den Farbstoff-A₁₆ mit 1-Hydroxy-2-methylantrachinon, einem Isomeren des Pachybasins, durch DC, Mischschmelzpunkt und IR-Spektroskopie. Sie erwiesen sich als vollkommen identisch. Diese Verbindung wurde aus *Digitalis* erstmals isoliert. Ihr Methyläther war jedoch in den Blättern von *Digitalis purpurea* und *D. lanata* aufgefunden worden ⁷.

Die weiteren Verbindungen, die in den Fraktionen in sehr geringen Mengen vorkommen, wurden durch DC-Vergleich mit bekannten *Digitalis*-Anthrachinonen in verschiedenen Systemen als folgende Verbindungen identifiziert:

- A₂: 1.4.5-Trihydroxy-3-methylantrachinon (Digitopurpon) ²;
- A₃: 1.4-Dihydroxy-3-methylantrachinon ⁶;
- A₉: 1.2-Dihydroxy-3-methylantrachinon ⁷;
- A₁₇: Digitopurpon-1-methyläther ⁸;
- A₁₈: 1.6-Dihydroxy-3-methylantrachinon (Digito-Emodin) ⁹;
- A₁₉: ω -Hydroxyziganein ⁸;
- A₂₀: 1-Hydroxy-6 (oder 7-)hydroxymethyl-anthrachinon ¹⁰;
- A₂₁: ω -Hydroxypachybasin ⁸.

Die Verbindungen A₆, A₇ und A₈ zeigten keine Ähnlichkeit mit den mitgelaufenen Testsubstanzen. Da diese Verbindungen aus der Säule in denselben Fraktionen zusammen mit 3-Methylalizarin (Nor-Digitolutein) kamen, verglichen wir sie durch DC mit den Nor-Derivaten der Digitolutein-Abkömmlinge, die aus den entsprechenden Verbindungen durch Entmethylierung hergestellt worden waren. Diese Vermutung erwies sich als richtig, und es wurden folgende Anthrachinone identifiziert:

- A₆: 4.5-Dihydroxy-nordigitolutein (Entmethyl-A₁₀);
- A₇: 4-Hydroxy-nordigitolutein ¹¹ (Entmethyl-A₁₁);
- A₈: 5-Hydroxy-nordigitolutein (Entmethyl-A₁₂).

Das Vorkommen von Verbindungen A₆ und A₈ wurde in der Natur erstmals festgestellt. Insgesamt wurden daher vier neue *Digitalis*-Anthrachinone nachgewiesen, zwei durch Isolierung und zwei durch chromatographischen Vergleich.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und sie sind unkorrigiert. Für DC benützen wir Polyamid und Kieselgel-G (Merck). Bei der Herstellung der sauren Kieselgelplatten wurde anstatt Wasser 0,5 N Oxalsäure verwendet. Die R_F -Werte wurden R_{F-1} (Kieselgel), R_{F-2} (saures Kieselgel) und R_{F-3} (Polyamid) bezeichnet. Folgende Laufmittelsysteme wurden für DC verwendet: (A) MeOH; (B) MeOH/H₂O (1:1); (C) MeOH/EtMeCO (15:1); (D) Petroläther 50–70 °C/C₆H₆ (1:1); (E) CCl₄/C₆H₆/AcOH (75:50:0,8); (F) Petroläther 50–70 °C/Et₂O (1:1); (G) Petroläther 50–70 °C/EtOAc (35:15); (H) CHCl₃/MeOH (15:1). Für SC benützen wir Polyamidpulver (30–80 μ m) und Kieselgel (0,06–0,20 mm) (Merck). Um saures Kieselgel für SC herzustellen, wurde Kieselgel in 0,5 N Oxalsäure 30 min geschüttelt, abgenutscht und bei 90 °C zwei Stunden getrocknet. Die isolierten Verbindungen wurden aus MeOH kristallisiert. Die UV-Spektren wurden mit Zeiss PMQ-II in MeOH, die IR-Spektren mit Perkin Elmer-577 in KBr, die NMR-Spektren mit Varian 100-A in DMSO-d₆ und die Massenspektren mit MS 30 AEI aufgenommen.

1. Extraktion und Vortrennung

7,7 kg grob gepulverte und trockene Wurzeln von *D. schischkinii*, gesammelt im August 1972 auf dem Zigana Berg/Türkei, wurden mit 96-prozentigem

Äthanol erschöpfend perkoliert. Nach dem Abdestillieren des Äthanol wurde der Rückstand mit Wasser auf 1 Liter verdünnt und mit Benzol ausgeschüttelt. Dann wurde das Benzol in Vakuum abdestilliert und der Rückstand (60 g) an einer sauren Kieselgelsäure (5 × 60 cm) mit Benzol chromatographiert. Wir erhielten insgesamt 1708 Fraktionen à 17 ml, die neben mehr oder weniger Öl, laut Polyamid-DC gruppenweise getrennte Anthrachinone enthielten. Sie wurden für die Weiterverarbeitung in 17 Fraktionsgruppen vereinigt.

2. Isolierung und Identifizierung der Anthrachinone

a. Verbindung-A₁

Um das Anthrachinon vom Öl zu befreien, wurde zuerst der Rückstand der Fraktionen 34–43 im Benzol gelöst. Man schüttelte dann zweimal mit NaOH-Lösung aus und extrahierte die vereinigten NaOH-Lösungen nach dem Ansäuern wiederum mit Benzol. Den eingeeengten Benzol-Extrakt chromatographierten wir auf Kieselgel-Dickschichtplatten mit Laufmittel D. Aus den gelben Zonen (R_F : 0,41) wurde A₁ in reiner Form erhalten:

A₁: 1.5-Dihydroxy-3-methylanthrachinon.

Orange Nadeln (7 mg), Schmelzpunkt 227 bis 228 °C (Lit. Schmelzpunkt¹: 227 bis 228 °C).

Das in üblicher Weise mit Acetanhydrid und Pyridin hergestellte Acetat wurde aus Methanol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 196 bis 198 °C.

A₁-Acetat: C₁₉H₁₄O₆ (338,1)

Ber. C 67,44 H 4,17;

Gef. C 67,70 H 4,86.

b. Verbindung-A₂ und -A₃

Aus den Fraktionen 44–48 konnten die beiden Farbstoffe nicht isoliert werden. Sie wurden durch DC identifiziert.

A₂: 1.4.5-Trihydroxy-3-methylanthrachinon

R_{F-3} : 0,11 Laufmittel A; R_{F-3} : 0,19 Laufmittel C

A₃: 1.4-Dihydroxy-3-methylanthrachinon

R_{F-3} : 0,13 Laufmittel A; R_{F-3} : 0,22 Laufmittel C

c. Verbindung-A₄ und -A₅

Der Rückstand der Fraktionen 49–64 wurde wie bei A₁ vom Öl befreit und auf sauren Kieselgel-Dickschichtplatten mit Laufmittel D chromatographiert. Aus den gelben Zonen (R_F : 0,44) erhielten wir die Verbindung A₄ und A₅ als Mischung. Sie

wurden dann an einer Polyamidsäule (2,3 × 40 cm) mit Laufmittel B aufgetrennt.

A₄: 1.8-Dihydroxy-2-methylanthrachinon.

Orange Nadeln (1 mg), Schmelzpunkt 174 bis 175 °C (Lit. Schmelzpunkt²: 176 bis 178 °C).

R_{F-1} : 0,67 Laufmittel E; R_{F-3} : 0,18 Laufmittel A.

IR-Spektrum: 1672 cm⁻¹ (C=O frei), 1624 cm⁻¹ (C=O cheliert).

A₅: 1-Hydroxy-3-methylanthrachinon.

Gelbe Nadeln (16 mg), Schmelzpunkt 173 bis 175 °C (Lit. Schmelzpunkt³: 178 °C).

R_{F-1} : 0,66 Laufmittel E; R_{F-3} : 0,30 Laufmittel A.

IR-Spektrum: 1671 cm⁻¹ (C=O frei), 1636 cm⁻¹ (C=O cheliert).

d. Verbindung-A₆, -A₇, -A₈ und -A₉

Die Fraktionen 218–292 enthielten diese Farbstoffe in sehr geringen Mengen, so daß eine Isolierung nicht möglich war. Ihre Identifizierung erfolgte durch Polyamid-DC. Die unten angegebenen ersten R_F -Werte wurden mit Laufmittel A und die zweiten mit C erhalten.

A₆: 1.2.4.5-Tetrahydroxy-3-methylanthrachinon;

R_F : 0,03 und 0,06;

A₇: 1.2.4-Trihydroxy-3-methylanthrachinon;

R_F : 0,07 und 0,10;

A₈: 1.2.5-Trihydroxy-3-methylanthrachinon;

R_F : 0,11 und 0,14;

A₉: 1.2-Dihydroxy-3-methylanthrachinon;

R_F : 0,19 und 0,25.

e. Verbindung-A₁₀, -A₁₁ und -A₁₂

Der Rückstand der Fraktionen 1146–1235 wurde an einer Polyamidsäule (2,6 × 70 cm) chromatographiert. Als Elutionsmittel wurden Methanol-Wasser-Mischungen mit steigendem Methanol-Anteil (von 50 bis 100%) verwendet. Wir sammelten 64 Fraktionen à 100 ml. Aus den entsprechenden Fraktionen konnten die Verbindungen A₁₀ und A₁₂ in reiner und kristalliner Form erhalten werden. Um Farbstoff A₁₁ zu isolieren, mußten die Fraktionen, die A₁₁ und A₁₂ enthielten, an einer Polyamidsäule (2,6 × 60 cm) mit Laufmittel B rechromatographiert werden.

A₁₀: 2.4.5-Trihydroxy-1-methoxy-3-methylanthrachinon.

Orangerote Nadeln (16 mg). Schmelzpunkt 244 °C.

R_{F-1} : 0,37 Laufmittel F; R_{F-3} : 0,17 Laufmittel A.

UV-Spektrum: nm (log ε) 257 (4,14), 296 Sch (3,76), 460 (3,48), 488 (3,51).

IR-Spektrum: 1670 cm^{-1} (C=O frei), 1621 cm^{-1} (C=O cheliert).

NMR-Spektrum: δ = 2,20 (3 H, s, $-\text{CH}_3$), 3,76 (3 H, s, $-\text{OCH}_3$), 7,30 (1 H, q, Ar-H), 7,55–7,85 (2 H, m, Ar-H), 11,97 (1 H, s, peri OH), 13,08 (1 H, s, peri OH).

Massen-Spektrum: m/e 300,0636 (M^+) (100%) [Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$: 300,0633] 285 (3), 283 (11), 282 (56), 272 (5), 271 (16), 258 (4), 257 (32), 254 (6), 253 (4), 229 (6), 227 (4,5), 226 (35), 215 (4), 201 (7), 173 (10), 150 (5), 145 (4,5).

Entmethylierung von A_{10} : 5 mg Farbstoff wurden in Benzol mit AlCl_3 in üblicher Weise entmethyliert.

Entmethyl- A_{10} : 1.2.4.5-Tetrahydroxy-3-methylanthrachinon. Dunkelrote Kristalle (3 mg), Schmelzpunkt 221–222 °C.

R_{F-2} : 0,14 Laufmittel D; R_{F-3} : 0,03 Laufmittel A.

UV-Spektrum: nm ($\log \epsilon$) 259 (4,49), 295 Sch (4,09), 402 Sch (3,59), 466 Sch (3,99), 491 (4,10), 518 Sch (4,00), 527 (4,01).

IR-Spektrum: 1600 cm^{-1} (C=O cheliert).

Massen-Spektrum: m/e 286,0482 (M^+) (100%) [Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$: 286,0477] 258 (4), 257 (1,5), 241 (1,5), 240 (2), 212 (1), 121 (2), 105 (2).

A_{11} : 2.4-Dihydroxy-1-methoxy-3-methylanthrachinon.

Orange Nadeln (5 mg), Schmelzpunkt 222 bis 223 °C (Lit.² Schmelzpunkt: 220 °C).

R_{F-1} : 0,42 Laufmittel F; R_{F-3} : 0,21 Laufmittel A.

IR-Spektrum: 1668 cm^{-1} (C=O frei), 1620 (C=O cheliert).

A_{12} : 2.5-Dihydroxy-1-methoxy-3-methylanthrachinon.

Orange Nadeln (105 mg), Schmelzpunkt 243 bis 244 °C (Lit.^{4,12} Schmelzpunkt: 234 bis 236 °C, 237 °C).

R_{F-1} : 0,43 Laufmittel F; R_{F-3} : 0,23 Laufmittel A.

IR-Spektrum: 1670 cm^{-1} (C=O frei), 1634 cm^{-1} (C=O cheliert).

13 mg A_{12} wurden mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert und das Acetylprodukt aus Methanol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln (10 mg). Schmelzpunkt 154 °C.

A_{12} -Acetat: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (368,1)

Ber. C 65,20 H 4,38;

Gef. C 65,31 H 4,33.

Entmethylierung von A_{12} : 40 mg Farbstoff wurden in Benzol mit AlCl_3 entmethyliert und das Reaktionsprodukt aus Methanol umkristallisiert.

Entmethyl- A_{12} : Rote Nadeln (26 mg). Schmelzpunkt 265–266 °C (Lit.⁴ Schmelzpunkt: 266 bis 267 °C).

R_{F-2} : 0,13 Laufmittel D; R_{F-3} : 0,11 Laufmittel A.

IR-Spektrum: 1621 cm^{-1} (C=O cheliert).

Massen-Spektrum: m/e 270,0529 (M^+) (100%) [Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$: 270,0528] 242 (5,5), 241 (0,9), 214 (1), 213 (1), 168 (1), 139 (3,5), 128 (1), 121 (4,5).

14 mg Entmethyl- A_{12} wurden mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert und das Acetylprodukt aus Methanol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln (11 mg), Schmelzpunkt 212–213 °C.

Demethyl- A_{12} -acetat: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (396,1)

Ber. C 63,62 H 4,07;

Gef. C 63,44 H 4,24.

f. Verbindung- A_{13} und - A_{14}

Die Rückstände der Fraktionen 1236–1355 und 1356–1405 wurden auf Kieselgel-Dickschichtplatten jeweils mit Laufmittel F chromatographiert. Bei der zweiten Fraktionsgruppe war dreimalige Entwicklung nötig. Aus den entsprechenden Zonen enthielten wir die beiden Verbindungen.

A_{13} : 5-Hydroxy-1-methoxy-3-methylanthrachinon.

Orange Nadeln (21 mg), Schmelzpunkt 197 bis 199 °C (Lit.¹ Schmelzpunkt: 197 bis 199 °C).

A_{14} : 2-Hydroxy-1-methoxy-3-methylanthrachinon.

Gelbe Nadeln (24 mg), Schmelzpunkt 222 bis 224 °C (Lit.⁵ Schmelzpunkt: 222 °C).

R_{F-1} : 0,44 Laufmittel F; R_{F-3} : 0,39 Laufmittel A.

IR-Spektrum: 1668 cm^{-1} (C=O frei).

g. Verbindung- A_{15}

Aus dem Rückstand der Fraktionen 1406–1465 konnte der Farbstoff- A_{15} durch dreimalige Entwicklung auf Kieselgel-Dickschichtplatten mit Laufmittel F in reiner Form erhalten werden.

A_{15} : 4-Hydroxy-1-methoxy-3-methylanthrachinon.

Rote Nadeln (2 mg), Schmelzpunkt 185 bis 187 °C (Lit.⁶ Schmelzpunkt: 188–190 °C).

R_{F-1} : 0,38 Laufmittel F; R_{F-3} : 0,32 Laufmittel A.

IR-Spektrum: 1662 cm^{-1} (C=O frei), 1629 (C=O cheliert).

h. Verbindung-A₁₆ und -A₁₇

Der Rückstand der Fraktionen 1466 – 1550 wurde auf Kieselgel-Dickschichtplatten mit Laufmittel F dreimal entwickelt. Der aus den obersten Zonen (R_F : 0,96) gewonnene Farbstoff A₁₆ war noch nicht ganz rein. Er wurde auf sauren Kieselgel mit Laufmittel D rechromatographiert und aus den gelben Zonen wurde A₁₆ in reiner Form erhalten.

A₁₆: 1-Hydroxy-2-methylantrachinon.

Gelbe Nadeln (9 mg), Schmelzpunkt 176 bis 178 °C (Lit.¹³ Schmelzpunkt: 180 bis 182 °C).

R_{F-1} : 0,66 Laufmittel E; R_{F-3} : 0,29 Laufmittel A.

UV-Spektrum: nm (log ϵ) 254 (4,21), 272 (3,87), 326 (3,18), 408 (3,53).

IR-Spektrum: 1673 cm⁻¹ (C=O frei), 1636 cm⁻¹ (C=O cheliert).

Aus den untersten Zonen (R_F : 0,32) erhielten wir den Farbstoff A₁₇ verunreinigt mit A₁₃ als verdünnte Lösung. Darum haben wir ihn chromatographisch identifiziert.

A₁₇: 4.5-Dihydroxy-1-methoxy-3-methylantrachinon.

R_{F-1} : 0,33, 0,48 und 0,91 mit Laufmittel F, G und H.

R_{F-3} : 0,22 und 0,30 mit Laufmittel A und C.

i. Verbindung-A₁₈, -A₁₉, -A₂₀, -A₂₁

Die Rückstände der Fraktionen 1551 – 1602, 1603 – 1649 und 1650 – 1708 wurden jeweils auf sauren Kieselgel-Dickschichtplatten mit Laufmittel F chromatographiert. Aus den entsprechenden Zonen erhielten wir A₁₈ und A₁₉ als reine aber sehr verdünnte Lösungen. Die Farbstoffe A₂₀ und A₂₁ wurden als Mischung erhalten und ihre Lösungen waren ebenfalls sehr verdünnt. Darum konnten diese Farbstoffe nur chromatographisch identifiziert werden. Die unten angegebenen R_{F-1} -Werte wurden mit Laufmittel G, H, F und R_{F-3} -Werte mit Laufmittel A, C erhalten.

A₁₈: 1.6-Dihydroxy-3-methylantrachinon

R_{F-1} : 0,60, 0,50, 0,45; R_{F-3} : 0,08, 0,11.

A₁₉: 1.5-Dihydroxy-3-hydroxymethylantrachinon

R_{F-1} : 0,53, 0,49, 0,39; R_{F-3} : 0,18, 0,21.

A₂₀: 1-Hydroxy-6 (oder 7)-hydroxymethylantrachinon

R_{F-1} : 0,39, 0,52, 0,34; R_{F-3} : 0,31, 0,36.

A₂₁: 1-Hydroxy-3-hydroxymethylantrachinon

R_{F-1} : 0,47, 0,47, 0,34; R_{F-3} : 0,33, 0,39.

Die NMR- und Massen-Spektren wurden in „Department of Chemistry, University of Aberdeen, Scotland“ aufgenommen. Dafür danken wir Herrn Professor Dr. R. H. Thomson herzlichst.

¹ S. Imre, A. Öztunc u. N. Büyüktimkin, *Phytochemistry* **13**, 681 [1974].

² E. J. C. Brew u. R. H. Thomson, *J. Chem. Soc., Ser. C* **1971**, 2007.

³ R. H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones* 2nd edit. Academic Press, London 1971.

⁴ S. Imre, *Z. Naturforsch.* **28 c**, 436 [1973].

⁵ M. M. Janot, J. Chabasse-Massonneau, P. de Graeve u. R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim. France* **1955**, 108.

⁶ A. G. González, R. Freire, J. Salazar u. E. Suárez, *An. Quim.* **68**, 53 [1971].

⁷ A. R. Burnett u. R. H. Thomson, *Phytochemistry* **7**, 1423 [1968].

⁸ S. Imre, S. Sar u. R. H. Thomson, *Phytochemistry* **15**, 317 [1976].

⁹ S. Imre, *Planta Med.* (Stuttgart) **21**, 274 [1972].

¹⁰ S. Imre u. N. Büyüktimkin, *Phytochemistry* **14**, 2310 [1975].

¹¹ T. Furuya, H. Kojima u. T. Katsuta, *Phytochemistry* **11**, 1073 [1972].

¹² B. R. Dhruva, A. V. Rama Rao, R. Srinivasan u. K. Venkataraman, *Indian J. Chem.* **10**, 683 [1972].

¹³ S. Imre u. L. Ersoy, *Z. Naturforsch.* **28 c**, 471 [1973].