

## Regioselektive Synthese der natürlich vorkommenden Anthrachinone Digitopurpon, Islandicin, Catenarin und Erythroglaucin<sup>1)</sup>

Manfred Braun

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 26. Februar 1981

Die Arylgrignardreagenzien **2b** und **3b** addieren sich regioselectiv an die mit *a* bezeichnete Carbonylgruppe der Phthalsäureanhydride **1a** und **1b**. Die dabei gebildeten Produkte lassen sich jeweils durch intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung und vollständige oder partielle Etherspaltung in die Naturstoffe Digitopurpon (**4a**), Islandicin (**5a**), Catenarin (**6a**) und Erythroglaucin (**6b**) sowie in die Anthrachinone **7a** und **7b** umwandeln.

### Regioselective Synthesis of the Naturally Occurring Anthraquinones Digitopurpone, Islandicin, Catenarin, and Erythroglaucin<sup>1)</sup>

In a highly regioselective manner, the Grignard reagents **2b** and **3b** add to the carbonyl group *a* of the anhydrides **1a** and **1b**. The adducts formed in this way are converted into the natural products digitopurpone (**4a**), islandicin (**5a**), catenarin (**6a**), and erythroglaucin (**6b**), and into the anthraquinones **7a** and **7b** by intramolecular Friedel-Crafts acylation and complete or partial demethylation.

Im Zuge der zahlreichen Versuche zur Totalsynthese cytostatisch wirkender Anthracyclinantibiotika wie Daunorubicin und Adriamycin<sup>2)</sup> haben sich in den letzten Jahren zahlreiche Arbeitsgruppen mit dem Problem der regioselectiven Synthese unsymmetrisch substituierter Anthrachinone beschäftigt<sup>3)</sup>. Neben der klassischen Methode der zweifachen Friedel-Crafts-Reaktion zwischen einem Phthalsäurederivat und einem geeignet substituierten Aromaten<sup>4)</sup> haben sich vor allem die Diels-Alder-<sup>5)</sup> und die Marschalk-Reaktion<sup>6)</sup> als geeignete Wege zur Gewinnung von Anthrachinonen erwiesen. Auch metallorganische Reagenzien haben sich als Zwischenprodukte in der Anthrachinonsynthese bewährt<sup>7)</sup>.

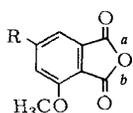
In der vorliegenden Arbeit wird über einen neuartigen, regioselectiven Zugang zu den Naturstoffen Digitopurpon (**4a**), Islandicin (**5a**), Catenarin (**6a**) und Erythroglaucin (**6b**)<sup>8,9)</sup> sowie zu den Anthrachinonen **7a** und **7b** berichtet; Schlüsselschritt dieser Synthesen ist die regioselective Addition der Arylgrignardverbindungen **2b** und **3b** an die mit *a* bezeichnete Carbonylgruppe der Phthalsäureanhydride **1a** und **1b**.

### Digitopurpon (**4a**) und Islandicin (**5a**)

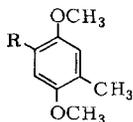
Zunächst wurde versucht, die Aryllithiumverbindung **2c** so an das Anhydrid **1a** zu addieren, daß möglichst nur die zur Methoxygruppe *meta*-ständige Carbonylgruppe *a*

Liebigs Ann. Chem. 1981

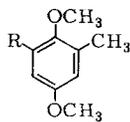
angegriffen wird<sup>10)</sup>. Die dabei gebildete Säure **8a** oder ihr Tautomeres **9a** sollten dann durch intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung in den Trimethylether **4b** und durch anschließende Entmethylierung in Digitipurpon (**4a**) umgewandelt werden.



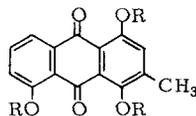
**1a:** R = H  
**1b:** R = OCH<sub>3</sub>



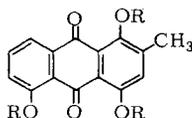
**2a:** R = Br  
**2b:** R = MgBr  
**2c:** R = Li



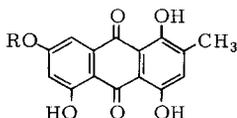
**3a:** R = Br  
**3b:** R = MgBr



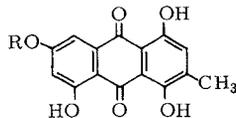
**4a:** R = H  
**4b:** R = CH<sub>3</sub>



**5a:** R = H  
**5b:** R = CH<sub>3</sub>

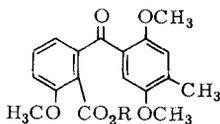


**6a:** R = H  
**6b:** R = CH<sub>3</sub>

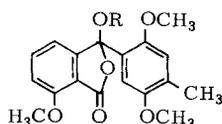


**7a:** R = H  
**7b:** R = CH<sub>3</sub>

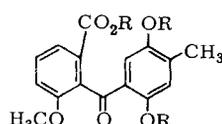
Die Umsetzung des Anhydrids **1a** mit einer aus dem Bromid **2a**<sup>11)</sup> und *n*-Butyllithium hergestellten Lösung von **2c** in Hexan/Tetrahydrofuran (THF)/Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) führt nicht zum Ziel. Es entsteht in 60proz. Ausbeute ein alkalilöslliches Rohprodukt, das chromatographisch nicht getrennt werden kann und deshalb ohne vorherige Reinigung mit Diazomethan in wäßrigem Methanol umgesetzt wird. Dabei entsteht ein Gemisch zweier isomerer Ester **A** und **B**, das schichtchromatographisch trennbar ist. Die Strukturen von **A** und **B** werden folgendermaßen bewiesen: der Ester **A** ist laut <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und UV-Spektren sowie laut Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch mit einer durch Diazomethanbehandlung der authentischen Carbonsäure **10a**<sup>4b)</sup> erhaltenen Probe. Dem Ester **A** kommt somit die Konstitution **10b** zu, dem Isomeren **B** folglich die Struktur **8b**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des rohen Ester-gemisches zeigt, daß die beiden Isomeren im Verhältnis 1:1 vorliegen; die Lithiumverbindung **2c** hat sich also nicht regioselektiv an das Anhydrid **1a** addiert.



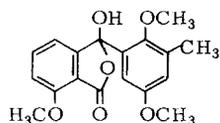
**8a, b**



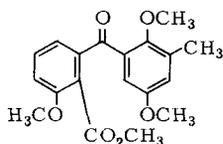
**9a, b**



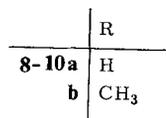
**10a, b**



**11**



**12**



Setzt man dagegen die – aus dem Bromid **2a** hergestellte – Lösung des Grignardreagenzes **2b** mit **1a** in THF/TMEDA bei  $-78^{\circ}\text{C}$  um und verestert das dabei entstandene Rohprodukt mit Diazomethan, so erhält man laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Gemisch der Ester **10b** und **8b** im Verhältnis 3:97<sup>12)</sup>. Damit ist gezeigt, daß sich die Grignardverbindung **2b** in hoher Regioselektivität an die zur Methoxygruppe *meta*-ständige Carbonylgruppe *a* des Anhydrids **1a** addiert.

Durch einmaliges Umkristallisieren des rohen Addukts aus **2b** und **1a** wird die isomerenfreie, analysenreine Pseudosäure **9a** in 63proz. Ausbeute (bezogen auf **2a** bzw. **1a**) erhalten, deren Struktur durch die spektroskopischen Daten bestätigt wird. Die Isomerenreinheit von **9a** wird durch Veresterung mit Diazomethan bewiesen. Daß dabei der „normale“ Ester **8b** und nicht der Pseudoester **9b** erhalten wird, steht in Einklang mit Untersuchungen von Newman und Mitarbeitern<sup>13)</sup>. Durch Rühren in konzentrierter Schwefelsäure wird **9a** in den Trimethylether **4b** des Digitopurpons umgewandelt, dessen Entmethylierung in einer Mischung aus 48proz. Bromwasserstoffsäure und Eisessig mit 51proz. Ausbeute über alle Stufen zu Digitopurpon (**4a**) führt.

Sowohl **4a** als auch **4b** werden durch ihre spektroskopischen Daten charakterisiert. Der Mischschmelzpunkt von **4a** mit authentischem Islandicin (**5a**)<sup>4b)</sup> zeigt eine deutliche Depression. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4a** und **4b** lassen keine Spuren der Isomeren **5a** bzw. **5b** erkennen; die isomeren Trihydroxyanthrachinone **4a** und **5a** weisen in den chemischen Verschiebungen ihrer chelierten Hydroxylprotonen deutliche Unterschiede auf (vergleiche Experimenteller Teil).

Analog kann auch Islandicin (**5a**) erhalten werden, indem als Ausgangsmaterial das Bromid **3a**<sup>14)</sup> eingesetzt wird: Überführung in das Grignardreagenz **3b**, dessen Umsetzung mit dem Anhydrid **1a** in THF/TMEDA und Umkristallisation des Rohprodukts führen in 38proz. Ausbeute zur isomerenfreien, analysenreinen Pseudosäure **11**, welche durch ihre spektroskopischen Daten sowie durch die Umwandlung in den Ester **12** charakterisiert wird. Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des rohen Addukts geht hervor, daß die Isomerenreinheit mindestens 95% beträgt.

In konzentrierter Schwefelsäure geht **11** in **5b** über, dessen Entmethylierung in 75proz. Ausbeute (bezogen auf **11**) Islandicin (**5a**) ergibt, das in den Spektren, im Schmelz- sowie Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe<sup>4b)</sup> übereinstimmt und das – wie das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vergleiche Experimenteller Teil) zeigt – kein **4a** enthält.

### Catenarin (6a) und Erythroglaucin (6b)

Nachdem mit der Addition der magnesiumorganischen Verbindungen **2b** und **3b** an das Anhydrid **1a** ein Weg zu einer neuen, regioselektiven Anthrachinonsynthese eröffnet worden war, wurde als Nächstes geprüft, ob auch das 3,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid (**1b**) ebenfalls wie **1a** von Grignardreagenzien regioselektiv angegriffen wird. Die Umsetzung der aus dem Bromid **3a** gewonnenen Lösung von **3b** in THF/TMEDA mit dem Anhydrid **1b** liefert in 63proz. Ausbeute ein Rohprodukt, das ohne vorherige Reinigung wie folgt weiterverarbeitet wird:

a) Reaktion mit Diazomethan in wäßrigem Methanol liefert einen Ester, dem aufgrund seiner spektroskopischen und analytischen Daten die Struktur **13** zugeordnet



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* durch Gewährung eines Habilitanden- bzw. eines Liebig-Stipendiums unterstützt. Frau I. Süß, Frau I. Mayer und Herrn U. Tanger danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen und für die Aufnahme von Spektren. Besonderer Dank gilt Frl. U. Schweizerhof für ihre Hilfe bei der Ausführung einiger Experimente.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop der Fa. Reichert; Tottoli-Schmelzpunktsbestimmungsapparat der Fa. Büchi. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 221; Beckman IR 8. – UV/VIS-Spektren: Carry 14. – NMR-Spektren: Varian A-60; Bruker WH 90 und WH 300. Die Angabe der Signale erfolgt in  $\delta$ -Werten mit Tetramethylsilan als innerem Standard. – Massenspektren: Varian MAT CH-5. – Dünnschichtchromatographie: Polygram-Sil-G/UV<sub>254</sub>-Fertigfolien der Fa. Macherey-Nagel. – Präparative Schichtchromatographie: Kieselgel GF<sub>254</sub> (Typ 60) der Fa. Merck; Aluminiumoxid G der Fa. Woelm.

*Arbeitstechnik bei Herstellung und Umsetzung der lithium- und magnesiumorganischen Verbindungen:* Die Reaktionsgefäße (Ein- oder Zweihalsrundkolben von 50 bis 500 ml Fassungsvermögen) werden zunächst bei etwa 120 °C getrocknet und anschließend in einem Exsikkator über Silicagel oder Diphosphorpentoxid aufbewahrt; danach werden sie mit einem Magnetrührstab versehen und mit einem Dreiwegehahn oder mit Dreiwegehahn und Serumkappe verschlossen. Der Kolben wird dann durch den waagerechten Abgang am Dreiwegehahn mit der Stickstoffzuleitung verbunden, die mit Hilfe eines Quecksilberüberdruckventils auf etwa 100 Torr Überdruck gehalten wird. Durch mehrmaliges Evakuieren und Belüften mit Stickstoff, der zuvor mit Schwefelsäure sowie Diphosphorpentoxid getrocknet worden ist, wird das Gefäß mit Inertgas gefüllt. Dann wird die Zuleitung zur Wasserstrahl- oder Ölpumpe am senkrechten Abgang des Dreiwegehahns durch eine Serumkappe ersetzt, durch die – bei Verwendung von Einhalskolben – Lösungsmittel und Reagenzien eingespritzt bzw. Proben entnommen werden. Feststoffe oder schwer flüchtige Flüssigkeiten können vor dem Anschließen an die Stickstoffzuleitung im Reaktionsgefäß eingewogen werden. Alle Übergangsstellen werden mit Parafilm der Fa. American Can Company abgedichtet.

Das verwendete Tetrahydrofuran (THF) wird zunächst über Kaliumhydroxid gekocht, dann destilliert und anschließend über LiAlH<sub>4</sub> unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in eine Vorlage destilliert, aus der es mit Spritzen entnommen werden kann.

Das Reagenz *n*-Butyllithium wurde als etwa 1.6 M Lösung in *n*-Hexan von der Metallgesellschaft (Frankfurt) bezogen; der Gehalt wird vor dem Gebrauch acidimetrisch überprüft.

*2-(2,5-Dimethoxy-4-methylbenzoyl)-3-methoxybenzoesäure-methylester (10b) und 6-(2,5-Dimethoxy-4-methylbenzoyl)-2-methoxybenzoesäure-methylester (8b):* Eine Mischung von 1.155 g (5.00 mmol) **2a** und 15 ml THF wird bei –78 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 3.5 ml einer 1.59 M *n*-Butyllithiumlösung versetzt. Man läßt noch 1 h bei –78 °C rühren, spritzt 1.2 ml Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zu und gibt die Lösung dann tropfenweise innerhalb von 3 min zu einer bei –78 °C gerührten Suspension von 890 mg (5.00 mmol) **1a** in 30 ml THF. Nach 3stdg. Rühren bei –78 °C versetzt man das Reaktionsgemisch mit 10 ml Wasser und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird in 200 ml 7proz. Kalilauge aufgenommen und dreimal mit je 100 ml Ether gewaschen. Die wäßrige Phase wird mit halbkonzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung auf pH = 1 gebracht und anschließend fünfmal mit insgesamt 400 ml Chloroform extrahiert. Zweimaliges Waschen der vereinigten Chloroformphasen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefern 990 mg (60%) kristallines Roh-

produkt; Schmp. 115–160 °C. Durch einmalige Umkristallisation aus Chloroform/Petrolether werden 850 mg eines Isomerengemisches der Zusammensetzung  $C_{18}H_{18}O_6$  erhalten.

$C_{18}H_{18}O_6$  (330.3) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.04 H 5.66

Zu einer Lösung von 157 mg (0.475 mmol) des kristallinen Rohprodukts in 30 ml 90proz. wäßrigem Methanol wird unter Rühren bei Raumtemp. so viel einer etherischen Diazomethanolösung zugegeben, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Man läßt noch 1 h bei Raumtemp. rühren, entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt den Rückstand in 100 ml Chloroform auf. Zweimaliges Waschen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer liefern 180 mg öliges Rohprodukt, das laut  $^1H$ -NMR-Spektrum aus einem 1:1-Gemisch von **10b** und **8b** besteht. Durch schichtchromatographische Trennung (neutrales Aluminiumoxid; Chloroform) werden erhalten:

**10b**: ( $R_F = 0.55$ ); Schmp. 128–129 °C (aus Chloroform/Petrolether), Misch.-Schmp. mit einem aus **10a**<sup>4b</sup>) erhaltenen Produkt: 127–128 °C. – IR (KBr): 3000, 2940, 2830, 1720, 1645, 1608, 1580, 1500, 1465, 1400, 1275, 1210, 1140, 1105, 1050, 1030, 915, 870, 820, 790, 775, 750, 670  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.24$  (s; 3H, Aryl- $CH_3$ ), 3.39, 3.70, 3.72, 3.87 (4 s; je 3H,  $OCH_3$ ), 6.71 (s; 1H, 3'-H), 7.10 (dd,  $J_{4,5} = 8$  Hz,  $J_{4,6} = 1.5$  Hz; 1H, 4-H), 7.38 (t,  $J = 8$  Hz; 1H, 5-H), 7.56 (s; 1H, 6'-H), 7.63 (dd,  $J_{5,6} = 8$  Hz,  $J_{4,6} = 1.5$  Hz; 1H, 6-H). – MS (70 eV):  $m/e = 344$  (100%,  $M^{\oplus}$ ), 193 (91,  $M^{\oplus} - CH_3[C_6H_2][OCH_3]_2$ ), 179 (81,  $M^{\oplus} - CH_3O[C_6H_3]CO_2CH_3$ ).

$C_{19}H_{20}O_6$  (344.4) Ber. C 66.27 H 5.85 Gef. C 65.92 H 5.95

**8b**: ( $R_F = 0.44$ ); Sdp. 120 °C (Badtemperatur)/0.002 Torr; glasartig erstarrtes Öl. – IR (KBr): 2920, 2815, 1720, 1650, 1605, 1575, 1490, 1450, 1390, 1270, 1210, 1105, 1060, 1030, 1005, 945, 860, 750, 670  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.27$  (s; 3H, Aryl- $CH_3$ ), 3.60, 3.75, 3.79, 3.90 (4 s; je 3H,  $OCH_3$ ), 6.78 (s; 1H, 3'-H), 6.93–7.62 (m; 4H, 3-H, 4-H, 5-H und 6'-H). – MS (70 eV):  $m/e = 344$  (95%,  $M^{\oplus}$ ), 193 (63,  $M^{\oplus} - CH_3[C_6H_2][OCH_3]_2$ ), 179 (100,  $M^{\oplus} - CH_3O[C_6H_3]CO_2CH_3$ ).

$C_{19}H_{20}O_6$  (344.4) Ber. C 66.27 H 5.85 Gef. C 66.51 H 5.86

*2-(2,5-Dimethoxy-4-methylbenzoyl)-3-methoxybenzoesäure-methylester (10b) aus 10a*<sup>4b</sup>): Eine Lösung von 125 mg (0.41 mmol) **10a** in 40 ml 90proz. wäßrigem Methanol wird so lange mit etherischer Diazomethanolösung versetzt, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel entfernt; der Rückstand wird in 100 ml Chloroform aufgenommen. Zweimaliges Waschen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation des dabei erhaltenen festen Rohprodukts aus Chloroform/Petrolether liefern 85 mg (60%) **10b** vom Schmp. 127–128 °C, das laut IR- und  $^1H$ -NMR-Spektrum identisch ist mit der oben beschriebenen Substanz.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Grignardreagenzien 2b und 3b mit 1a*: Zu 10 ml THF, die mit 150 mg (6.17 mmol) Magnesiumspänen und 5 mg Iod unter  $N_2$ -Atmosphäre zum Sieden erhitzt werden, gibt man zunächst 2 ml einer Lösung von 1.155 g (5.00 mmol) **2a** bzw. **3a** in 8 ml THF, dann 20  $\mu$ l Methyljodid und schließlich die restliche Lösung des Bromids **2a** bzw. **3a**. Man kocht 90 min, kühlt auf Raumtemp. ab, versetzt mit 2 ml TMEDA und gibt die Lösung innerhalb von 5 min zu einer bei –78 °C unter  $N_2$ -Atmosphäre gerührten Suspension von 890 mg (5.00 mmol) **1a** in 30 ml THF. Nach 1stdg. Rühren bei –78 °C läßt man die Mischung im Laufe von etwa 12 h auf Raumtemp. aufwärmen, gibt 5 ml Wasser zu und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird in 100 ml Ether und 200 ml 7proz. Kalilauge aufgenommen. Nach Abtrennen der wäßrigen und nochmaligem Extrahieren der etherischen Phase mit 100 ml 7proz. Kalilauge werden die vereinigten KOH-Phasen unter Eiskühlung mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH = 1 gebracht und mit insgesamt 500 ml Chloroform mehrmals extrahiert. Waschen der vereinigten Chloroformphasen mit gesättigter Kochsalzlösung, Trocknen mit

Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefern ein Öl, das bei Zugabe von Chloroform/Petrolether erstarrt. Nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser werden **9a** und **11** erhalten.

*3-(2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl)-3-hydroxy-7-methoxy-1(3H)-isobenzofuranon (9a)*: Ausb. 1.04 g (63%); Schmp. 183–185°C. – IR (KBr): 3350, 2920, 2835, 1735, 1600, 1485, 1460, 1290, 1240, 1215, 1188, 1138, 1100, 1040, 922, 868, 808, 760, 708, 695 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.21 (s; 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 3.57, 3.89, 4.02 (3 s; je 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.58 (mc; 1H, OH; D<sub>2</sub>O-austauschbar), 6.42 (s), 6.81 (2 s; je 1H, 3'-H und 6'-H), 7.08 (Pseudo-t; 2H, 4-H und 6-H), 7.63 (t, J = 8 Hz; 1H, 5-H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (330.3) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.29 H 5.58

*3-(2,5-Dimethoxy-3-methylphenyl)-3-hydroxy-7-methoxy-1(3H)-isobenzofuranon (11)*: Ausb. 628 mg (38%); Schmp. 176–177°C. – IR (KBr): 3370, 2940, 2830, 1745, 1600, 1475, 1438, 1400, 1318, 1290, 1235, 1160, 1110, 1068, 1050, 1012, 995, 955, 925, 885, 845, 810, 775, 755, 722, 700 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.34 (s; 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 3.62, 3.98, 4.03 (3 s; je 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.13 (d, J = 3 Hz), 6.72 (d, J = 3 Hz) (je 1H, 4'-H und 6'-H), 7.04 (d, J = 8 Hz), 7.09 (d, J = 8 Hz) (je 1H, 4-H und 6-H), 7.33 (mc; 1H, OH; D<sub>2</sub>O-austauschbar), 7.67 (t, J = 8 Hz; 1H, 5-H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (330.3) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.13 H 5.67

*6-(2,5-Dimethoxy-3-methylbenzoyl)-2-methoxybenzoesäure-methylester (12)*: Zu einer Lösung von 94 mg (0.285 mmol) **11** in 30 ml 90proz. wäßrigem Methanol wird so viel etherische Diazomethanolösung gegeben, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Man läßt noch 30 min bei Raumtemp. rühren und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Das zurückbleibende Öl wird in Chloroform aufgenommen, einmal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand, dessen Dünnschichtchromatogramm neben nichtwandernden Verunreinigungen nur eine Zone (neutrales Aluminiumoxid, Chloroform: R<sub>F</sub> = 0.77) aufweist, wird durch präparative Schichtchromatographie, gefolgt von Umkristallisation aus Chloroform/Petrolether gereinigt. Auf diese Weise werden 57 mg (58%) **12** vom Schmp. 109–110°C erhalten. – IR (KBr): 3000, 2940, 2835, 1730, 1645, 1585, 1460, 1328, 1260, 1220, 1150, 1110, 1068, 1053, 1018, 1000, 950, 862, 810, 780, 760, 730, 675 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.27 (s; 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 3.56, 3.76, 3.86, 3.89 (4 s; je 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.78 (d, J = 3 Hz), 6.90 (d, J = 3 Hz) (je 1H, 4'-H und 6'-H), 7.00–7.60 (m; 3H, 3-H, 4-H und 5-H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (344.4) Ber. C 66.27 H 5.85 Gef. C 66.07 H 5.90

*1,4,8-Trimethoxy-2-methylantrachinon (Digitopurpontrimethylether) (4b)*: Eine Lösung von 78 mg (0.236 mmol) **9a** in konzentrierter Schwefelsäure wird 15 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit 200 ml Eis/Wasser verdünnt und mit Chloroform mehrmals extrahiert. Nach Waschen der vereinigten Chloroformphasen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 74 mg (100%) **4b** vom Schmp. 161°C (163°C nach Umkristallisation aus Ethanol; Lit.<sup>4c)</sup> 163–164°C). – IR (KBr): 3080, 2970, 2935, 2840, 1670, 1583, 1555, 1463, 1425, 1390, 1380, 1320, 1270, 1245, 1228, 1190, 1133, 1078, 1055, 1045, 1015, 985, 917, 880, 818, 783, 773, 752, 731, 705 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.40 (s; 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 3.91, 3.96, 3.98 (3 s; je 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.06 (s; 1H, 3-H), 7.20 (dd, J<sub>6,7</sub> = 8 Hz, J<sub>5,7</sub> = 1.5 Hz; 1H, 7-H), 7.58 (t, J = 8 Hz; 1H, 6-H), 7.73 (dd, J<sub>5,6</sub> = 8 Hz, J<sub>5,7</sub> = 1.5 Hz; 1H, 5-H). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 225 (4.60), 257 (4.34), 390 nm (3.93).

*1,4,8-Trihydroxy-2-methylantrachinon (Digitopurpon) (4a)*: Eine Lösung von 77 mg (0.247 mmol) **4b** in 6 ml Eisessig und 4 ml 48proz. HBr wird 3.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser gegossen; anschließend filtriert man den dabei gebildeten Niederschlag ab und erhält so 54 mg (81%) **4a** vom Schmp. 210–211°C (Lit.<sup>9a)</sup> 209–211°C); Misch.-Schmp. mit authentischem **5a**<sup>4b)</sup> 176–192°C. – IR (KBr): 3450,

3060, 1605, 1580, 1445, 1410, 1378, 1325, 1270, 1208, 1178, 1165, 1072, 1050, 948, 790, 740, 700, 670  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.36$  (s; 3 H, Aryl- $\text{CH}_3$ ), 7.12 (s; 1 H, 3-H), 7.25 (dd,  $J_{6,7} = 8$  Hz,  $J_{5,7} = 1.5$  Hz; 1 H, 7-H), 7.67 (t,  $J = 8$  Hz; 1 H, 6-H), 7.84 (dd,  $J_{5,6} = 8$  Hz,  $J_{5,7} = 1.5$  Hz; 1 H, 5-H), 12.17, 12.64, 13.05 (3 s; je 1 H, OH). – Das UV-Spektrum stimmt mit dem in Lit.<sup>9a)</sup> beschriebenen überein.

*1,4,5-Trimethoxy-2-methylantrachinon (Islandicintrimethylether) (5b)*: Eine Lösung von 80 mg (0.242 mmol) **11** in 10 ml konz. Schwefelsäure wird 3.5 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend in Eis/Wasser gegossen und mit Chloroform mehrmals extrahiert. Einmaliges Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels liefern 76 mg (100%) **5b** vom Schmp. 157–159°C (Lit.<sup>9b)</sup> 161°C). – IR (KBr): 3075, 3000, 2930, 2840, 1670, 1582, 1558, 1462, 1388, 1369, 1317, 1265, 1230, 1080, 1040, 1012, 975, 903, 875, 850, 825, 780, 765, 730  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.40$  (s; 3 H, Aryl- $\text{CH}_3$ ), 3.89, 3.97, 4.00 (3 s; je 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.14 (s; 1 H, 3-H), 7.24 (dd,  $J_{6,7} = 8$  Hz,  $J_{6,8} = 1.5$  Hz; 1 H, 6-H), 7.61 (t,  $J = 8$  Hz, 1 H, 7-H), 7.76 (dd,  $J_{7,8} = 8$  Hz,  $J_{6,8} = 1.5$  Hz; 1 H, 8-H). – MS (70 eV):  $m/e = 312$  (100%,  $\text{M}^{\oplus}$ ), 297 (93,  $\text{M}^{\oplus} - \text{CH}_3$ ). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 224 (4.61), 254 (4.33), 395 nm (3.88).

*1,4,5-Trihydroxy-2-methylantrachinon (Islandicin) (5a)*: Eine Lösung von 76 mg (0.243 mmol) **5b** in 6 ml Eisessig und 4 ml 48proz. HBr wird 3.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. gießt man das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser und extrahiert fünfmal mit insgesamt 400 ml Chloroform. Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation des dabei erhaltenen Rückstands aus Chloroform/Petrolether liefern 49 mg (75%) **5a** vom Schmp. 215 bis 217°C (Lit.<sup>8)</sup> 218°C); authentisches **5a**<sup>4b)</sup>: Schmp. 215–216°C; Misch.-Schmp. 214–216°C. – IR (KBr): 3400 (breit), 1600, 1445, 1385, 1318, 1250, 1175, 1080, 1015, 977, 915, 890, 810, 790, 732, 675  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.37$  (s; 3 H, Aryl- $\text{CH}_3$ ), 7.15 (s; 1 H, 3-H), 7.30 (dd,  $J_{6,7} = 8$  Hz,  $J_{6,8} = 1.5$  Hz; 1 H, 6-H), 7.68 (t,  $J = 8$  Hz; 1 H, 7-H), 7.88 (dd,  $J_{7,8} = 8$  Hz,  $J_{6,8} = 1.5$  Hz; 1 H, 8-H), 12.26, 12.30, 13.46 (3 s; je 1 H, OH). – Das UV-Spektrum stimmt mit dem in Lit.<sup>8)</sup> beschriebenen überein.

*Umsetzung des Grignardreagenzes 3b mit 1b<sup>18)</sup>*: Eine nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Grignardreagenzien **2b** und **3b** mit **1a** hergestellte Lösung von 5.00 mmol **3b** in 18 ml THF und 2 ml TMEDA wird tropfenweise zu einer bei –78°C gerührten Lösung von 1.04 g (5.00 mmol) **1b** in 30 ml THF gegeben; anschließend wird noch 2 h bei –78°C gerührt. Man läßt das Reaktionsgemisch im Laufe von etwa 12 h auf Raumtemp. aufwärmen und arbeitet dann wie in der obigen allgemeinen Arbeitsvorschrift beschrieben auf. So werden 1.14 g (63%) eines festen Rohprodukts erhalten, das zu den folgenden Verbindungen weiterverarbeitet wird.

*6-(2,5-Dimethoxy-3-methylbenzoyl)-2,4-dimethoxybenzoesäure-methylester (13)*: Eine Lösung von 100 mg (0.28 mmol) des obigen Rohprodukts in 50 ml 90proz. wäßrigem Methanol wird so lange mit etherischer Diazomethanlösung versetzt, bis beim Zutropfen keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Aufnehmen des Rückstands in Chloroform, einmaliges Waschen mit Wasser, Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels liefern ein gelbes Öl, das durch Destillation gereinigt wird. Ausb. 71 mg (68%); Sdp. 140°C (Badtemperatur)/0.09 Torr. – IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3000, 2940, 2830, 1730, 1665, 1600, 1460, 1420, 1335, 1270, 1200, 1155, 1100, 1050, 1023, 1002  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.29$  (s; 3 H, Aryl- $\text{CH}_3$ ), 3.59, 3.73, 3.77, 3.78, 3.88 (5 s; je 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.64, 6.88 (2 mc; je 2 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$  (374.4) Ber. C 64.16 H 5.92 Gef. C 63.85 H 5.88

*1,4,5,7-Tetrahydroxy-2-methylantrachinon (Catenarin) (6a)*: Eine Lösung von 70 mg (0.19 mmol) des aus **3b** und **1b** erhaltenen rohen Addukts in 15 ml konz. Schwefelsäure wird 5 h bei

Raumtemp. gerührt und anschließend in Eis/Wasser gegossen. Siebenmalige Extraktion mit insgesamt 300 ml Chloroform, Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefern einen roten Feststoff, der in einer Mischung aus 10 ml Eisessig und 15 ml 48proz. HBr 32 h gekocht wird. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch auf 500 ml Eis/Wasser gegossen und mit insgesamt 500 ml Ethylacetat mehrmals extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen, Trocknen mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 55 mg rohes **6a** (Schmp. 242–244 °C). Durch einmalige Umkristallisation aus Ethanol werden 29 mg (53%) **6a** vom Schmp. 246–247 °C (Lit.<sup>8</sup>) 246 °C erhalten. Natürliches **6a**<sup>15</sup>): Schmp. 246–248 °C; Misch.-Schmp. 246–248 °C. – UV- und IR-Spektren stimmen mit denen des Naturprodukts<sup>8,15</sup>) überein. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton, 85:15): δ = 2.33 (s; 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 6.65 (d, *J* = 2 Hz; 1H, 6-H), 7.08 (s; 1H, 3-H), 7.30 (d, *J* = 2 Hz; 1H, 8-H), 12.26, 12.28, 13.30, (3 s; je 1H, OH cheliert).

*1,4,5-Trihydroxy-7-methoxy-2-methylantrachinon (Erythroglauzin) (6b)*: Eine Lösung von 108 mg (0.30 mmol) des aus **3b** und **1b** gebildeten rohen Addukts in 15 ml konz. Schwefelsäure wird 5 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt die Lösung in Eis/Wasser, extrahiert mehrmals mit insgesamt 300 ml Chloroform, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der zurückbleibende rote Feststoff wird in 20 ml Methylenchlorid gelöst, mit 1.00 g (7.50 mmol) AlCl<sub>3</sub> versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 200 ml 10proz. Salzsäure gegossen. Man erhitzt etwa 1 h auf dem Wasserbad und dampft dann i. Vak. bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit Seesand verrieben und kontinuierlich mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels verbleiben 65 mg Rohprodukt (Schmp. 197–200 °C), dessen Umkristallisation aus Eisessig 52 mg (58%) **6b** vom Schmp. 205–206 °C (Lit.<sup>8</sup>) 205–206 °C liefert. – IR (KBr; übereinstimmend mit dem des Naturprodukts<sup>15</sup>): 1595, 1435, 1390, 1305, 1260, 1230, 1205, 1180, 1155, 1130, 1090, 1038, 1020, 993, 945, 918, 905, 870, 815, 785, 758, 640, 615 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.33 (s; 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 3.93 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.67 (d, *J* = 2 Hz; 1H, 6-H), 7.06 (s; 1H, 3-H), 7.35 (d, *J* = 2 Hz; 1H, 8-H), 12.29, 12.37, 13.30 (3 s; je 1H, OH). – Das UV-Spektrum stimmt mit dem in Lit.<sup>8</sup>) beschriebenen überein.

*Umsetzung des Grignardreagenzes 2b mit 1b*: Eine nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Grignardreagenzien **2b** und **3b** mit **1a** hergestellte Lösung von 5 mmol **2b** in 18 ml THF und 2.5 ml TMEDA wird innerhalb von 1 min zu einer bei –78 °C gerührten Lösung von 1.04 (5.00 mmol) **1b** in 40 ml THF getropft. Man läßt ca. 12 h bei –78 °C rühren und arbeitet dann wie in der obigen allgemeinen Arbeitsvorschrift beschrieben auf. Es werden 1.12 (62%) Rohprodukt erhalten, das ohne Reinigung in die beiden folgenden Umsetzungen eingesetzt wird.

*1,4,6,8-Tetrahydroxy-2-methylantrachinon (7a)*: Eine Lösung von 100 mg (0.277 mmol) des aus **2b** und **1b** erhaltenen Addukts in 25 ml konz. Schwefelsäure wird 18 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Das nach der üblichen Aufarbeitung mit Chloroform erhaltene Rohprodukt wird 40 h in einer Mischung aus 15 ml Eisessig und 30 ml 48proz. HBr gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser gegossen und mit insgesamt 300 ml Ethylacetat siebenmal extrahiert. Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefern 80 mg eines Rohprodukts, dessen Umkristallisation aus Ethanol zu 39 mg (49%) **7a** vom Schmp. 272–273 °C (Lit.<sup>16</sup>) 273–274 °C führt. – Das IR-Spektrum stimmt mit dem in Lit.<sup>16</sup>) angegebenen überein. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton, 85:15): δ = 2.35 (s; 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>), 6.70 (d, *J* = 2 Hz; 1H, 7-H), 7.13 (s; 1H, 3-H), 7.36 (d, *J* = 2 Hz; 1H, 5-H), 12.36, 12.80, 13.00 (3 s; je 1H, OH cheliert).

*1,4,8-Trihydroxy-6-methoxy-2-methylantrachinon (7b)*: Wie bei der Synthese von **7a** beschrieben, werden 100 mg (0.277 mmol) des aus **2b** und **1b** hergestellten Addukts mit konz. Schwefelsäure behandelt. Das dabei erhaltene Rohprodukt wird in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit 3.00 g (22.4 mmol)  $\text{AlCl}_3$  2 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser, gibt 30 ml konz. Salzsäure zu und erhitzt im offenen Becherglas 1.5 h zum Sieden. Nach Abkühlen auf Raumtemp. extrahiert man mehrmals mit insgesamt 300 ml Chloroform, wäscht die vereinigten organischen Phasen einmal mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Umkristallisation des nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibenden Rückstands aus Eisessig liefert 56 mg (67%) **7b** vom Schmp. 253 – 254 °C (256 – 257 °C nach Sublimation im Hochvakuum). – IR (KBr): 1595, 1483, 1450, 1430, 1392, 1345, 1310, 1280, 1250, 1220, 1192, 1168, 1145, 1060, 1030, 988, 970, 900, 870, 820, 795, 760, 742, 685, 658, 620  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.33 (s; 3 H, Aryl- $\text{CH}_3$ ), 3.93 (s; 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.70 (d,  $J$  = 2 Hz; 1 H, 7-H), 7.10 (s; 1 H, 3-H), 7.38 (d,  $J$  = 2 Hz; 1 H, 5-H), 12.39, 12.73, 12.97 (3 s; je 1 H, OH). – MS (70 eV):  $m/e$  = 300 (100%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03 Gef. C 64.28 H 4.15

- 1) Kurzmitteilungen: *M. Braun*, *Angew. Chem.* **90**, 1000 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 945 (1978); *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2885.
- 2) *D. W. Henry* in *Cancer Chemotherapy*, ACS Symp. Ser. **30**, 15 (1976), und dort zitierte Lit.
- 3) *T. R. Kelly*, *Ann. Rep. Med. Chem.* **1979**, 288.
- 4) <sup>4a</sup>) Übersicht: *O. Bayer* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. VII/3c, S. 31 ff., Thieme, Stuttgart 1979. – <sup>4b</sup>) *S. Neelakantan, T. R. Rajagopalan* und *T. R. Seshadri*, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **49**, 234 (1959) [*Chem. Abstr.* **54**, 1465 f (1960)]. – <sup>4c</sup>) *A. S. Kende, J. L. Belleire, J. L. Herrmann, R. F. Romanet, E. L. Hume, R. H. Schlessinger, J. Fayos* und *J. C. Clardy*, *Synth. Commun.* **3**, 387 (1973). – <sup>4d</sup>) *K. S. Kim, M. W. Spatz* und *F. Johnson*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 331. – <sup>4e</sup>) *K. Chandrasenan, S. Neelakantan* und *T. R. Seshadri*, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **51**, 296 (1960) [*Chem. Abstr.* **55**, 8363 g (1961)].
- 5) *H. H. Inhoffen, H. Muxfeldt, H. Schaefer* und *H. Krämer*, *Croat. Chem. Acta* **29**, 329 (1957); *M. E. Jung* und *J. A. Lowe*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 95; *T. R. Kelly* und *M. Montury*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4309; *J. R. Wiseman, J. J. Pendery, C. A. Otto* und *K. G. Chiong*, *J. Org. Chem.* **45**, 516 (1980); *K. Krohn*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 3557; *T. R. Kelly, J. Vaya* und *L. Ananthasubramanian*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5983 (1980).
- 6) *K. Marschalk, F. Koenig* und *N. Ourousoff*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1936**, 1545; *L. M. Harwood, L. C. Hodgkinson* und *J. K. Sutherland*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 712; *K. Krohn*, *Angew. Chem.* **91**, 658 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 621 (1979); *K. Tolkiehn* und *K. Krohn*, *Chem. Ber.* **113**, 1575 (1980); *F. Suzuki, S. Trenbeath, R. D. Gleim* und *C. J. Sih*, *J. Org. Chem.* **43**, 4159 (1978).
- 7) *A. S. Kende, J. Rizzi* und *J. Riemer*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1201; *K. A. Parker* und *J. L. Kallmerten*, ebenda **1979**, 1197; *P. W. Reynolds, M. J. Manning* und *J. S. Swenton*, ebenda **1977**, 2383; *J. S. Swenton, D. K. Jackson, M. J. Manning* und *P. W. Reynolds*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6182 (1978); *J. S. Swenton* und *P. W. Reynolds*, ebenda **100**, 6188 (1978); *I. Forbes, R. A. Pratt* und *R. A. Raphael*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3965; *J. E. Baldwin* und *K. W. Bair*, ebenda **1978**, 2559; *W. Fuhrer* und *H. W. Gschwend*, *J. Org. Chem.* **44**, 1133 (1979); *S. O. de Silva* und *V. Snieckus*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 5103; zur Anwendung dieser Methode zur Synthese von Catenarin und Erythroglauclin: *S. O. de Silva, M. Watanabe* und *V. Snieckus*, *J. Org. Chem.* **44**, 4802 (1979); *P. G. Sammes* und *D. J. Dodsworth*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 33; *F. M. Hauser* und *R. P. Rhee*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1628 (1979); *B. J. Whitlock* und *H. W. Whitlock*, *J. Org. Chem.* **45**, 12 (1980); *R. A. Russell* und *R. N. Warrenner*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 108.
- 8) Physikalische und spektroskopische Daten von **4a**, **5a**, **6a** und **6b**: *R. H. Thomson*, *Naturally Occurring Quinones*, 2. Aufl., Academic Press, London und New York 1971.

- <sup>9)</sup> Isolierung und Strukturaufklärung: <sup>9a)</sup> von **4a**: *E. J. C. Brew* und *R. H. Thomson*, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2007. – <sup>9b)</sup> Von **5a**: *B. H. Howard* und *H. Raistrick*, *Biochem. J.* **44**, 227 (1949); vgl. auch Lit. <sup>8)</sup>, S. 447 f. – <sup>9c)</sup> Von **6a**: *H. Raistrick*, *R. Robinson* und *A. R. Todd*, *Biochem. J.* **28**, 559 (1934); *S. Shibata* und *S. Natori*, *Pharm. Bull.* **1**, 160 (1953); *S. Shibata*, *M. Takido* und *T. Nakajima*, ebenda **3**, 286 (1955); *S. Gatenbeck*, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1985 (1958). – <sup>9d)</sup> Von **6b**: *B. S. Gould* und *H. Raistrick*, *Biochem. J.* **28**, 1640, (1934); *L. J. Carbone* und *G. T. Johnson*, *Mycologia* **56**, 185 (1964); *W. Steglich* und *W. Reiningger*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **24**, 1196 (1969).
- <sup>10)</sup> Vgl.: *M. S. Newman* und *P. G. Scheurer*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5004 (1956); *M. S. Newman* und *C. W. Muth*, ebenda **72**, 5191 (1950); *Z. Horii*, *H. Hakusui*, *T. Momose* und *E. Yoshino*, *Chem. Pharm. Bull.* **16**, 1251 (1968); *C. E. Morreal* und *V. Alks*, *J. Chem. Eng. Data* **22**, 118 (1977). – Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Phenyllithium: *W. E. Parham* und *R. M. Piccirilli*, *J. Org. Chem.* **41**, 1268 (1976).
- <sup>11)</sup> *A. Lüttringhaus* und *H. Gralheer*, *Liebigs Ann. Chem.* **550**, 67 (1942).
- <sup>12)</sup> Versuche, die zu einer Erklärung dieser überraschenden Regioselektivität führen sollen, sind im Gang.
- <sup>13)</sup> *M. S. Newman* und *B. T. Lord*, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 731 (1944); *M. S. Newman* und *C. D. McCleary*, ebenda **63**, 1537 (1941).
- <sup>14)</sup> *H. Raistrick*, *R. Robinson* und *D. E. White*, *Biochem. J.* **30**, 1303 (1936).
- <sup>15)</sup> Eine Probe natürlichen Catenarins sowie das IR-Spektrum des Erythroglaucins wurden freundlicherweise von Prof. Dr. *W. Steglich* zur Verfügung gestellt.
- <sup>16)</sup> *J. Banville*, *J.-L. Grandmaison*, *G. Lang* und *P. Brassard*, *Can. J. Chem.* **52**, 80 (1974).
- <sup>17)</sup> Einem aus *Cassia occidentalis* Linn isolierten Anthrachinon ist von *J. Lal* und *P. C. Gupta* „versuchsweise“ die Struktur **7b** zugeordnet worden. Ob diese Vermutung zutrifft, kann wegen fehlender spektroskopischer Daten nicht überprüft werden: *Experientia* **30**, 850 (1974).
- <sup>18)</sup> *H. Brockmann*, *F. Kluge* und *H. Muxfeldt*, *Chem. Ber.* **90**, 2302 (1957).

[34/81]