

FLECHTENINHALTSSTOFFE XXXII (1)

THIOPHANSÄURE, EIN NEUES CHLORHALTIGES XANTHON AUS
LECANORA RUPICOLA (L.) ZÄHLBR.

Siegfried Huneck

Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität
Dresden in Tharandt

(Received 16 May 1966)

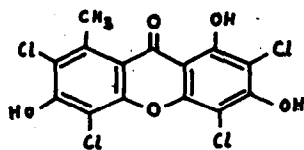
HESSE (2) fand in Lecanora rupicola (L.) ZÄHLBR.
(= Lecanora sordida TH.FR.) neben Lecasterid, Lecasterin-
säure, Roccellsäure und Atranorin ein gelbes Produkt vom
Schmp. 242°, das er Thiophansäure (I) nannte. Aus der
gleichen Flechte aus Irland isolierten Kennedy et al. (3)
Roccellsäure, Atranorin, Chloratranorin und I, für das sie
die Bruttozusammensetzung $C_{24}H_{20}Cl_2O_9$ aufstellten; Aus-
sagen über die Struktur von I wurden nicht gemacht.

Erneute Aufarbeitung einer Flechtenprobe aus dem Erz-
gebirge lieferte in 0.46 % Ausbeute Thiophansäure, die aus
Benzol in gelben Prismen vom Schmp. 243° resultiert und
folgende Farbreaktionen gibt: Eisentrichlorid (Äthanol):
grün-schwarz, konz. Schwefelsäure: gelb, Natriumhydrogen-
carbonat: gelb löslich, auf Zusatz von Natriumhypochlorit
orange-gelb. Das Massenspektrum von I zeigt als höchste
Massen fünf Linien bei m/e 394, 396, 398, 400 und 402,

deren Intensitäten im Verhältnis 81:108:54:12:1 stehen und einem Gehalt von 4 Chloratomen entsprechen. Daraus und aus der Elementaranalyse folgt für I die Summenformel $C_{14}H_6Cl_4O_5$ (396.0). Das NMR-Spektrum von I in Hexadeuterodimethylsulfoxid gibt im Bereich von 2 bis 10 τ ein einziges Signal bei 7.22 τ , das einer aromatisch gebundenen Methylgruppe zuzuordnen ist. Das UV-Spektrum von I mit λ_{max} 248 nm ($\epsilon = 8200$), 272 nm ($\epsilon = 5300$) und 364 nm ($\epsilon = 6200$) ist charakteristisch für ein 1.3.6-Trihydroxyxanthon. Das Vorliegen von drei Hydroxylgruppen wird durch die Methylierung mit Diazomethan zum Thiophansäuretrimethyläther, $C_{17}H_{12}Cl_4O_5$ (438.0), cremefarbene Nadeln vom Schmp. 215 - 216° und die Acetylierung mit Acetanhydrid/konz. Schwefelsäure zur Triacetylthiophansäure, $C_{20}H_{12}Cl_4O_8$ (512.0), cremefarbene Nadeln vom Schmp. 261 - 262°, bestätigt. Das IR-Spektrum von I (in KBr) zeigt eine freie Hydroxylbande bei 3585/cm, eine Wasserstoffbrücken-Hydroxylbande bei 3440/cm und zwei Carbonylbanden bei 1635/cm bzw. 1568/cm. Das Auftreten von jeweils zwei Banden im Hydroxyl- bzw. Carbonylbereich ist charakteristisch für 1-Hydroxyxanthone, sodaß sich zusammenfassend und unter Heranziehung biogenetischer Überlegungen für Thiophansäure die Struktur I ergibt.

Versuche zur Synthese von I sind im Gange.

Lecanora rupicola (L.) ZAHLER. enthält neben I noch Atranorin, Chloratranorin, Roccellsäure, ein Neutralprodukt



I

vom Schmp. 147 - 148^o und eine weitere chlorhaltige Verbindung vom Schmp. 265 - 266^o, die möglicherweise mit der Thiophaninsäure (II) von Hesse (2) identisch ist. Das UV-Spektrum von II, dessen Konstitutionsaufklärung in Arbeit ist, macht ebenfalls eine Xanthonstruktur wahrscheinlich.

Herrn PD Dr. G. Snatzke, Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, danke ich sehr für die Aufnahme des Massen-, NMR - und IR-Spektrums.

LITERATUR

- (1) 31. Mitteilung: S. Huneck, C. Djerassi, D. Becher und R. Tümler, in Vorbereitung.
- (2) O. Hesse, J. prakt. Chem. 58, 465 (1898).
- (3) G. Kennedy, J. Breen, J. Keane und T. J. Nolan, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N.S.] 21, 557 (1937).