

XANTHORIN, EIN ANTHRACHINONPIGMENT AUS XANTHORIA ELEGANS (LINK) TH.FR.

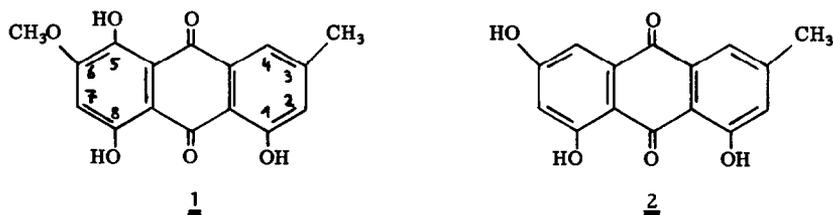
Wolfgang Steglich, Walter Lösel und Wolfgang Reininger

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 11 August 1967)

Aus 2.6 kg sonnengetrockneter *Xanthoria elegans* (Link) Th.Fr. (= *Caloplaca elegans* Th.Fr.) <sup>1)</sup> konnten wir neben 27 g Physcion <sup>2)</sup> 0.26 g eines roten Farbstoffs vom Schmp. 253<sup>0</sup> (aus Toluol) isolieren, der Xanthorin genannt werden soll. Xanthorin läßt sich an einer Kieselgelsäule leicht vom Physcion abtrennen, wenn man zunächst mit Benzol das Physcion und anschließend mit Benzol/Essigester bei zunehmender Essigesterkonzentration Xanthorin und einige weitere Nebenpigmente eluiert.

Xanthorin besitzt nach Analyse und Massenspektrum die Summenformel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> und zeigt ein UV-Spektrum (in Äthanol/Dioxan 10 : 1), dessen Maxima bei 234 (ε = 32000), 256 (36000), 302 (6200), 457 (11500), 487 (14300), 507 (10200) und 520 nm (10200) fast völlig mit denen des Dermocybins und seines Monomethyläthers <sup>3)</sup> übereinstimmen. Es enthält demnach einen Anthrachinonchromophor mit drei α-ständigen Hydroxylgruppen. Die Struktur 1 des Xanthorins ergibt sich unmittelbar aus dem Vergleich seines PMR-Spektrums mit dem des Emodins (2). Zur besseren Löslichkeit wurden dabei die Tris-trimethylsilyläther verwendet <sup>4)</sup>.



PMR-Spektren der Tris-trimethylsilyläther von 1 und 2 (in CCl<sub>4</sub>) <sup>5)</sup>

| Protonen | C-CH <sub>3</sub> | O-CH <sub>3</sub> | (2)-H   | (4)-H   | (5)-H       | (7)-H       |
|----------|-------------------|-------------------|---------|---------|-------------|-------------|
| <u>1</u> | 2.35 (s)          | 3.81 (s)          | 6.81 a) | 7.54 a) | -           | 6.48 (s)    |
| <u>2</u> | 2.38 (s)          | -                 | 6.82 a) | 7.55 a) | 7.21 (d) b) | 6.48 (d) b) |

a) breites Singulett; b) J = 2.5 Hz

Die Signale für die C-Methylgruppe und die Protonen an C-2 und C-4 stimmen in Lage und Form in beiden Spektren überein. Aus dem Fehlen eines Signals bei  $\delta = 7.20$  und dem Auftreten des C-7-Protons als Singulett folgt, daß die 5-Stellung des Xanthorins eine Sauerstofffunktion tragen muß. Wegen der Unlöslichkeit von Xanthorin in Sodalösung kann sich die Methoxygruppe nur an C-6 befinden.

Eine Verbindung mit der Struktur 1 wurde bereits 1955 von japanischen Autoren <sup>6)</sup> über Monobrom-emodin-trimethyläther synthetisiert. Da der angegebene Schmp. um etwa 8°C tiefer liegt als der des Xanthorins, stellten wir 1 durch eine unabhängige Synthese dar. Dazu wurden 0.5 g Emodin mit konz. Kalilauge (25 g KOH, 10 ml Wasser) unter Rühren solange auf 150-160°C erhitzt, bis sich dünnschichtchromatographisch kein Emodin mehr nachweisen ließ (ca. 5 Min.). Als Hauptprodukt entstand 1.5.6.8-Tetrahydroxy-3-methylanthrachinon (Schmp. > 300°C, undeutlich, nach Sublimieren) <sup>7)</sup>, das bei der Methylierung mit Dimethylsulfat/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in wasserfreiem Aceton 1 lieferte, in jeder Beziehung identisch mit natürlichem Xanthorin.

Mit Xanthorin wurde nach dem Erythroglaucin <sup>8)</sup>, Teloschistin (Fallacin) <sup>9)</sup> und Dermoglaucin <sup>10)</sup> ein viertes Monohydroxyderivat des Physcions in der Natur gefunden. Es ist das erste aus Flechten isolierte Polyhydroxyanthrachinon mit 1.4-ständigen OH-Gruppen <sup>10)</sup>.

#### ANHANG:

##### R<sub>F</sub>-Werte auf Kieselgel-Dünnschichtplatten <sup>11)</sup>

Xanthorin: 0.54 (a), 0.35 (b) (hellrot); Physcion: 0.58 (a), 0.50 (b) (gelb);  
1.5.6.8-Tetrahydroxy-2-methyl-anthrachinon: 0.12 (a) (violett).

Laufmittel: (a) Benzol/Ameisensäureäthylester/Ameisensäure (74:25:1),  
(b) Benzol/Eisessig (40:3).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe und ein Stipendium, Herrn Dr. Axel Prox für wertvolle Hinweise bei der Beschaffung der Flechten.

Literatur

- 1) Im Juni in der Nähe von Zermatt (Schweiz) gesammelt.
- 2) S. Neelakantan und T.R. Seshadri, J. sci. industr. Res. 11B, 126 (1952).
- 3) J.H. Birkinshaw und R. Gourlay, Biochem. J. 80, 387 (1961).
- 4) A.C. Weiss, Jr., R.E. Lundin und D.I. Stern, Tetrahedron Letters (London) 1964, 513.
- 5) Die Spektren wurden mit einem Varian A-60-Gerät aufgenommen. In der Tabelle sind die chem. Verschiebungen  $\delta$  in ppm gegen Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$ ) aufgenommen.
- 6) O. Tanaka und C. Kaneko, Pharm. Bull. Japan 3, 284 (1955).
- 7) B. Franck und I. Zimmer, Chem. Ber. 98, 1514 (1965) erhielten die Verbindung beim Abbau des Clavorubins.
- 8) W.K. Anslow und H. Raistrick, Biochem. J. 34, 1124 (1940).
- 9) S. Neelakantan, S. Rangaswami, T.R. Seshadri und S.S. Subramanian, Proc. Indian Acad. Sci. 33A, 142 (1951).
- 10) W. Steglich und V. Austel, Tetrahedron Letters (London) 1966, 3077.
- 11) S. Shibata, in Beiträge zur Biochemie u. Physiologie von Naturstoffen, Festschrift K. Mothes, VEB G. Fischer, Jena 1965, S. 451.
- 12) Fertigplatten F<sub>254</sub> von Merck, Darmstadt.