

Neue Anthrachinonfarbstoffe aus *Solorina crocea*

Novel Anthraquinone Pigments from *Solorina crocea*

W. Steglich und K.-F. Jedtke

Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität Bonn

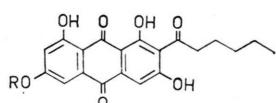
(Z. Naturforsch. 31 c, 197–198 [1976]; eingegangen am 26. November 1975)

Solorina crocea, Lichen Pigments, Anthraquinone Derivatives

Besides the known pigments solorinic acid (**1**) and nor-solorinic acid (**2**) the lichen *Solorina crocea* contains 4,4'-disolorinic acid (**3**), averantin 6-methyl ether (**4**), and averantin (**5**).

Bei der Aufarbeitung von 105 g getrockneten Thalli der Laubflechte *Solorina crocea* (L.) Ach.¹ stellten wir fest, daß neben 0,56 g Solorinsäure (**1**)^{2,3} geringe Mengen von Nebenfarbstoffen vorhanden sind. Einer davon, 5 mg, erwies sich als identisch mit der bereits früher von Thomson und Mitarb.³ aus der Flechte isolierten Norsolorinsäure (**2**), drei weitere waren neu.

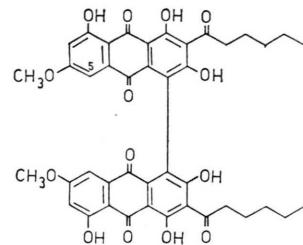
Extrahiert man die Flechte im Soxhlet mit Petroläther (60–80 °C), so geht neben **1** bevorzugt ein roter Farbstoff in Lösung. Seine Anreicherung gelingt auf einer Kieselgelsäule, von der mit Petroläther-Toluol zunächst eine Mischfraktion und mit Toluol-Chloroform reine Solorinsäure eluiert wird. Die Mischfraktion wird auf Kieselgel-Dickschichtplatten mit Benzol aufgetrennt. Das knapp über der orangegelben Zone von **1** laufende rote Band ergibt 2 mg vom Schmelzpunkt >300 °C; $\lambda_{\text{max}} = 468, 270, 263, 243 \text{ nm}$ in CHCl_3 ; MS: m/e 766 (M^+); ${}^1\text{H-NMR}$: δ 0,82 (t, $J = 7 \text{ Hz}$) [3]; 1,2 (m) [4]; 1,6 (m) [2]; 3,26 (t, $J = 7 \text{ Hz}$) [2]; 3,80 (s) [3]; 6,62 (7-H, d, $J = 2 \text{ Hz}$) [1]; 7,04 (5-H, d, $J = 2 \text{ Hz}$) [1] in CDCl_3 . Danach ist der rote Farbstoff 4,4'-Disolorinsäure (**3**).



1, R=CH₃
2, R=H

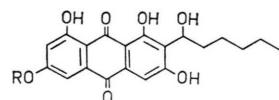
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Steglich, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn.

3



Durch die Anisotropie der beiden verdrillten Anthrachinonsysteme ist das Signal des 5-H ($\delta = 7,04$) gegenüber dem der Solorinsäure ($\delta = 7,73$) diamagnetisch verschoben.

Führt man die Extraktion der Flechte zur Entfernung des Chlorophylls mit Äther und anschließend mit Aceton fort, so läßt sich aus dem Acetonextrakt ein gelber Nebenfarbstoff gewinnen. Die Chromatographie an Kieselgel liefert mit Chloroform **1** und mit Chloroform/Essigester (1:1 Vol.) ein Gemisch des Nebenfarbstoffs mit **2**, das auf Kieselgel-Dickschichten mit Benzol/Ameisensäure-äthylester/Ameisensäure (80:20:1) auftrennbar ist. Ausbeute 5 mg, Schmelzpunkt 213 °C; $[\alpha]_{578}^{23} = -176,5^\circ$ ($c = 1$, in Äthanol); $\lambda_{\text{max}} = 445, 318, 292,5, 250$ (sh), 223 in Methanol; MS: m/e 368 ($\text{M}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$), 339, 325, 311, 300, 286; ${}^1\text{H-NMR}$: δ 0,86 (t, $J = 7 \text{ Hz}$) [3]; 1,4 (m) [4]; 1,84 (m) [2]; 2,50 (m) [2]; 3,98 (s) [3]; 5,46 (dd) [1]; 7,14 (4-H, s) [1]; 6,73 (7-H, d, $J = 2 \text{ Hz}$) [1]; 7,26 (5-H, d, $J = 2 \text{ Hz}$) [1] in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Die spektroskopischen Daten sind vereinbar mit der Konstitution eines Averantin-6-methyläthers (**4**). Sie wird durch die Identität der NMR- und MS-Spek-



4, R=CH₃
5, R=H

tren mit denen der racemischen Verbindung bewiesen, die durch Reduktion von **1** mit NaBH_4 in Methanol (1 h, 20 °C) in 78% Ausbeute zugänglich ist und einen Schmelzpunkt von 211–213 °C zeigt.

Eluiert man die Kieselgelsäule nach Abtrennung von **1** und **4** mit Essigester/Aceton (4:1) und anschließend mit Aceton/Methanol (4:1), so werden nacheinander **2** und ein weiterer Nebenfarbstoff abgelöst, dessen Farbe beim Trocknen auf Kieselgel charakteristisch von Gelb nach Bräunlichgelb umschlägt. Die Verbindung konnte nicht völlig rein erhalten werden. Ausbeute 3 mg; $[\alpha]_{578}^{23} =$



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 digitized 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.

$-177,5^\circ$ ($c=1$, in Äthanol); MS: m/e 354 ($M^+ \cdot H_2O$), 325, 311, 300, 289, 274. Da der Farbstoff nach R_F -Wert und Massenspektrum mit einem aus Norsolorinsäure durch NaBH_4 -Reduktion erhaltenen racemischen Vergleichspräparat übereinstimmte, handelt es sich wahrscheinlich um Averantin (5), Lit. ^{4,5} $[\alpha]_{D}^{25} = -178^\circ$ ($c=0,4$, in Äthanol).

Die Tab. I gibt einen Überblick über die dünn-schichtchromatographischen Eigenschaften der isolierten Farbstoffe. Der von Shibata und Mitarb.⁶ aus *S. crocea* isolierte Averythrin-6-methyläther war in unserem Flechtenmaterial nicht nachzuweisen.

Wir danken Herrn Dr. G. Höfle, Berlin, für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Varian XL-100.

Tab. I. R_f -Werte und Farbe der Anthrachinonfarbstoffe aus *S. crocea* auf DC-Alufolien, Kieselgel 60, Fa. Merck, Darmstadt; Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-äthylester/Ameisensäure (80:20:1).

Farbstoff	R_F	Farbe	$+ \text{NH}_3$	$+ \text{konz. H}_2\text{SO}_4$
4,4'-Disolorinsäure (3)	0,95	rot	violett	graublau
Solorinsäure (1)	0,94	orange-gelb	purpurrot	tiefrot
Averantin-6-methyläther (4)	0,74	hellgelb	weinrot	rotviolett
Norsolorinsäure (2)	0,62	orange	violett	violett
Averantin (5)	0,25	gelb	violett	violett

¹ Gesammelt im August 1974 oberhalb der Franz-Senn Hütte, Stubaier Alpen, Österreich.

² G. Koller u. H. Russ, Monatsh. Chem. **70**, 54 [1937].

³ H. A. Anderson, R. H. Thomson u. J. W. Wells, J. Chem. Soc., C **1966**, 1727.

⁴ J. H. Birkinshaw, J. C. Roberts u. P. Roffey, J. Chem. Soc., C **1966**, 855.

⁵ J. H. Birkinshaw u. I. M. M. Hammady, Biochem. J. **65**, 162 [1957].

⁶ Y. Ebizuka, U. Sankawa u. S. Shibata, Phytochemistry **9**, 2061 [1970].