

## SHORT COMMUNICATION

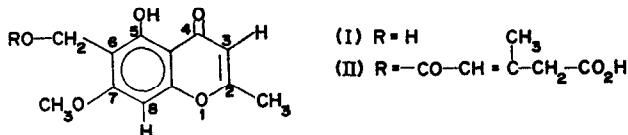
## 6-HYDROXYMETHYLEUGENITIN, EIN NEUES CHROMON AUS *ROCELLA FUCIFORMIS*\*

S. HUNECK

Institut für Biochemie der Pflanzen Halle/Saale des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, DDR-401 Halle/Saale, Weinberg

(Eingegangen 23 November 1971)

Aus *Roccella fuciformis* (L.) DC. (*Roccellaceae*) wurden bisher folgende Inhaltsstoffe isoliert: Picroroccellin, Erythrin, Roccellsäure, Arabit, meso-Erythrit, Galactose, D-Mannit, Tagatose, Di- und Trisaccharide, Cholinsulfatester,<sup>1</sup> Orsellinsäureäthylester, Portentol, Acetylportentol, Tetrahydroxyfettsäuren,  $\beta$ -Carotin sowie die beiden Chromone Leprarsäure und 5-Hydroxy-7-methoxy-2-methyl-6-hydroxymethylchromon.<sup>2</sup> Erneute Aufarbeitung einer Probe aus Korsika (vgl. experimentellen Teil) lieferte neben Roccellsäure, Lecanorsäure, meso-Erythrit, D-Mannit und Leprarsäure ein Produkt (I), das nach Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol in sehr schwach gelblichen Kristallen vom Schmp. 198–199° und einer violettroten Eisentrichloridreaktion resultiert. Die Maxima im UV-Spektrum von I (in MeOH, log  $\epsilon$  in Klammern) bei 214 (4,21), 234 (4,24), 253 (4,24), 260 (4,24) und 295 nm (3,89) werden auf Zusatz von wasserfreiem Aluminiumchlorid nach höheren Werten verschoben: 216 (4,40), 236 (4,23), 256, Schulter (4,27), 270 (4,35) und 312 nm (4,04), typisch für Chromone mit einer freien Hydroxylgruppe am C-Atom 5. Das 100 MHz NMR-Spektrum von I (in DMSO-*d*<sub>6</sub>, alle Angaben in ppm der  $\delta$ -Skala) zeigt Signale bei (a) 2,61 (s, 3 H), (b) 4,11 (s, 3 H), 4,70 (breites s, 2 H), (d) 6, 47 (s, 1 H) und (e) 6,88 (s, 1 H), die durch Vergleich mit der Lage der Signale von Leprarsäure (II) wie folgt zugeordnet werden können: (a) 2-CH<sub>3</sub>, (b) 7-OCH<sub>3</sub>, (c) 6-CH<sub>2</sub>OH, (d) 3-H und (e) 8-H. Damit ergibt sich für I die Struktur eines 5-Hydroxy-7-methoxy-2-methyl-6-hydroxymethylchromons (=6-Hydroxymethyleugenitin). Das Elektronenstoßmassenspektrum von I liefert den geforderten Molmassenpeak bei *m/e* 236 (Hauptpeak, 100 %), sowie Fragmentpeaks bei *m/e* 235 (45 %, M-H), *m/e* 221 (30 %, M-CH<sub>3</sub>), *m/e* 219 (48 %, M-OH), *m/e* 207 (58 %, M-CO-H) und *m/e* 190 (34 %, M-CO-H<sub>2</sub>O). I ließ sich auch in *Roccella fuciformis* (L.) DC. von der französischen Atlantikküste nachweisen.



\* Mitteilung XC. über "Flechteninhaltsstoffe". LXXXIX. S. HUNECK, *Phytochem.* **11**, 1493 (1972).

<sup>1</sup> C. F. CULBERSON, *Chemical and Botanical Guide to Lichen Products*, S. 506, The University of North Carolina Press, Chapel Hill (1969).

<sup>2</sup> C. F. CULBERSON, Supplement to Chemical and botanical guide to lichen products, *The Bryologist* 73, 177 (1970).

## EXPERIMENTELLES

500 g *Roccella fuciformis* (L.) DC. (1970 in Korsika gesammelt) werden nacheinander mit Hexan, Ät<sub>2</sub>O und Aceton extrahiert. Der Hexanextrakt wird eingedampft, der Rückstand in Ät<sub>2</sub>O aufgenommen und mit Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, um wenig Roccellsäure zu entfernen. Der nach dem Verdampfen des Äthers resultierende Rückstand gibt nach zweimaliger Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH 10 mg (0,002%) 5-Hydroxy-7-methoxy-2-methyl-6-hydroxymethylchromon (I) in schwach gelblichen sechseckigen Prismen vom Schmp. 198–199°. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (236). *m/e* = 236. IR (in KBr): 805, 820, 880, 965, 1020, 1100, 1135, 1208, 1282, 1302, 1355, 1410, 1455, 1500, 1585, 1635, 1665 und 3420 cm<sup>-1</sup>. Der Ät<sub>2</sub>O-Extrakt der Flechte wird eingedampft, der Rückstand mit CHCl<sub>3</sub> erwärmt, das Ungelöste (A) abgesaugt und das Filtrat mit NaHCO<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird angesäuert, ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und der Rückstand zusammen mit A aus MeOH-H<sub>2</sub>O umkristallisiert: 8,5 g (1,7%) Roccellsäure in Plättchen vom Schmp. 130°. Das Filtrat wird in der Wärme mit H<sub>2</sub>O bis zum Auftreten eines Niederschlaiges verdünnt, der Niederschlag nach Abkühlen abgesaugt, getrocknet, mit heißem Benzol zum Wegschaffen von wenig Roccellsäure gewaschen und aus MeOH-H<sub>2</sub>O umkristallisiert: 3,0 g (0,6%) Lecansäure in Nadeln vom Schmp. 178–180°. Der Acetonextrakt der Flechte wird nach Aufbewahren über Nacht vom ausgeschiedenen Material (B) abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand wiederholt aus MeOH umkristallisiert: 5,5 g (1,1%) Leprarsäure in Plättchen und Prismen vom Schmp. 156–158°. Der Rückstand B wird fraktioniert aus ÄtOH umkristallisiert und liefert als Hauptmenge 10,0 g (2%) meso-Erythrit in Prismen vom Schmp. 118–120° und 2,0 g (0,4%) D-Mannit in Nadelchen vom Schmp. 160–162°.

*Anerkennungen*—Herrn Dr. B. Feige, Köln, danke ich für die Überlassung des Flechtenmaterials, Herrn Professor Dr. W. Steglich, Berlin, für die Aufnahme des Massenspektrums und Herrn Dr. A. Zschunke, Halle, für die Aufnahme des NMR-Spektrums.

*Key Word Index*—*Roccella fuciformis*; Lichen; chromone; 6-hydroxymethyleugenitin.