

PHYTOCHEMICAL REPORTS

STRUKTUR DER GLOMELLSÄURE*

SIEGFRIED HUNECK

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

und

GERHARD FOLLMANN

Naturkundemuseum im Ottoneum, BRD-35 Kassel 1, Steinweg 2

(Eingegangen 31. März 1973. Angenommen 22. Mai 1973)

Key Word Index—*Parmelia glomellifera*; lichens; glomellic acid; depside.

Bei seinen klassischen Untersuchungen über Flechtenstoffe fand Zopf¹ in *Parmelia glomellifera* Nyl. (*Lecanorales*) von Granitblöcken bei Wilsede (Lüneburger Heide) neben Glomellifersäure und Sphaerophorin eine Säure vom Schmp. 123–124°, die er Glomellsäure nannte. Seitdem hat sich niemand mit dieser Verbindung beschäftigt. In Fortsetzung unserer Bemühungen zur Identifizierung der original Zopf'schen Flechtenstoffe² haben wir die Struktur der Glomellsäure aufgeklärt.

Die Zopf'sche Probe von Glomellsäure (I) schmilzt nach Kristallisation aus MeOH bei 135–138° und zeigt ein für Depside charakteristisches UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (log ε) 215 (4,58), 258 (4,19) und 308 nm (3,97). Kurze Methylierung von I mit Diazomethan bei 0° gibt Glomellsäuremethylester (II) von Schmp. 152–153°, der laut Elektronen-anlagerungsmassenspektrum (Molmassenpeak bei *m/e* 486) und Elementaranalyse die Summenformel $C_{26}H_{30}O_9$ (486) hat und ein NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$, TMS, ppm der δ-Skala) gibt, das der Struktur II entspricht: *t* 0,94 (6 H): $2 \times$ Me-, *m* (5 Signale) 1,57 und *m* (5 Signale) 1,62 (insgesamt 4 H): $2 \times$ Me–CH₂–, *t* 2,41 und *t* 2,45 (insgesamt 4 H): –CO–CH₂–CH₂–Me, *s* 3,85 (3 H): Me–O–, *s* 3,89 (3 H): Me–CO₂–, *s* 4,00 (2 H) und *s* 4,07 (2 H): $2 \times$ –CH₂–CO–, *d* 6,31 (1 H) und *d* 6,75 (1 H): C-3–H und C-5–H, *s* 6,46 (2 H): C-3'–H und C-5'–H sowie *s* 11,25 (1 H) und *s* 11,42 (1 H): $2 \times$ OH.

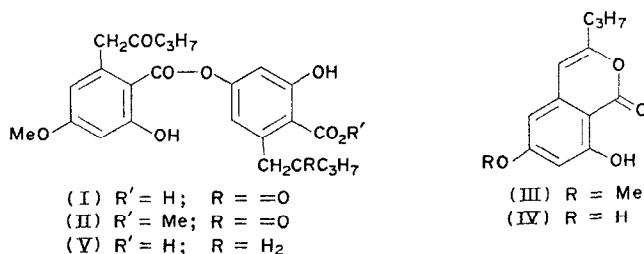
Der endgültige Strukturbeweis für II wird durch alkalische Hydrolyse geführt, wobei Glomellin (III) und *O*-Desmethylglomellin (IV) entstehen.

Für die Biogenese der Glomellsäure können zwei Wege in Betracht gezogen werden: sie wird entweder durch Oxydation der Seitenkette des A-Teiles von der gleichfalls in *P. glomellifera* vorkommenden Glomellifersäure (V) gebildet oder durch Veresterung der beiden bereits in der Seitenkette oxydierten Komponenten.

* Mitt. XCIX "Flechteninhaltsstoffe". Mitt. XCVIII: HUNECK, S., SCHREIBER, K. und STEGLICH, W. (1973) *Tetrahedron* im Druck.

¹ ZOPF, W. (1902) *Ann. Chem.* **321**, 37.

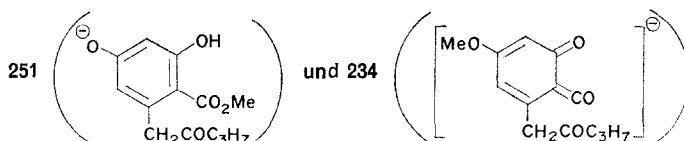
² HUNECK, S., FOLLMANN, G. und REDON, J. (1973) *Willdenowia* im Druck.



EXPERIMENTELLES

Glomellsäure (I). Die Zopf'sche Probe (Nr. 697) schmilzt nach Kristallisation aus MeOH bei 135–138°, gibt mit FeCl_3 eine violette Färbung und hat den R_f -Wert 0,56 (Kodak Chromagramfolie 6061, Pastuska-Gemisch, diazotiertes Benzidin plus KOH → rot). $C_{25}\text{H}_{28}\text{O}_9$ (472,5), Ber.: C, 63,55; H, 5,97. Gef.: C, 63,50; H, 5,95. IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 720, 770, 812, 860, 900, 923, 995, 1050, 1063, 1080, 1140, 1160, 1180, 1210, 1220, 1262, 1360, 1380, 1422, 1450, 1510, 1568, 1610, 1668 (CO), 2970, 3200 (OH) und 3420 cm^{-1} (OH).

Glomellsäuremethylester (II). Aus I in Äther mit CH_2N_2 bei 0° in 1 Min; aus MeOH Nadeln vom Schmp. 152–153°. $C_{26}\text{H}_{30}\text{O}_9$ (486,5), Ber.: C, 64,18; H, 6,22. Gef.: C, 64,16; H, 6,21. IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 762, 800, 865, 908, 958, 1040, 1060, 1080, 1140, 1162, 1208, 1250, 1300, 1324, 1364, 1440, 1575, 1604, 1654 (CO), 1695 (CO), 2950 und 3450 cm^{-1} (OH). UV, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ): 216 (4,67), 270 (4,33) und 310 nm (4,16). MS: 486(M^\ominus),



Hydrolyse von Glomellsäuremethylester (II). 50 mg II werden mit 2 ml wässriger 10-proz. NaOH versetzt, wobei der Ester zunächst in Lösung geht und sich sofort ein kristalliner Niederschlag bildet. Die ausgeschiedenen Kristalle werden nach 5 Min abgesaugt, mit wenigen Tropfen H_2O gewaschen, auf dem Filter mit 1 ml 10-proz. H_2SO_4 verrührt, abgesaugt, mit H_2O gewaschen, bei Raumtemperatur getrocknet und zweimal aus MeOH umkristallisiert: 10 mg Prismen vom Schmp. 84–85°, im Schmp. und Mischschmp. sowie IR- und UV-Spektrum identisch mit *Glomellin* (III). IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 695, 750, 804, 844, 875, 980, 1040, 1062, 1142, 1160, 1190, 1235, 1350, 1375, 1430, 1462, 1510, 1562, 1612, 1630, 1670 (CO), 2950, 3100 und 3450 cm^{-1} (OH). UV, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ): 201 (4,08), 238, S (4,51), 245 (4,58), 258, S (3,93), 280 (3,74) und 330 nm (3,69).

Das alkalische Filtrat der Hydrolyse wird mit 10-proz. H_2SO_4 angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit H_2O gewaschen, bei Raumtemperatur getrocknet und zweimal aus MeOH umkristallisiert: 8 mg farblose Prismen vom Schmp. 144–145°, die mit FeCl_3 eine violette, mit NaOCl eine rote Färbung geben und mit 4-O-Desmethylglomellin (IV) identisch sind. Minami³ gibt für synthetisches IV den Schmp. 141° an. IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 700, 720, 760, 802, 860, 976, 1062, 1110, 1148, 1178, 1250, 1390, 1490, 1570, 1620, 1670 (CO), 3000 und 3250 cm^{-1} (OH). UV, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ): 201 (4,04), 238, S (4,43), 245 (4,51), 258 (3,90), 280 (3,65) und 328 nm (3,60). MS: 220 (M^\ominus) und 219 ($[M-\text{H}^\ominus]$).

Anerkennung—Herrn Prof. Dr. T. Eckardt (Botanisches Museum Berlin) danken wir für die Ausleihe der Zopf'schen Flechtenstoffsammlung.

³ MINAMI, K. (1944) *J. Pharm. Soc. Japan* **64**, 315; (1951) *Chem. Abstr.* **45**, 2939 f.