

## 2-O-METHYLCONFLUENTINSÄURE EIN NEUES DEPSID AUS *LECIDEA FUSCOATRA*\*

SIEGFRIED HUNECK und KLAUS SCHREIBER

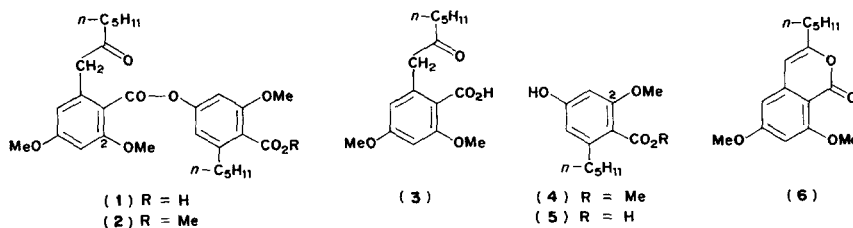
Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-401 Halle/Saale, Weinberg, DDR

(Eingegangen 18 Juni 1973 Angenommen 16 Juli 1973)

**Key Word Index**—*Lecidea fuscoatra*, Lecideaceae, Lichen, 2-O-methylconfluentinic acid, depside

**Abstract**—The lichen, *Lecidea fuscoatra* contains the new depside 2-O-methylconfluentinic acid. The structure of this compound follows from spectroscopical data and hydrolysis of its methyl ester to give olivetonic acid dimethyl ether and 2-O-methyl olivetol carboxylic acid.

IN FORTSETZUNG unserer flechtenchemischen Untersuchungen haben wir eine der zahlreichen Formen der Lecideaceae *Lecidea fuscoatra* (L.) Ach analysiert, die auf den Porphyrfelsen an der Saale nördlich von Halle selten fruchtende mehrere Millimeter dicke braunlichgraue Krusten bildet † Extraktion der Flechte mit Äther liefert neben Gyrophorsäure und Ergosterin in 0,08% Ausbeute ein neues Depsid vom Schmp 135–136°, dessen Struktur 2-O-Methylconfluentinsäure, 6-Methoxy-4-[4,6-dimethoxy-2-(2-oxoheptyl)-benzoyloxy]-2-pentyl-benzoesäure, **1**—aus folgenden spektroskopischen und chemischen Befunden abgeleitet wird **1** zeigt im UV (in MeOH) ein typisches Depsidspektrum mit  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 208 (36000), 260 (7300) und 284 nm (5700) und ist auf Grund der Löslichkeit in NaHCO<sub>3</sub>-Lösung eine Säure, die mit Diazomethan den entsprechenden Methylester (**2**) liefert. Dieser Methylester wird nach der Vorschrift von Asahina und Fuzikawa<sup>1</sup> durch methanolische KOH bei Raumtemperatur in Dimethylätherolivetonsäure (**3**) und 2-O-Methylolivetolcarbonsäuremethylester (**4**) gespalten, der bei Verseifung mit wässriger KOH 2-O-Methylolivetolcarbonsäure (**5**) gibt. Bei der Spaltung von **2** mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnte nur die S-Komponente in Form von Olivetoniddimethyläther (**6**) gefaßt werden.



\* Mitt 101 "Flechteninhaltsstoffe" Mitt 100 HUNECK S (1974) *Phytochemistry* **13**, im Druck

† Vergleichsmaterial befindet sich im Herbar von SH

<sup>1</sup> ASAHINA, Y und FUZIKAWA, F (1935) *Ber Dtsch Chem Ges* **68**, 2026

Verbindung	Lsg - Mittel	Alphat -Me	Alphat -CH <sub>2</sub> -	Alphat -CH <sub>2</sub> -CO-
2-O-Methylconfluentinsäure (1)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<i>t</i> 0,86	<i>m</i> 1,00–1,90	<i>t</i> 2,35
	CDCl <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> OD	<i>t</i> 0,90	<i>m</i> 1,06–2,00	<i>t</i> 2,50
2-O-Methylconfluentinsäuremethylester (2)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<i>t</i> 0,83	<i>m</i> 1,00–1,90	<i>t</i> 2,33
	CDCl <sub>3</sub>	<i>t</i> 0,90	<i>m</i> 1,07–1,90	<i>t</i> 2,50
Dimethylatherolivetonensäure (3)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<i>t</i> 0,90	<i>m</i> 1,05–1,90	<i>t</i> 2,50
2-O-Methylolivetolcarbonsäuremethylester (4)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<i>t</i> 0,90	<i>m</i> 1,05–1,90	
2-O-Methylolivetolcarbonsäure (5)	CDCl <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> OD	<i>t</i> 0,96	<i>m</i> 1,10–1,80	–
Olivetondimethylather (6)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<i>t</i> 0,85	<i>m</i> 1,00–1,70	<i>t</i> 2,05 <i>J</i> 7 Hz
	CDCl <sub>3</sub>	<i>t</i> 0,96	<i>m</i> 1,15–2,20	<i>t</i> 2,50 <i>J</i> 7 Hz

60 MHz, TMS, alle Werte in ppm der  $\delta$ -Skala

Die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale der Verbindungen **1** bis **6** sind in Tabelle I zusammengefaßt


Chemotaxonomisch sind verschiedene *Lecidea*-Arten durch die Fähigkeit zur Synthese von Depsiden mit langen Seitenketten im S- und A-Teil und zur Methylierung dieser Depside ausgezeichnet, es ergibt sich folgendes Bild Schema 1

#### EXPERIMENTELLES

Die NMR-Spektren wurden mit einem Zeiss ZKR-60, die IR-Spektren mit einem Pye-Unicam SP 200, die UV-Spektren mit einem Hilger-Watts Ultrascan und die Massenspektren mit einem Ardenne'schem Molekülmassenspektrographen (Verdampfer Temperatur 110°, Expositionszeit 5 sec) aufgenommen.

*Aufarbeitung von Lecidea fuscoatra*. *Lecidea fuscoatra* (418 g, im Mai 1973 auf Porphyrfelsen zwischen Lettin und Neu-Ragoczy, nördlich von Halle, gesammelt) wird lufttrocken gemahlen und 8 Stdn. mit 500 ml At<sub>2</sub>O extrahiert. Das im Extrakt ausgeschiedene Material (a) wird abgesaugt und mit At<sub>2</sub>O farblos gewaschen; das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit 10 ml MeOH versetzt; vom schwerlöslichen Anteil (b) abgesaugt und das Filtrat erneut eingedampft. Das resultierende halb feste Produkt wird dreimal mit je 20 ml Hexan ausgekocht, der schwerlösliche Anteil (c) abgesaugt und mit Hexan gewaschen. Die vereinigten Hexanfiltrate geben beim langsamen Eindunsten und Abpressen auf einem Tonteller 2 mg (0,0005%) Kristalle, die eine positive L-B-Reaktion zeigen und laut DC ( $R_f$ -Wert 0,22; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Akt. 2, CHCl<sub>3</sub> thermische Zersetzung) wahrscheinlich mit *Eigosterin* identisch sind. Die vereinigten schwerlöslichen Produkte a und b liefern nach Kristallisation aus Aceton-H<sub>2</sub>O 1,9 g (0,45%) *Gyrophorsäure* vom Schmp. 218–220° (Zers.). Anteil c wird in 20 ml Benzol unter Erwärmen gelöst; die Lösung mit 1 g Aktivkohle geschüttelt, filtriert und eingedampft; der Rückstand liefert nach dreimaliger langsamer Kristallisation aus MeOH-H<sub>2</sub>O 0,35 g (0,08%) 2-O-Methylconfluentinsäure (6-Methoxy-4-[4,6-dimethoxy-2-(2-oxoheptyl)-benzoyloxy]-2-pentyl-benzoesäure **1**) in verfilzten

## NMR-SIGNALE DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

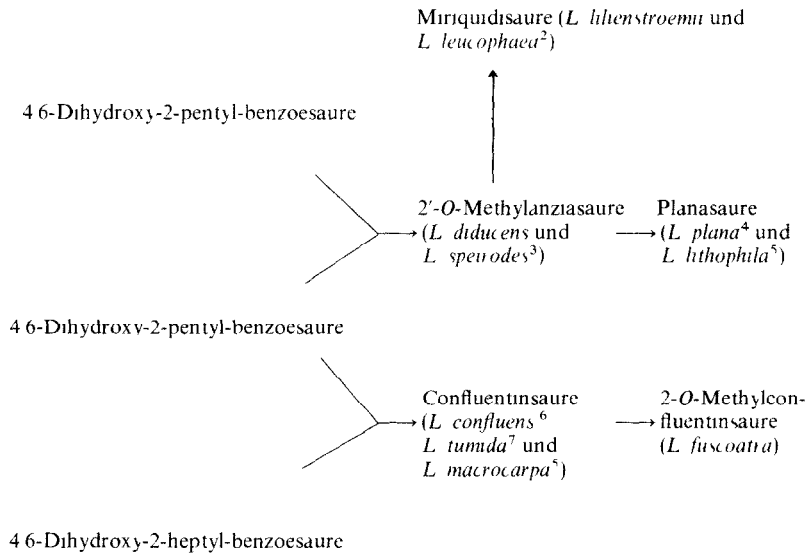
Benzyl -CH <sub>2</sub> -	-OMe	-CO <sub>2</sub> Me	Benzyl -CH <sub>2</sub> -CO-		C-3'-H und C-5'-H	C-3'-H und C-5'-H
<i>t</i> 2,80, <i>J</i> 7 Hz	<i>s</i> 3,32 <i>s</i> 3,40 <i>s</i> 3,44	—	<i>s</i> 3,85	—	<i>d</i> 6,38, <i>d</i> 6,89	} <i>J</i> 2 Hz
<i>t</i> 2,70, <i>J</i> 7 Hz	<i>s</i> 3,86 (6H) <i>s</i> 3,91	—	<i>s</i> 4,70	—	<i>d</i> 6,44, <i>d</i> 7,09 <i>d</i> 6,39, <i>J</i> 2 Hz <i>s</i> 6,69	
<i>t</i> 2,65, <i>J</i> 7 Hz	<i>s</i> 3,30 <i>s</i> 3,37 <i>s</i> 3,40	<i>s</i> 3,66	<i>s</i> 3,81	—	<i>d</i> 6,51, <i>J</i> 2 Hz <i>d</i> 6,34, <i>d</i> 6,85	} <i>J</i> 2 Hz
<i>t</i> 2,63, <i>J</i> 7 Hz	<i>s</i> 3,85 (6H) <i>s</i> 3,90 (6H)	—	<i>s</i> 3,94	—	<i>d</i> 6,40 <i>d</i> 7,04 <i>d</i> 6,40 <i>J</i> 2 Hz <i>s</i> 6,73	
—	<i>s</i> 3,26 (breit) <i>s</i> 3,43	—	<i>s</i> 3,87 (breit)	—	<i>d</i> 6,23 <i>J</i> 2 Hz <i>d</i> 6,35	} <i>J</i> 2 Hz
<i>t</i> 2,63, <i>J</i> 7 Hz	<i>s</i> 3,27	<i>s</i> 3,62	—	—	—	
<i>t</i> 2,70, <i>J</i> 7 Hz	<i>s</i> 3,88	—	—	—	—	
—	<i>s</i> 3,38 <i>s</i> 3,41	—	—	<i>s</i> 5,70	<i>d</i> 6,07 <i>J</i> 2 Hz <i>d</i> 6,23	} <i>J</i> 2 Hz
—	<i>s</i> 3,94 <i>s</i> 4,00	—	—	<i>s</i> 6,13	<i>d</i> 6,35 <i>J</i> 2 Hz <i>d</i> 6,45	

Nadelchen vom Schmp 135–136° und dem *R<sub>f</sub>*-Wert 0,70 (Kodak-Chromagramm 6061, Pastuska-Gemisch, diazotiertes Benzidin plus KOH → rot) C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub> (514,6), Ber C, 67,68, H, 7,44 Gef C, 67,62, H, 7,46 IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  795, 828, 838, 895, 948, 1038, 1080, 1100, 1140, 1155, 1204, 1222, 1255, 1290, 1320 1344, 1378, 1422, 1460, 1586, 1690 (CO), 1726 (CO), 2940 und 3450 cm<sup>-1</sup>

2-O-Methylconfluentinsäuremethylester (6-Methoxy-4-[4 6-dimethoxy-2-(2-oxo-heptyl)-benzoyloxy]-2-pentylbenzoesäuremethylester, **2**) Aus 0,15 g **1** in 20 ml At<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> in 3 Min bei 20°. Das nach Eindampfen des Ansatzes resultierende Öl wird in Benzol über 5 g Kieselgel chromatographiert 300 ml Benzol eluieren ein Öl, das nach kurzer Zeit kristallisiert Nach Kristallisation aus MeOH–H<sub>2</sub>O 0,12 g **2** in verfilzten Nadelchen vom Schmp 81–82° Asahina und Fuzikawa<sup>1</sup> geben für die aus Olivetorsäure mit MeJ und Ag<sub>2</sub>O hergestellte Verbindung den Schmp 74–75° an IR,  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  790, 830, 845, 860, 900, 958, 1040, 1065, 1080, 1102, 1140 1158, 1202, 1230, 1260, 1322, 1380, 1428, 1465, 1590 1720 (CO), 1738 (CO), 2900 und 2950 cm<sup>-1</sup> UV  $\epsilon_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (e) 208 (40 000), 260 (8000) und 284 nm (7000) MS *m/e* 276 [**6**] *m/e* 252 [**4**]

Alkalische Spaltung von 2-O-Methylconfluentinsäuremethylester (**2**) Nach der Vorschrift von Asahina und Fuzikawa<sup>1</sup> aus 0,1 g **2** in 7 ml MeOH mit 0,3 g KOH in 30 Min bei 20°. Aus dem NaHCO<sub>3</sub>-Extrakt Öl, das mit wenigen Tropfen Benzol kristallisiert nach Kristallisation aus At<sub>2</sub>O Nadeln vom Schmp 93–94°, laut Mischschmp und IR-Spektrum identisch mit Dimethylatherolvetonsäure (4 6-Dimethoxy-2-[2-oxoheptyl]benzoesäure, **3**) IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  682, 740, 838, 935, 1045, 1072, 1108, 1160, 1192, 1262, 1316, 1340, 1420, 1460, 1568, 1590, 1704 (CO), 2850, 2930, 3200 (OH) und 3430 cm<sup>-1</sup> (OH) Aus dem phenolischen Anteil der Spaltung nach Verseifung mit wässriger KOH und Kristallisation aus Benzol flache Nadeln vom Schmp 105–106°, im Mischschmp und IR-Spektrum identisch mit 2-O-Methylolivetolcarbonsäure (4-Hydroxy-6-methoxy-2-pentylbenzoesäure, **5**) IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  730, 835, 850, 950, 1010, 1070, 1120, 1162, 1195, 1250, 1320, 1340, 1430, 1465, 1500, 1602, 1690 (CO), 2900, 2960 und 3350 cm<sup>-1</sup> (OH)

Spaltung von 2-O-Methylconfluentinsäuremethylester (**2**) mit Schwefelsäure, 0,1 g **2** werden bei 0° in 1 ml konz H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und 10 Min bei dieser Temperatur aufbewahrt, nach dem Verdünnen mit Eiswasser wird ausgeathert, die atherische Lösung mit H<sub>2</sub>O gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft Der Rückstand liefert nach Kristallisation aus wenig MeOH und dann aus MeOH–H<sub>2</sub>O prismatische Nadeln vom

SCHEMA 1. CHEMOGENETISCHE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN *Lecidea*-DIPSIDEN

Schmp 94/95 im Mischschmp und IR-Spektrum identisch mit *Oluetomidimethylathei* (6,8-Dimethoxy-3-pentyl-isocumarin, 6) IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> 695, 740, 830, 845, 864, 980, 1000, 1020, 1055, 1112, 1150, 1162, 1182, 1210, 1228, 1240, 1285, 1362, 1420, 1460, 1560, 1590, 1650, 1712 (C=O), 2850 und 2940 cm<sup>-1</sup>.

Anerkennung—Herrn Prof. Dr. Josef Poelt vom Institut für systematische Botanik der Universität Graz danken wir sehr herzlich für die Bestimmung der Flechte.

<sup>2</sup> HUNECK, S., SCHREIBER, K., SNATZKE, G. und FEHLHABER, H.-W. (1971) *Z. Naturforsch.* **26b**, 1357.

<sup>3</sup> CULBERSON, C. F. und HIRTEL, H. (1972) *Brvologist* **75**, 372.

<sup>4</sup> HUNECK, S. (1965) *Z. Naturforsch.* **20b**, 1119.

<sup>5</sup> HUNECK, S. (1965) *Z. Naturforsch.* **20b**, 1137.

<sup>6</sup> HUNECK, S. (1962) *Chem. Ber.* **95**, 328.

<sup>7</sup> HUNECK, S. (1962) *Naturwissenschaften* **49**, 374.