

## 2-O-METHYLCONFLUENTINSÄURE EIN NEUES DEPSID AUS *LECIDIA FUSCOATRA*\*<sup>†</sup>

SIEGFRIED HUNECK und KLAUS SCHREIBER

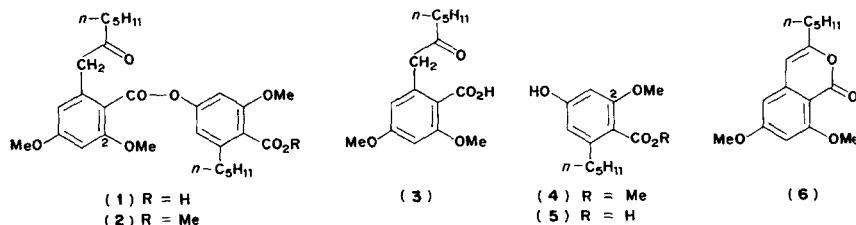
Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-401 Halle/Saale, Weinberg, DDR

(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 spectroscopic 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 Lecideacee *Lecidea fuscoatra* (L.) Ach analysiert, die auf den Porphyrfelsen an der Saale nordlich von Halle selten fruchtende mehrere Millimeter dicke braunlichgraue Krusten bildet. Extraktion der Flechte mit Ather 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-benzoësäure, **1**—aus folgenden spektroskopischen und chemischen Befunden abgeleitet wird—**1** zeigt im UV (in MeOH) ein typisches Depsid-Spektrum mit  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 208 (36 000), 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 Dimethylatherolivetonsäure (**3**) und 2-O-Methylolivetolcarbonsäuremethylester (**4**) gespalten, der bei Verseifung mit wasseriger 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 S H

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

Verbindung	Lsg - Mittel	Aliphat -Me	Aliphat -CH <sub>2</sub> -	Aliphat -CH <sub>2</sub> -CO-
2-O-Methylconfluentinsaure ( <b>1</b> )	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-Methylconfluentinsauremethylester ( <b>2</b> )	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
Dimethylatherolivetonsaure ( <b>3</b> )	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-Methylolivetolcarbonsauremethylester ( <b>4</b> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<i>t</i> 0.90	<i>m</i> 1.05-1.90	
2-O-Methylolivetolcarbonsaure ( <b>5</b> )	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	-
Olivetoniddimethylather ( <b>6</b> )	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 1 zusammengefaßt

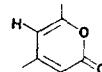
Chemotaxonomisch sind verschiedene *Lecidea*-Arten durch die Fähigkeit zur Synthese von Depsiden mit langen Seitenketten im S- und A-Teil und zur Methylierung dieser Depside ausgezeichnet, es ergibt sich folgendes Bild Schema 1

#### 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'schen Molkulmassenspektrographen (Verdampfertemperatur 110 Expositionszeit 5 sec) aufgenommen

Aufarbeitung von *Lecidea fuscoatra* *Lecidea fuscoatra* (418 g, im Mai 1973 auf Porphyfelsen 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 halbfeste 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<sub>f</sub>*-Wert 0.22 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Akt 2, CHCl<sub>3</sub> thermische Zersetzung) wahrscheinlich mit *Ergosterin* identisch sind. Die vereinigten schwerlöslichen Produkte a und b liefern nach Kristallisation aus Aceton-H<sub>2</sub>O 1.9 g (0.45%) *Glycophorsäure* 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-Methyl-confluentinsaure (6-Methoxy-4-[4,6-dimethoxy-2-(2-oxoheptyl)-benzoyloxy]-2-pentyl-benzoic saure **1**) in verfilzten

## NMR-SIGALE DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

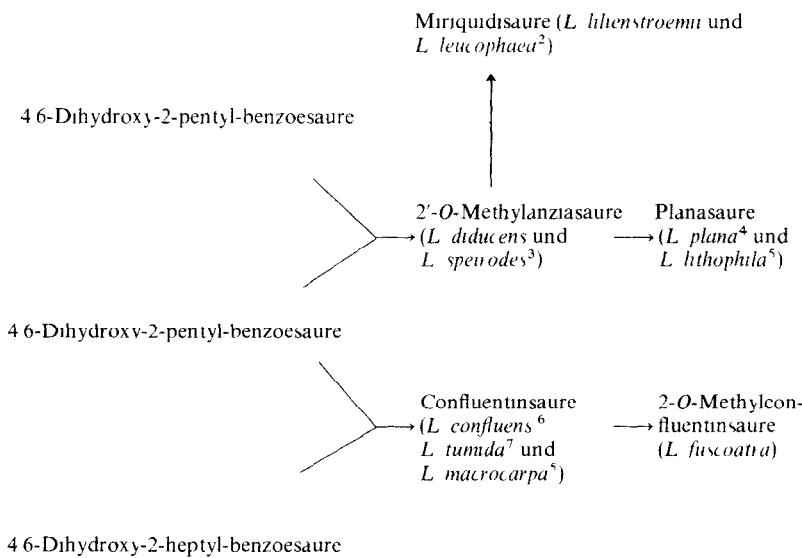
Benzyl -CH <sub>2</sub> -	-OMe	-CO <sub>2</sub> Me	Benzyl -CH <sub>2</sub> -CO-		C-3-H und C-5-H	C-3'-H und C-5'-H
<i>t</i> 2,80, <i>J</i> 7 Hz	<i>s</i> 3,32 <i>s</i> 3,40 <i>s</i> 3,44	—	<i>s</i> 3,85	—	<i>d</i> 6,38, <i>d</i> 6,89 <i>J</i> 2 Hz	
<i>t</i> 2,70, <i>J</i> 7 Hz	<i>s</i> 3,86 (6H) <i>s</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>d</i> 6,35 <i>J</i> 2 Hz	<i>d</i> 6,53, <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>d</i> 6,24 <i>d</i> 6,40 <i>J</i> 2 Hz
<i>t</i> 2,70, <i>J</i> 7 Hz	<i>s</i> 3,88	—	—	—	—	<i>s</i> 6,35
—	<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>s</i> 3,94 <i>s</i> 4,00	—	—	<i>s</i> 6,13	<i>d</i> 6,23 <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-Chromagram 6061, Pastuska-Gemisch, diaziertes 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-Methylconfluentinsauremethylester** (6-Methoxy-4-[4,6-dimethoxy-2-(2-oxo-heptyl)-benzoyloxy]-2-pentylbenzoësauremethylester, 2) Aus 0,15 g 1 in 20 ml At<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in 3 Min bei 20° Das nach Eindampfen des Ansatzes resulternde Öl wird in Benzol über 5 g Kieselgel chromatographiert 300 ml Benzol eluierten 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  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (ε) 208 (40 000), 260 (8000) und 284 nm (7000) MS *m/e* 276 [6] *m/e* 252 [4]

**Alkalische Spaltung von 2-O-Methylconfluentinsauremethylester (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]-benzoësäure, 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-Methylolvetolcarbonsäure (4-Hydroxy-6-methoxy-2-pentylbenzoësäure, 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-Methylconfluentinsauremethylester (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 Verdunnen mit Eiswasser wird ausgekocht, die aetherische 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

SCHEM A 1 CHLMOGENETISCHE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN *Lecidea*-DEPSIDEN

Schmp 94–95 im Mischschmp und IR-Spektrum identisch mit *Oliveoniddimethylather* (6,8-Dimethoxy-3-pentyl-isocumarin, 6) IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  695 740 830, 845, 864, 980 1000, 1020, 1055 1112 1150 1162 1182 1210 1228 1240 1285 1362 1420 1460 1560 1590 1650 1712 (CO), 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) *Bryologist* **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