

FUCOLE, POLYHYDROXYOLIGOPHENYLE AUS *FUCUS VESICULOSUS**

KARL-WERNER GLOMBITZA, HANS-WILLI RAUWALD† und
GERT ECKHARDT‡

Institut für Pharmazeutische Biologie, Universität, D 53 Bonn, Nussallee 6, BR Deutschland

(Eingegangen 8 August 1974)

Key Word Index—*Fucus vesiculosus*; Fucaceae; fucols; phaeophyte phenols; structure.

Abstract—From the fraction of acetylated phenols of *Fucus vesiculosus* were isolated: phloroglucinol triacetate, difucol hexaacetate (2,2',4,4',6,6'-hexaacetoxydiphenyl), trifucol nonaacetate [1,5-di(2,4,6-triacetoxyphenyl)-2,4,6-triacetoxybenzene] and a mixture of two isomeric tetrafucol dodecaacetates A and B.

EINFÜHRUNG

Kürzlich berichteten wir über den Nachweis von freiem Phloroglucin aus *Fucus vesiculosus* und anderen Braunalgen [1]. In der Phenolfraktion ließen sich nach Acetylierung dc eine größere Anzahl homologer Verbindungen nachweisen, von denen außer Phloroglucintriacetat drei weitere (1-3) isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt werden konnten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Summenformeln wurden massenspektrometrisch zu $C_{24}H_{22}O_{12}$ (1), $C_{36}H_{32}O_{16}$ (2) und $C_{48}H_{42}O_{24}$ (3) bestimmt. Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall spalten alle Verbindungen stufenweise Keten ab: 1 (m/e 502) bis zu sechsmal unter Bildung des Fragmentes $C_{12}H_{10}O_6^+$ (m/e 250), 2 (m/e 752) maximal neunmal bis zu $C_{18}H_{14}O_9^+$ (m/e 374) und 3 (m/e 1002) bis zu zwölfmal unter Bildung von $C_{24}H_{18}O_{12}$ (m/e 418). Daraus folgt, daß in 1-3 alle Sauerstoffatome in Form von Phenolacetatgruppierungen vorliegen.

Nachy partieller Ketenabspaltung wird unter Bildung sehr intensiver Peaks Wasser eliminiert.

Dies weist auf das Vorliegen von o,o'-dihydroxylierten Diphenylen hin, bei denen bereits von RIEDL [2] eine leicht verlaufende Wasserabspaltung unter Bildung von Dibenzofuranen beobachtet worden ist. In den Massenspektren von 2 bzw. 3 beobachtet man eine stark ausgeprägte Abspaltung von 1-2 bzw. 1-3 Molekülen Wasser aus ($M - n \times \text{Keten}$)⁺-Fragmenten, was auf die Anwesenheit von zwei bzw. drei o,o'-dihydroxylierten Diphenylgruppen schließen läßt.

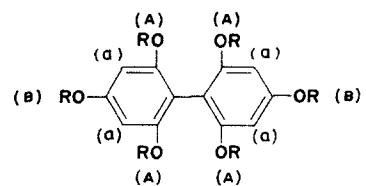
Das in Hexadeuteroaceton aufgenommene NMR-Spektrum von 1 zeigt bei 7.04 δ (a) ein Singulett für 4 aromatische Protonen, bei 1.97 δ (A) und 2.28 δ (B) je ein Singulett für vier bzw. zwei Acetylgruppen. Aufgrund dieser und der MS-Daten handelt es sich um ein symmetrisch aufgebautes Diphenylderivat, in dem die Substituenten der beiden Ringe so angeordnet sein müssen, daß alle vier aromatischen Protonen äquivalent sein müssen. Die für 1 angegebene Struktur trägt diesen Forderungen Rechnung. Nach dem NMR-Spektrum könnte auch ein 3,4,5,3',4',5'-Hexaacetoxydiphenyl vorliegen. Dies kann jedoch nach den IR- und MS-Daten ausgeschlossen werden.

Bei 2 handelt es sich nach dem Massenspektrum um ein homologes Triphenylderivat. Das IR-Spektrum stimmt in den wesentlichen Merkmalen mit dem von 1 überein. Das NMR-Spektrum zeigt im Bereich tiefen Feldes bei 7.02 δ (a) ein Singulett für vier aromatische Protonen der endständigen Ringe

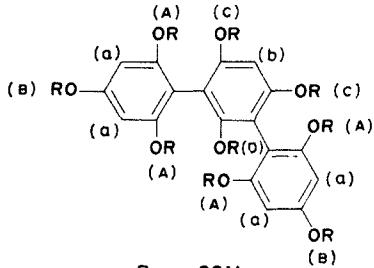
* Mitt. 12 "Antibiotica aus Algen." Mitt. 11: siehe Glombitzka, K.-W. und Rösener, H.-U. (1974) *Phytochemistry*, **13**, 1245.

† Aus der in Vorbereitung befindlichen Dissertation Rauwald, H.-W., Bonn D 5.

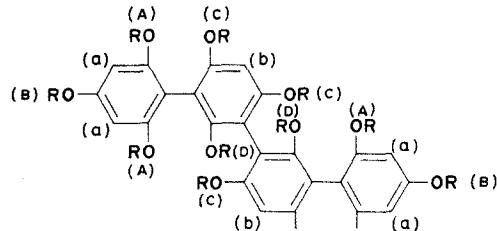
‡ Institut für Organ. Chemie und Biochemie, Bonn.



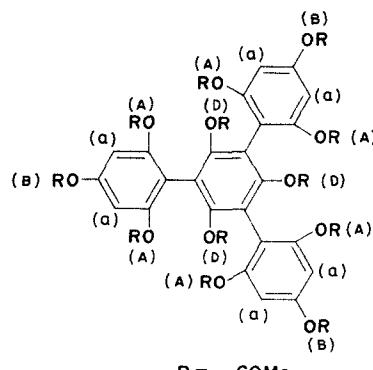
$R = -COOMe$
(1)



$R = -COOMe$
(2)



$R = -COOMe$
(3a)



$R = -COOMe$
(3b)

und ein Signal bei $7,20 \delta$ (b), das dem Proton des inneren Phenylkerns zuzuordnen ist. Die Signale der COMe-Gruppen der äußeren Ringe erscheinen bei fast gleichen Werten wie in **1** ($2,27 \delta$ 6 H, B; $2,02 \delta$ 12 H, A). Von den Acetylgruppen des inneren Phenylringes sind zwei magnetisch äquivalent und liefern ein Singulett bei $1,98 \delta$ (C), während die dritte COMe-Gruppe bei deutlich höherem Feld zu finden ist ($1,58 \delta$, 3 H, D). **2** ist deshalb ein 1,5-Di(2,4,6-triacetoxyphenyl)-2,4,6-triacetoxybenzol.

Bei **3** handelt es sich offensichtlich um ein homologes Tetraphenylderivat, für das die beiden Strukturen **3a** und **3b** denkbar sind.

Aus den bei **1** und **2** erhaltenen NMR-Signalen lassen sich für die beiden isomeren **3** die in Tabelle 1 zusammengestellten Voraussagen ableiten.

Das NMR-Spektrum von **3** zeigt alle bei **3a** zu erwartenden Signale. Die berechneten relativen In-

tensitäten der Signale stimmen jedoch nicht mit den gemessenen überein. Es scheint sich demnach um ein Gemisch zu handeln, das **3a** und **3b** in annähernd gleicher Menge enthält. Gelegentlich gelingt es, dc nachzuweisen, daß **3** nicht einheitlich ist. Eine einmal erreichte Trennung ist jedoch bisher mehr ein Zufallsresultat und nicht sicher zu reproduzieren. Wir schlagen für die Reihe der aus Phloroglucin aufgebauten, in *Fucus* gefundenen Polyphenole die Bezeichnung Fucole vor und nennen **1** Difucolhexaacetat, **2** Trifucolnonaacetat und **3a** Tetrafucol-A-dodekaacetat und **3b** Tetrafucol-B-dodekaacetat.

Tabelle 1. Geschätzte Lagen der NMR-Signale für **3a** und **3b** in Hexadeuteroaceton

	3a (geschätzt)	3b (geschätzt)	3 (gefunden)	Intensitätsverhältnis
Ar-H	7,02 (a, 4 H) 7,20 (b, 2 H) 2,27 (B, 6 H)	7,02 (a, 6H) —	7,02 7,19 2,27	~ 4 ~ 1
MeC=O	2,02 (A, 12 H) 1,98 (C, 12 H) 1,58 (D, 6 H)	2,02 (A, 18 H) —	2,02 1,98 1,58	

EXPERIMENTELLES

Extraktion 500 g Gefriergetrockneter *Fucus vesiculosus* (Helgoland, Oktober 1971) werden mit 2,5 l. EtOH (80%) unter N₂ mit dem Ultra-Turrax extrahiert, abzentrifugiert und am Rotationsverdampfer bei $\leq 40^\circ$ bis auf ca 300 ml eingedampft. Man nutzt über Glaswolle vom ausgefallenen Chlorophyll ab, schüttelt die wässrige Phase 8 ml mit 250 ml EtOAc aus, trocknet und dampft im Vakuum ein. Ausbeute 11,5 g.

Anreicherung. Zur Abtrennung der höher molekularen Verbindungen schüttelt man eine Lösung der freien Phenole mit Polyamid und acetyliert den nicht absorbierten Anteil mit Ac₂O/Pyridin. Alternativ kann auch das gesamte Gemisch acetyliert und die niedermolekularen Verbindungen mit CHCl₃ oder CHCl₃–Me₂CO (9:1) aus einer SiO₂-Säule ausgewaschen werden.

Isolierung. Das angereicherte Gemisch der peracetylierten Phenole wird auf Kieselgel-HF-Platten mit CHCl₃–Me₂CO (9:1) getrennt. Von den ca 14 UV-Licht löschen Flecken werden die Zonen ausgekratzt, die auf einer Referenzplatte nach dem Besprühen mit Vanillin H₂SO₄ [3] intensiv rot werden und beim Aufbewahren nicht allmählich nachbräunen. Das gesammelte Kieselgel wird mit CHCl₃–Me₂CO eluiert, die Lösung zur Trockene eingedampft und nach mehrmaliger Wiederholung des Reinigungsprozesses wird aus MeOH oder Propanol umkristallisiert. Es wurden erhalten: *Phloroglucintriacetat*, Smp 104–106°, 0,1 mg.

Difucolhexaacetat (**1**). R_{St} 0,88 (St = Phloroglucintriacetat); Smp 117,5–118,5°, 8,5 mg. IR (KBr): 3070 w, 1753 s, 1590 m, 1455 w, 1415 w, 1365 m, 1183 s, 1122 m, 1028 s, 985 w, 904 m, 888 m, 862 w, 835 w, 761 w, 675 w cm^{−1}. UVλ_{max} (EtOH) 210 nm (ε 40600), 235 nm (Schulter, ε 7560).

Trifucolnonaacetat (**2**). R_{St} 0,71. Smp 217,5–219,5°, 7,7 mg. IR (KBr): 1760 s, 1605 m, 1475 w, 1455 w, 1415 w, 1364 m, 1295 w, 1180 s, 1114 m, 1038 s, 881 m, 860 w, 825 w, 778 w, 745 w, 675 w cm^{−1}. UVλ_{max} (EtOH) 210 nm (ε 50900), 235 nm (Schulter, ε 20900).

Tetrafucoldodekaacetat (**3a** und **3b**). R_{St} 0,53. 7 mg.

Anmerkungen—Wir danken der DFG für die Unterstützung dieser Arbeit, dem Cusanuswerk für ein Promotionsstipendium, der Biologischen Anstalt Helgoland für die Gelegenheit, dort *Fucus* sammeln zu können und Herrn Prof. Günther, Universität Köln für die Möglichkeit, auf dem von der DFG zur Verfügung gestellten NMR-Spektrometer messen zu können.

LITERATUR

- Glombitzka, K.-W., Rösener, H. U., Vilter, H., Rauwald, W. (1973) *Planta Med.* **24**, 301.
- Riedl, W. (1955) *Ann.* **597**, 148.
- Tyihak, E., Vagujsfalvi, D. und Hagony, P. L. (1963) *J. Chromatog.* **11**, 45.