

STERINE AUS UMBILICARIA CYLINDRICA

HELMUT RIPPERGER und SIEGFRIED HUNECK

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

(Received 13 August 1975)

Key Word Index—*Umbilicaria cylindrica*; Umbilicariaceae; lichesterol; ergosterol.

Pflanze. *Umbilicaria cylindrica* (L.) Del. **Herkunft.** Leg. H. Ripperger, CSSR, Vysoké Tatry, Slavkovský štít, 1300–1600 m ü. M., Juni 1974, det. S. Huneck, Juli 1974. **Bisherige Arbeit.** Über Zucker [1]. **Jetzige Arbeit.** Aus *U. cylindrica* wurden neben einer nicht identifizierten Verbindung $C_{29}H_{48}O$ Lichesterin [2,3] und Ergosterin isoliert. Beide isomeren Sterine zeigen charakteristische Intensitätsunterschiede der Peaks in den Massenspektren [3]. Während Ergosterin häufig in Pilzen und Flechten vorkommt, ist Lichesterin bisher nur aus *Xanthoria parietina* [2], *Pseudevernia furfuracea* [4], *Leptosphaeria typhar* [3], einer Mutante von *Saccharomyces cerevisiae* [5] und aus *Chlorella ellipsoidea* [6] bekannt.

EXPERIMENTELLES

U. cylindrica (169 g lufttrockenes und gemahltes Material) wurde 16 h mit Et_2O extrahiert, der Extrakt eingedampft und der Rückstand mit 14 proz. MeOH-KOH 2 hr unter N_2 unter Rückfluß verseift. Das nach üblicher Aufarbeitung resultierende Rohsterin (0.25 g) wurde an 20 g Kieselgel chromatographiert: nach 60 ml Benzin und 70 ml Benzin-EtOAc-Benzol (90:5:5) eluierten 220 ml Benzin-EtOAc-Benzol (85:10:5) nacheinander 1 mg Substanz mit Schmp. 150–155° (aus EtOH Nadeln) und Summenformel $C_{29}H_{48}O$ [MS 70 eV m/e (rel. Int.): 412:3709, M^+ (39), 397:3462, $M - Me$ (21), 328:2752, $C_{23}H_{36}O$ (48), 285:2227, $C_{20}H_{29}O$ (100), 269:2265, $C_{20}H_{29}$ (18)], 15 mg Lichesterin vom Schmp. 132–137° (EtOH) und $[\alpha]_D^{20} -32.7^\circ$ ($CHCl_3$; $c = 0.64$) und 11 mg Ergosterin vom Schmp. 145–153° und $[\alpha]_D^{20} -124.8^\circ$ ($CHCl_3$; $c = 0.67$). Das aus *U. cylindrica* isolierte Lichesterin ist nach MS [2,3] [70 eV m/e (rel. Int.): 396:3386, M^+ (79), 381:3136, $M - Me$ (6), 363:3039, $M - Me - H_2O$ (100), 353:2844, $M - CH(Me)_2$ (2), 337:2891, $C_{25}H_{37}$ (8), 271:2065, $M - \text{Seitenkette}$ (21), 253:1958, $M - \text{Seitenkette} - H_2O$ (16), 217:1584, $C_{15}H_{21}O$

(12), 211:1484, $M - \text{Seitenkette} - \text{Ring} - D - H_2O - H$ (7) (12)], 1H -NMR [2] [100 MHz, $CDCl_3$, TMS, δ 0.67 (s, C-18), 0.82 (d, J 7 Hz, C-26), 0.84 (d, J 7 Hz, C-27), 0.92 (d, J 7 Hz, C-28), 1.03 (d, J 5 Hz, C-21), 1.18 (s, C-19), 2.27 (m, 4 β -H), 2.35 (m, 4 α -H), 2.53 (m, C-7), 3.55 (m, 3 α -H), 5.21 (m, C-22, C-23), 5.45 ppm (m, C-6)] und GLC (1% SE-30, Gaschrom Q, 1.5 m $\times$ 6 mm, 225°, 60 ml N_2 /min) identisch mit authentischem Material [2].

Danksagung—Herrn Professor Dr. H. Budzikiewicz, Köln, danken wir für das NMR-Spektrum, Herrn Dr. P. Franke, Berlin, für die Massenspektren, Herrn Dr. L. J. Goad, Liverpool, für den gaschromatographischen Vergleich von Lichesterin, Frau H. Ripperger für Hilfe beim Sammeln des Pflanzenmaterials und Frau E.-M. Schneider für Unterstützung bei der chemischen Arbeit.

LITERATUR

1. Culbertson, C. F. (1969) *Chemical and Botanical Guide to Lichen Products*, The University of North Carolina Press, Chapel Hill.
2. Lenton, J. R., Goad, L. J. und Goodwin, T. W. (1973) *Phytochemistry* 12, 1135.
3. Alais, J., Lablache-Combier, A., Lacoste, L. und Vandewalle, B. (1974) *Phytochemistry* 13, 2833.
4. Wojciechowski, Z. A., Goad, L. J. und Goodwin, T. W. (1973) *Phytochemistry* 12, 1433.
5. Barton, D. H. R., Corrie, J. E. T., Widdowson, D. A., Bard, M. und Woods, R. A. (1974) *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1326.
6. Patterson, G. W., Thompson, M. J. und Dutky, S. R. (1974) *Phytochemistry* 13, 191.
7. Vgl. Budzikiewicz, H., Djerassi, C. und Williams, D. H. (1964) *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. II, S. 98, Holden-Day, San Francisco.

SIMPLE ANTIBIOTICS FROM THE RED SEAWEED
DASYA PEDICELLATA VAR. *STANFORDIANA*

WILLIAM FENICAL and OLIVER MCCONNELL

Institute of Marine Resources, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, CA 92093, U.S.A.

(Received 12 August 1975)

Key Word Index—*Dasya pedicellata* var. *stanfordiana*; Dasyaceae; Rhodophyceae; *p*-hydroxybenzaldehyde; *p*-hydroxybenzyl alcohol.

Plant. *Dasya pedicellata* var. *stanfordiana*, a mixed collection of $\oplus$, δ and $\pm$ stages collected April, 1974, Isla Angel de la Guarda, Golfo de California, Mexico. **Previous work.** none.

Present work. The CH_2Cl_2 extract of the air-dried and finely ground algae (0.50% dry wt) was chromatographed over silica gel (Davison grade 62). The C_6H_6 - Et_2O eluate (1:1) gave *p*-hydroxybenzaldehyde, mp 114–116°