

† Institut für Organische Chemie und Biochemie, Bonn
Massenspektrometrie.

Tabelle 1. PMR-Spektren in CDCl_3 , δ Werte

	a	b	c	A	B	C
Phloroglucintriacetat (1)	6,85 (3 H)			2,26 (9 H)		
Diphloretholpentaacetat (2)	6,95 (2 H)	6,63* (1 H)	6,58* (2 H)	2,26 (3 H)	2,23 (6 H)	2,06 (6 H)
Triphlorethol-C-heptaacetat (3)	6,95 (4 H)	6,46* (1 H)	6,33* (2 H)	2,25 (6 H)	2,19 (3 H)	2,07 (12 H)

* AB_2 -System, J_{AB} in beiden Fällen 2,1 Hz.

Der Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums von 3 C mit denen von Bi-, Tri- und Heptafulhalol [3] bestätigt den Strukturvorschlag 3 C (siehe Tabelle 2). Im Bereich von δ 20–21 ppm treten zwei Signale für die Methyle und bei δ 167,5 bzw. 168,2 zwei Signale für die Carbonyle der Acetoxygruppen auf. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen lassen sich diese Signale noch nicht bestimmten C-Atomen sicher zuordnen. Etwas günstiger ist die Situation im Bereich der tertiären aromatischen C-Atome (δ 101–116) und die meisten Aussagen gestattet der Bereich der quartären C-Atome (δ 130–158).

Die Zuordnung der einzelnen Signale basiert auf dem Vergleich der Signallagen von 3 mit denen der Fuhalolacetate in [3] und den unter Verwendung der bekannten Inkremente [4] berechneten Daten.

Folglich müssen die Signale bei 158,3 (2 C), 151,8 (1 C) und 146,7 ppm (2 C) den am wenigsten abgeschirmten C-3¹/C-5¹ bzw. C-1¹ und C-4²/C-4³ zukommen. In ähnlicher Weise läßt sich belegen, daß die Signale bei höherem Feld den übrigen quartären C-Atomen zuzurechnen sind, während die Resonanzen der Protonen tragenden C-Atome bei 101–115 ppm liegen.

EXPERIMENTELLES

Isolierung. 500 g gefriergetrocknete *Laminaria ochroleuca* (Roscoff/Bretagne, April 1974) werden mit 3,0 l 80% igem EtOH nach Zusatz von 10 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in N_2 und unter Kühlung am Ultra-Turrax extrahiert, abzentrifugiert und das EtOH am Rotationsverdampfer bei $\leq 35^\circ$ abgezogen. Man filtriert über Glaswolle vom ausgefallenen lipophilen Anteil ab, schüttelt die wässrige Phase achtmal mit der doppelten Menge EtOAc aus, trocknet und dampft im Vakuum ein. Ausb. 1,95 g. Man acetyliert bei Raumtemp. 24 std in 100 ml eines

Gemisches aus Ac_2O - $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (1:1), gießt auf Eiswasser und filtriert ab. Ausb. 2,1 g acetyliertes Phenolgemisch. Man löst in 30 ml Me_2CO und versetzt mit 250 ml Et_2O -Petrol (1:1), nutsch ab und dampft das Filtrat ein. Man löst den Rückstand (ca 315 mg) in 2 ml Me_2CO und trennt auf 4 Dickschichtplatten mit Kieselgel $\text{PF}_{25,4}$ (Merck), 40×20 cm, Schichtdicke 0,9 mm mit CHCl_3 - Me_2CO (94:6) auf. Die im UV-Licht löschende erste (R_f 0,58), zweite (R_f 0,52) und vierte (R_f 0,43) Zone von der Front aus werden ausgekratzt und nacheinander mit Me_2CO , CHCl_3 und MeOH eluiert und die Eluate eingedampft.

1,3,5-Triacetoxybenzol, oberste Zone des DC, umkristallisiert aus Me_2CO -Petrol, 5,2 mg aus 4 kg Alge. MS, IR, UV, PMR ident. mit authentischem Material.

Diphloretholpentaacetat (2, zweite Zone des DC, 2,4,6,3',5'-Pentaacetoxydiphenyläther), Smp 121–123° (aus iso-PROH) Lit.: 113–114° aus MeOH). 21 mg aus 500 g Alge. MS, UV, IR identisch mit den Angaben in [2]. PMR in CDCl_3 (100 MHz, δ) 6,95 (2 H), 6,63 (1 H) und 6,58 (2 H) als AB_2 -System mit 8 aufgelösten Signalen $J_{\text{AB}} = 2,1$ Hz, 2,26 (3 H), 2,23 (6 H), 2,06 (6 H). UV λ_{max} (MeCN): 230 (ϵ 15700, Schulter) 267 (ϵ 2098) nm.

Triphlorethol-C-heptaacetat (3, vierte Zone des DC, 1-Acetoxy-3,5-bis(2,4,6-triacetoxyphenoxy)benzol), Smp 68–71° (aus iso-PROH), 66 mg aus 500 g Alge (gefunden C 57,30; H 4,16; berechn. für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_{16}$, C 57,49; H 4,22%). IR (KBr): 1760 s, 1600 m, 1475 s, 1445 m, 1425 m, 1370 s, 1233 (Schulter), 1180 s, 1110 s, 1045 s, 1015 s, 1000 m, 890 m, 830 w, 690 w. UV λ_{max} (MeCN) 229 (ϵ 33550, Schulter), 268 (ϵ 2960), 273 (ϵ 2570) nm.

Anmerkungen.—Wir danken der DFG für die Unterstützung der Arbeit durch eine Sachbeihilfe, der Station Biologique Roscoff für die Möglichkeit, dort arbeiten zu können, Herrn Prof. Dr. Günther, Köln für die Erlaubnis, die PMR-Spektren auf dem ihm von der DFG zur Verfügung gestellten NMR-Spektrometer aufnehmen zu können und Herrn Prof. Dr. Frahm, Bonn für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums.

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von 3 in CDCl_3

ppm-Wert*	C-Atom	ppm-Wert*	C-Atom
168,2 } 167,5 }	Carbonyle	114,8 } 114,3 }	3 ² , 5 ² , 3 ³ , 5 ³
158,3	3 ¹ , 5 ¹	104,3	2 ¹ , 6 ¹
151,8	1 ¹	101,9	4 ¹
146,7	4 ² , 4 ³	20,7 }	Me aus Me-C \leq O
143,8	2 ² , 6 ² , 2 ³ , 6 ³	19,9 }	
136,2	1 ² , 1 ³		

* Bezogen auf CDCl_3 76,9 ppm.

LITERATUR

- Glombitza, K.-W., Rösener, H. U., Vilter, H. und Rauwald, W. (1973) *Planta Med.* **24**, 301.
- Glombitza, K.-W., Rösener, H. U. und Müller, D. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1115.
- Sattler, E., Glombitza, K.-W., Wehrli, F. W. und Eckhardt, G. (in Vorbereitung).
- Stothers, J. B. (1972) *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, p. 197. Academic Press, New York.