

262), significant peaks 219 [2, $M^+ - CH(CH_2)_2$], 190 (base peak) [$M^+ - C(OH)CHMe_2$].

6(2'-Acetyl-3'-methyl)buten-3-yl-7-methoxy coumarin (6). 2 when treated with Ac_2O -Py formed an acetate (4): mp 76–77°; MS m/e M^+ 302 (6, $C_{17}H_{18}O_5$ requires 302), m/e 242 (36, $M^+ - MeCOOH$), 190 (60, $M^+ - C(OCOMe)C \leq CH_3$), 189 [base peak $M^+ - C(H)(OCOMe)C \leq CH_3$], and 43 (28, $MeCO^+$); IR ν_{max}^{neat} cm^{-1} 1730, 1620, 1515, 1240 ($MeCO$), 1132 ($MeCO$), 900 ($=CH_2$), 821; UV λ_{max} nm 328, 295, 251, 241 (inf), 221 and 204 (log ϵ , 3.85, 3.66, 3.56, 4.01, 4.19); NMR ($CDCl_3$, 60 MHz) 2.40 (1H, d, $J = 10$ Hz; H-4), 2.79 (1H, s; H-5), 3.21 (1H, s; H-8), 3.76 (1H, d, $J = 10$ Hz; H-3), 4.56 (1H, m; CH_2-CH), 5.13 (2H, s; $=CH_2$), 6.12 (3H, s; MeO), 7.05 (2H, m; CH_2-CH), 8.08 (3H, s; MeCO), 8.25 (3H, d, $J = 1.3$ Hz; $=C-Me$).

6(2'-Keto-3'-methyl)buten-3-yl-7-methoxy coumarin (5). 2 was oxidized with CrO_3 -Py to form a product (5) which gave a blue fluorescence in UV: NMR ($CDCl_3$, 90 MHz) 2.32 (1H, d, $J = 10$ Hz; H-4), 2.75 (1H, s; H-5), 3.12 (1H, s; H-8), 3.70 (1H, d, $J = 10$ Hz; H-3), 4.85 (2H, m; $=CH_2$), 5.96 (3H, s; MeO), 6.12 (2H, s; $CH-CO$) and 7.95 (3H, s; $=C-Me$).

6(2'-Hydroxy-3'-methyl-3'-ethoxy)butyl-7-methoxycoumarin (6). This was obtained as a viscous oil which would not crystallize. $C_{17}H_{22}O_5$. MS, M^+ 306 (37, $C_{17}H_{22}O_5$ requires 306), significant peaks, 288 (5, $M^+ - H_2O$), 220 (31, $M^+ - C_2H_{10}O$), 190 [$M^+ - C(OH)CMe_2OEt$] and 189, base peak. IR ν_{max}^{film} cm^{-1} 3460, 1720, 1620, 1562 and 824. UV λ_{max} nm 332, 300 (inf), 252 (inf) 242 (inf) 222 and 207 (log ϵ , 3.85, 3.54, 3.62, 4.01 and 4.15). NMR ($CDCl_3$, 90 MHz) shows signals at 2.35 (1H, d, $J = 9.5$ Hz; H-4), 2.62 (1H, s; H-5), 3.20 (1H, s; H-8), 3.76 (1H, d, $J = 9.5$ Hz; H-3), 5.8–7.65 (3H, m; $-CH_2CH$), 6.09 (3H, s; MeO), 6.52 (2H, q, $J = 7$ Hz; OCH_2Me), 8.25 (1H, br s; OH), 8.75 (6H, s; gem-dimethyl) and 8.82 (3H, t, $J = 7$ Hz; OCH_2CH_3). 6 with Ac_2O -Py forms the oily acetate 7, $C_{19}H_{24}O_6$: MS m/e M^+ 348 ($C_{19}H_{24}O_6$ requires 348), significant peaks 288 (48 $M^+ - MeCOOH$), 273 (71, $M^+ - MeCOOH-Me$), 243 (31, $M^+ - MeCOOH-OEt$) and 189, base peak. IR, ν_{max}^{film} cm^{-1} 1725, 1621, 1580 and 827. UV, λ_{max} 328, 300 (inf), 250 (inf), 241 (inf), 220 (inf) and 206 (log ϵ 3.87, 3.71, 3.62, 3.67, 4.04 and 4.15). NMR ($CDCl_3$, 60 MHz), 2.41 (1H, d, $J = 10$ Hz; H-4), 2.82 (1H, s; H-5), 3.25 (1H, s; H-8), 3.79 (1H, d, $J = 10$ Hz; H-3), 4.75 (1H, m; CH_2-CH), 5.84–7.30 (2H, m; CH_2-CH), 6.13 (1H, s; MeO),

6.50 (2H, q, $J = 7$ Hz; $-CH_2-Me$), 8.20 (3H, s; CH_3-CO), 8.83 (6H, s; gem-dimethyl) and 8.87 (3H, t, $J = 7$ Hz; OCH_2-CH_3). 6 was oxidized with CrO_3 -Py yielding an oil, 6(2'-keto-3'-methyl-3'-ethoxy)butyl-7-methoxy coumarin 8. IR ν_{max}^{film} cm^{-1} 1725, 1624, 1565 and 825. UV λ_{max} nm 329, 298 (inf), 252, 242 (inf), 220 and 205 (log ϵ 3.86, 3.69, 3.64, 4.01 and 4.11). NMR ($CDCl_3$, 90 MHz) 2.41 (1H, d, $J = 9.5$ Hz; H-4), 2.81 (1H, s; H-5), 3.19 (1H, s; H-8), 3.75 (1H, d, $J = 9.5$ Hz; H-3), 6.05 (2H, s; CH_2-CO), 6.17 (3H, s; MeO), 6.54 (2H, q, $J = 7$ Hz; OCH_2Me), 8.64 (6H, s; gem-dimethyl) and 8.73 (3H, t, $J = 7$ Hz; OCH_2CH_3).

Acknowledgement—One of us (MRE) acknowledges a grant from the Plan Cultural de la Excmá Mancomunidad Interinsular Provincial de Las Palmas.

REFERENCES

1. Estevez Reyes, R. and González, A. G. (1969) *Anales Quim.* **65**(B), 91; Estevez Reyes, R. and González, A. G. (1971) *Anales Quim.* **67**, 207.
2. Estevez Reyes, R. and González, A. G. (1970) *Phytochemistry* **9**, 833.
3. González, A. G., Estevez Reyes, R. and Jaraiz, I. (1970) *Anales Quim.* **66** 1017; González, A. G., Estevez Reyes, R. and Jaraiz, I. (1972) *Anales Quim.* **68**, 425; González, A. G., Estevez Reyes, R. and Jaraiz, I. (1972) *Anales Quim.* **68**, 425; González, A. G., Estevez Reyes, R. and Jaraiz, I. (1971) *Phytochemistry* **10**, 1621; González, A. G., Estevez Reyes, R. and Jaraiz, I. (1970) *Phytochemistry* **9**, 1971.
4. González, A. G., Estevez Reyes, R., Báez Arencibia, J. and Ruano Pérez, T. (1973) *Anales Quim.* **69**, 1141.
5. Estevez Reyes, R. and González, A. G. (1965) *Anales Fisica Quim.* **61**(B), 803.
6. Estevez Reyes, R. and González, A. G. (1970) *Anales Quim.* **66**, 167.
7. King, F. E., Housley, J. R. and King, T. J. (1954) *J. Chem. Soc.* 1392.
8. González, A. G., Estevez Reyes, R. and Báez Arencibia, J. L. in preparation.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 2035–2036. Pergamon Press. Printed in England.

PHLOROTANNIN VORSTUFEN AUS *DICTYOTA DICHOTOMA**

KARL-WERNER GLOMBITZA*, CORNELIA GEISLER* und GERT ECKHARDT†

*Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität, Nussallee 6, D-5300 Bonn, Bundesrepublik Deutschland;

†Institut für Organische Chemie und Biochemie, MS-Labor, Bonn

(Received 30 April 1977)

Key Word Index—*Dictyota dichotoma*; Dictyotales; brown algae; polyphenols; diphenol pentaacetate; difucol hexaacetate; identification.

Pflanze und Herkunft—*Dictyota dichotoma* (Hudson) Lamouroux (Roscoff/Bretagne, Sept. 1974, April 1975).

In Extrakten aus *D. dichotoma* wurde bisher nach der Acetylierung Phloroglucintriacetat (1) dc nachgewiesen

[1]. Bei der Aufarbeitung größerer Mengen Algenmaterials wurden 4,5 mg 1 isoliert und durch MS, PMR, IR-Spektren und Smp eindeutig identifiziert.

Neben 1 (R_f 0,59, Kieselgel-F₂₅₄-Fertigplatten Merck, $CHCl_3-Me_2CO$ (47:3)) wurden zwei weitere UV-Licht löschende, mit Vanillin- H_2SO_4 rot färbare Substanzen beobachtet: 2, R_f 0,53 und 3, R_f 0,49.

* Mitt. 21. 'Antibiotica aus Algen', Mitt. 20 s. Glombitza, K.-W., Wiedenfeld, G. und Eckhardt, G. *Arch. Pharm.* im Druck.

2 hat im MS ein Molekülion bei m/e 460 entsprechend der Summenformel $C_{22}H_{20}O_{11}$. Die Verbindung spaltet fünfmal Ketten (42 ME) bis zu einem Ion m/e 250 ($C_{12}H_{12}O_6^+$) ab. Demnach sollte es sich um einen Diphenyläther mit 5 acetylierten OH-Gruppen handeln. 2 ist nach seinem Smp, MS, PMR-, UV- und IR-Spektrum identisch mit dem erstmalig aus *Cystoseira tamariscifolia* isolierten Diphloretholpentaacetat (2,3',4,5',6-Penta-acetoxydiphenyläther [2]).

3 weist einen Molekülpeak m/e 502 auf, entsprechend $C_{24}H_{22}O_{12}$ und vermag bis zu sechsmal Ketten zu eliminieren bis zu einem Ion $C_{12}H_{10}O_6$ (m/e 250). Die bereits nach partieller Kettenabspaltung einsetzende Wassereliminierung, die besonders bei den Endgliedern der Zerfallsreihe zu sehr intensiven Ionen führt: 229 → 18 → 274, 250 → 18 → 232, ist typisch für das zuvor aus *Fucus vesiculosus* isolierte Difucolhexaacetat [3]. 3 stimmt auch in Smp, PMR-, UV- und IR-Spektren mit dieser Verbindung überein.

Die Verbindungen 1, 2 und 3 stellen Vorstufen der Phlorotannine dar, die normalerweise in typischen 'Physoden' lokalisiert sind. Auch in *Dictyota* sind wiederholt Physoden beobachtet worden [z.B. 4, 5, 6 e.a.]. Überraschenderweise sind Phlorotannine aber nur in verschwindend geringer Menge extrahierbar, ausserdem fehlen die sonst immer zu beobachtenden höhermolekularen Dehydropolymerisationsprodukte. Die gesammelte *D. dichotoma* epiphytierte auf *Cystoseira baccata*, die erhebliche Mengen an Phlorotanninen enthält. Es wäre somit denkbar, daß es sich bei den isolierten Substanzen nicht um Stoffwechselprodukte aus *D. dichotoma* sondern um adsorbierte Ausscheidungsprodukte aus

C. baccata handelt. Dagegen spräche, dass in *C. baccata* zwar Difucol aber kein Diphlorethol, sondern Bifucalol gefunden wurde [7], das wiederum in *D. dichotoma* fehlt. Unerklärlich bliebe auch, warum nur die Dimerisationsprodukte und keine der zahlreichen höheren Oligomeren aus *C. baccata* von *D. dichotoma* aufgenommen worden sind.

EXPERIMENTELLES

500 g gefriergetrocknete *D. dichotoma* wurden in der zuvor beschriebenen Weise [2] extrahiert und die nach dem Abfiltrieren der lipophilen Anteile mit $CHCl_3$ ausgeschüttelte wäßrige Phase gefriergetrocknet und mit MeOH ausgezogen; Ausbeute 22 g eines methanollöslichen Rohextraktes, der überwiegend aus Mannit besteht. Nach dem Acetylieren wurden die Phenolacetate SC an Kieselgel mit CH_2Cl_2 - Me_2CO (49:1) angereichert und durch wiederholte DC an Kieselgel F_{254} -Platten (Merck, 0,25 mm) mit $CHCl_3$ - Me_2CO (47:3) vom restlichen Mannitacetat abgetrennt. Die interessierenden Zonen wurden ausgekratzt, mit $CHCl_3$, Me_2CO mehrmals eluiert und zuletzt aus MeOH umkristallisiert. Insgesamt wurden 22 kg gefriergetrocknete Algen extrahiert und ergaben: *Phloroglucintriacetat* (1), R_f 0,059, Ausb.: 4,5 mg, Smp 105–107°, *Diphloretholpentaacetat* (2), R_f 0,53, Ausb.: 11,2 mg, Smp 112–114° (MeOH) (Lit. [2] 113–114°), *Difucolhexaacetat* (3), R_f 0,49, Ausb.: 7,4 mg, Smp 177–178° (Lit. [8] 177–178°).

Anerkennungen—Wir danken der DFG für eine Sachbeihilfe, Frl. Koch für die Aufnahme der NMR-Spektren, den Herren Proff. Günther und Vogel für die Möglichkeit, auf dem ihnen von der DFG zur Verfügung gestellten Gerät messen zu können und der Station Biologique de Roscoff für einen Arbeitsplatz zur Sammlung der Algen.

LITERATUR

1. Glombitza, K.-W., Rösener, H.-U., Vilter, H. und Rauwald, W. (1973) *Planta Med.* **24**, 301.
2. Glombitza, K.-W., Rösener, H.-U. und Müller, D. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1115.
3. Glombitza, K.-W., Rauwald, H.-W. und Eckhardt, G. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1403.
4. Feldmann, G. und Guglielmi, M. G. (1972) *Compt. Rend.* **275**, 751.
5. Munda, J. (1962) *Acta Adriat.* **10**, 3.
6. Pratt, S. (1931) *Protoplasma* **13**, 397.
7. Glombitza, K.-W., Wiedefeld, G. und Eckhardt, G. *Arch. Pharm.* im Druck.
8. Glombitza, K.-W., Rösener, H.-U. und Koch, M. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1279.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 2036–2038. Pergamon Press. Printed in England.

DIHYDROCHALCONES FROM *VIBURNUM DAVIDII* AND *V. LANTANOIDES*

SØREN ROSENDAL JENSEN, BENT JUHL NIELSEN and VIGGO NORN

Department of Organic Chemistry, The Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark

(Revised received 12 June 1977)

Key Word Index—*Viburnum davidii*; *V. lantanoides*; Caprifoliaceae; dihydrochalcones; davidioside; davidigenin; 4'-O-methyldavidioside; 4'-O-methyldavidigenin; ^{13}C -NMR.

INTRODUCTION

Known dihydrochalcones from natural sources are few and of sporadic occurrence. Williams, in a review [1], presented a list of 5 glycosides and two free dihydrochalcones from 5 plant families: Hemionitidaceae (ferns), Liliaceae, Salicaceae, Rosaceae and Ericaceae (angiosperms).

*In agreement with B. A. Bohm, University of British Columbia, Canada (ref. 2).

From *Viburnum davidii* (Caprifoliaceae) Bohm and Glennie [2] isolated the glucoside (1), characterized by hydrolysis to glucose and 2',4,4'-trihydroxydihydrochalcone (2). For 1, only UV-data were given, proving that glucose was attached to the 2'-oxygen.

RESULTS AND DISCUSSION

From leaves of *V. davidii* Franch., we have isolated 1 and the corresponding aglucone 2, for which we