

1 hr auf 70°. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 4 mg **26**, farbloses Öl, ¹H-NMR s. Tabelle 1. 4 mg **26** in 1 ml MeOH erwärmte man 5 min mit 50 mg KOH in 0.3 ml Wasser auf 50°. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 2 mg **24**, identisch mit dem Naturstoff.

3-Methoxy-1-[1-methoxyisobutyl]-phloroglucin-2,4(O)-dimethylether (22). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3320 (OH); 1623, 1600, 1520 (Aromat). MS: M^+ *m/e* 270.147 (9%) ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$); -MeOH 238 (95); - C_3H_7 227 (100); 238 - 'Me 223 (23); 223 -MeOH 191 (78). 5 mg **22** erwärmte man 1 hr mit 1 ml Ac_2O auf 70°. Nach DC erhielt man 4 mg **26**, identisch mit dem aus **21** erhaltenen Produkt.

3-Methoxy-1-isobutyl-phloroglucin-2,4(O)-dimethylether (23). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3465 (OH); 1635, 1620, 1520 (Aromat). MS: M^+ *m/e* 240.136 (15%) ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$); - C_3H_7 197 (100).

3-Methoxy-1-[2-methylprop-1-enyl]-phloroglucin-2,4(O)-dimethylether (24). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3520 (OH); 1620, 1603, 1510 (Aromat). MS: M^+ *m/e* 238.121 (100%) ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$); -'Me 223 (20); 223 -MeOH 191 (81). 10 mg **24** in 2 ml Benzol erwärmte man mit 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure 2 hr zum Sieden. Nach DC (Ether-Petrol, 1:10) erhielt man 7 mg **28**, farbloses

Öl, IR cm^{-1} : 1520 (Aromat). MS: M^+ *m/e* 238.121 (57%) ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$); -'Me 223 (24); 223 -MeOH 191 (100).

Danksagung—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung.

LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 641.
2. Bohlmann, F. und Mahanta, P. K. (1979) *Phytochemistry* **18**, 348.
3. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1929.
4. Harborne, J. B., Mabry, T. J. und Mabry, H. (1975) *The Flavonoids*. Chapman & Hall, London.
5. Talapatra, B., Pradhan, D. K. und Talapatra, S. K. (1976) *Indian J. Chem. (B)* **14**, 300.
6. Bohlmann, F., Zdero, C. und Ziesche, J. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1375.
7. Höfle, G. und Steglich, W. (1972) *Synthesis* 619.

L'ACIDE *O*-MÉTHYL-4' NORSEKIKAIQUE, NOUVEAU *META*-DEPSIDE ISOLÉ D'UN LICHEN DU GENRE *RAMALINA*

LUCIE MOLHO, BERNARD BODO et DARIUS MOLHO

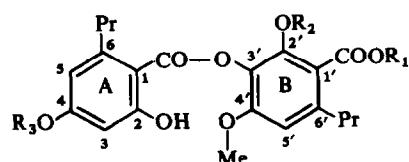
Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon, 75005 Paris, France

(Reçu le 6 avril 1979)

Key Word Index—*Ramalina*; lichen; 4'-*O*-methylnorsekikaic acid; *meta*-depside.

Au cours de l'examen des constituants chimiques d'un lichen du groupe *Ramalina farinacea* (L.) Ach.* provenant des îles Fidji, nous avons caractérisé l'acide (+) usnique, l'acide salazinique et l'acide sékikaïque (**2**) par comparaison avec des échantillons de référence [2]. En plus, nous avons isolé du même lichen une nouvelle substance, F: 159-161°, pour laquelle la structure: acide *O*-méthyl-4' norsékikaïque (**1**) est proposée sur la base de données spectroscopiques et chimiques.

Le spectre dans l'infrarouge de **1** est semblable à celui de l'acide sékikaïque (**2**). Son spectre de RMN (¹H, 80 MHz, CDCl_3 , δ ppm, TMS réf. int.) présente les signaux suivants: 0.98 (6H, *m*, $2\text{CH}_3-\text{CH}_2-$), 1.67 (4H, *m*, $2\text{Me}-\text{CH}_2-$), 2.91 (4H, *t* large, $2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 3.89 (3H, *s*, -OMe), 6.31 (2H, *s*, $\text{H}_3 + \text{H}_5$),



- 1 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$
 2 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}; \text{R}_3 = \text{OMe}$
 3 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{OMe}$

6.45 (1H, *s*, $\text{H}_{5'}$), 10.94 (*s*) et 11.49 (*s* large) (4H, 3-OH + -COOH); il indique la présence de deux chaînes propyles et d'un seul groupe méthoxyde nucléaire.

Le spectre de masse de **1** fait apparaître l'ion moléculaire à *m/e* 404 ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_8$). Les principales fragmentations explicitées dans le Schéma 1 sont analogues à celles observées pour l'acide sékikaïque [3]. La formation des

* Ce lichen a été déterminé par M. le Professeur W. L. Culberson que nous remercions très vivement. Il s'agit d'une nouvelle microespèce appartenant au groupe *R. farinacea* comme l'est *R. asahinae* [1]. Elle sera décrite ultérieurement.

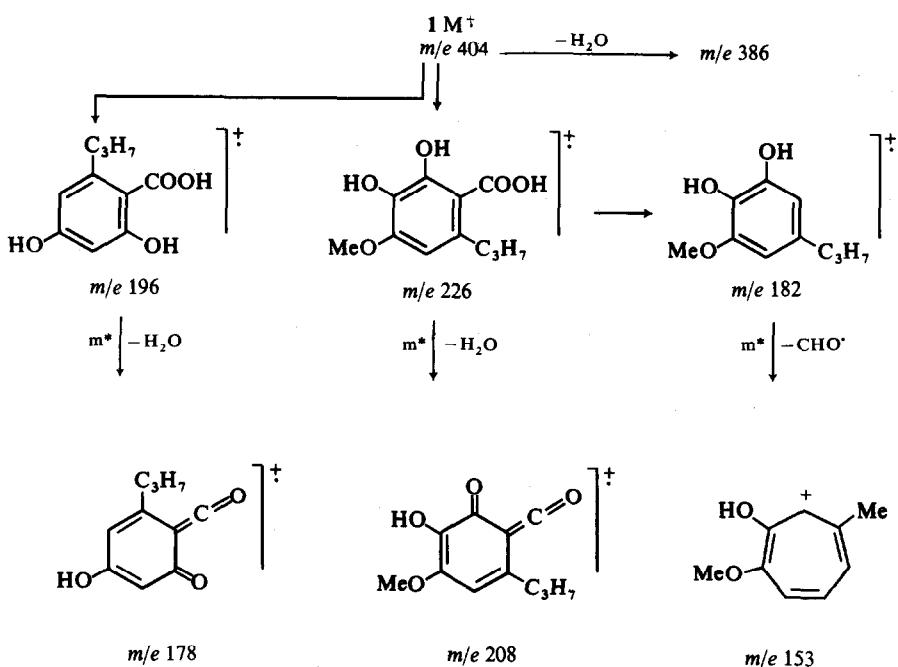


Schéma 1. Fragmentations principales de 1 en spectrométrie de masse.

ions m/e 196 et 226 peut être due à la thermolyse de 1 dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, la liaison ester des depsides étant assez sensible à la chaleur. L'examen des fragments montre la présence du groupe méthoxyle sur le noyau B; les fragments correspondants au noyau B sont identiques pour 1 et 2, ceux correspondants au noyau A sont abaissés de 14 unités de masse dans le spectre de 1.

Dans le but de vérifier la structure avancée, nous avons méthylé par du diazométhane en excès l'acide sékikaique (2) et l'acide *O*-méthyl-4' nortékikaique (1): le même

produit polyméthylé (3) a été obtenu dans les deux cas, ce qui implique le même enchaînement pour les acides 1 et 2. Par ailleurs, l'acide *O*-méthyl-4' nortékikaique a été hydrolysé en milieu acide [4] et deux acides benzoïques ont été obtenus. Leurs structures ont été déterminées par co-chromatographie (couche mince) avec des échantillons de référence, dans trois systèmes de solvants A, B et C [5] (cf. Tableau 1). Les échantillons de référence 4, 5 et 6 ont été préparés par hydrolyse acide: — de l'acide sékikaique (2) (\rightarrow 5 + 6) et — de l'acide dihydrocarboxylique [2] (\rightarrow 4 + 5). Les deux acides benzoïques formés par

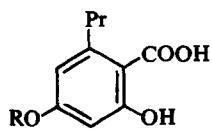
Tableau 1. Données chromatographiques (CCM*)

	A	R_f B	C	Couleur†
1 Acide <i>O</i> -méthyl-4' nortékikaique‡	0.44	0.42	0.39	Orangé bords roses
2 Acide sékikaique	0.56	0.54	0.62	<i>id</i>
4 Acide dihydroxy-2,4 propyl-6 benzoïque	0.52	0.52	0.41	Orangé
5 Acide hydroxy-2 méthoxy-4 propyl-6 benzoïque	0.65	0.68	0.64	Orangé
6 Acide dihydroxy-2,3 méthoxy-4 propyl-6 benzoïque	0.44	0.34	0.31	Rose
Atranorine (référence standard) [2]	0.82	0.67	0.75	
Acide norstictique (référence standard)	0.53	0.33	0.36	

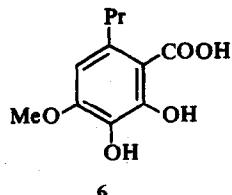
* Gel de silice (Merck 60 F254). Solvant A, C_6H_6 -dioxane-HOAc (90:25:4); solvant B, *n*-hexane-Et₂O-HCO₂H (60:48:12); solvant C: toluène-HOAc (17:3).

† Coloration du spot après pulvérisation d'H₂SO₄ concentré, puis chauffage de la plaque.

‡ Nomenclature anglaise: (1) = 4'-*O*-methylnorstictic acid; (4) = 2,4-dihydro-6-propylbenzoic acid; (5) = 2-hydroxy-4-methoxy-6-propylbenzoic acid; (6) = 2,3-dihydroxy-4-methoxy-6-propylbenzoic acid.



4 R = H
5 R = Me



6

hydrolyse de 1 ont été identifiés comme les acides 4 et 6.

La structure 1 peut donc être proposée pour le nouveau *meta*-depside.

PARTIE EXPÉIMENTALE

Isolement. Le lichen *Ramalina* sp. (déposé Herbier Muséum Paris N° B 358), récolté à Kabara Island (îles Fidji) (45 g) est extrait en continu par de l'éther éthylique. L'éther évaporé, le résidu est dissous dans de l'acétone. La solution acétone est déposée l'acide salazinique (110 mg) F \approx 265° déc., litt. 260–280° [2]. Les eaux mères sont chromatographiées (CCM, Si gel, solvant C). On isole ainsi: l'acide (+) usnique (47 mg) F 201–203°, litt. 203° [2], l'acide sékikaique (2) (270 mg, F 149–150°, litt. 150–151° [2] et l'acide *O*-méthyl-4' nortékaique (1) (8 mg) F 159–161° (acétone); IR (pastille KBr) ν_{max} cm⁻¹: 3360, 2960, 2870, 1660 ép., 1645, 1620, 1505, 1255, 1190, 1140. Spectre de masse (70 eV, 190°): *m/e* 404 (M⁺ 0.1%), 386 (0.2), 360 (1), 330 (0.6), 227 (2), 226 (18), 209 (10), 208 (36), 207 (2), 197 (3), 196 (31), 183 (6), 182 (49), 181 (3), 180 (7), 179 (50), 178 (75), 163 (5), 162 (11), 154 (13), 153 (100), 152 (16), 151 (5), 150 (13), 138 (5), 137 (7), 124 (23), 123 (15), 122 (7), 121 (15), 110 (3), 44 (30). Pics métastables à: 191.4, 161.6, 128.6 et 126.4.

Nomenclature systématique: Acide hydroxy-2-[(dihydroxy-2,4-propyl-6 benzoyl) oxy]-3 méthoxy-4 propyl-6 benzoïque.

Préparation de l'ester 3. A l'acide sékikaique dissous dans de l'éther on ajoute en plusieurs fois un excès de diazométhane et on laisse reposer 12 hr à temp. ambiante. Le produit obtenu est purifié par chromatographie et cristallisé dans l'acétone. On obtient (3) F 102–103°. RMN (CDCl₃, TMS réf. int., δ ppm): 0.93 et 0.98 (6H, 2t, *J* = 7 Hz, —CH₂—CH₂—CH₃), 1.67 (4H, *m*, —CH₂—CH₂—Me), 2.59 (2H, *t* large) et 2.98 (2H, *t* large) (2 Ar—CH₂), 3.79 (3H, *s*), 3.83 (6H, *s*) et 3.90 (3H, *s*) (4 OMe), 6.39 (2H, *s*, H₃ + H₅), 6.61 (1H, *s*, H₅), 12.00 (1H, *s*, OH). Spectre de masse *m/e*: 447 (1%), 446 (4, M⁺), 415 (1), 384 (3), 353 (1), 255 (2), 254 (14), 225 (5), 224 (2), 223 (11), 222 (8), 221 (3), 208 (10), 194 (16), 193 (100), 192 (20), 179 (4), 178 (2), 177 (3), 175 (2), 166 (3), 165 (4), 164 (8), 163 (3), 151 (2), 149 (2), 135 (12), 122 (1), 121 (3), 107 (2), 105 (2). Le composé 1 est méthylé suivant la même technique.

Hydrolyse de 1. 1 mg de depside est dissous dans 10 fois son poids d'H₂SO₄ concentré à 0° et maintenu 30 min à cette temp. La mélange est jeté sur de la glace et extrait à l'éther. L'extrait éthétré est chromatographié (cf. Tableau 1). Les acides sékikaique et divaricataque sont hydrolysés selon la même technique.

Remerciements—Nous remercions Monsieur le Professeur B. Salvat, Directeur à l'E.P.H.E., qui a récolté le lichen utilisé pour cette étude. Les spectres de masse ont été réalisés par M. J.-P. Brouard (appareil Thomson-Houston THN 208) et ceux de RMN par M. D. Davoust (appareil Brüker WP 80 DS).

BIBLIOGRAPHIE

1. Culberson, W. L. et Culberson, C. F. (1978) *J. Jpn. Botany* **51**, 374.
2. Culberson, C. F. (1969) *Chemical and Botanical Guide to Lichen Products*. The University of North Carolina Press, Chapel Hill; (1970) *Bryologist* **73** (Suppl.), 177.
3. Elix, J. A. et Norfolk, S. (1975) *Aust. J. Chem.* **28**, 399.
4. Culberson, C. F. (1972) *J. Chromatogr.* **72**, 113.
5. Culberson, C. F. (1970) *J. Chromatogr.* **46**, 85.