

OVOSÄURE, EIN NEUES TRIDEPSID AUS DER FLECHTE *PARMELIA SUBSTYGIA**

SIEGFRIED HUNECK,† KLAUS SCHREIBER† und GÖRAN SUNDHOLM‡

† Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der
Wissenschaften der DDR, DDR-401 Halle/Saale, Weinberg, German Democratic Republic, ‡Kemiska Institutionen,
Uppsala Universitet, Box 531 S-751 21 Uppsala 1, Sweden

(Received 31 July 1979)

Key Word Index—*Parmelia substygia*; Parmeliaceae; ovoic acid; 2'-O-methylgyrophoric acid; tridepside.

Abstract—The structure of ovoic acid, a new tridepside from the lichen *Parmelia substygia* Ras. has been elucidated as 2'-O-methylgyrophoric acid by ^{13}C and ^1H NMR, by UV spectroscopy and by hydrolysis to orsellinic and isoeverninic acids.

EINLEITUNG

Parmelia substygia Räs. ist nach Esslinger [1] vor allen anderen Arten der Untergattung *Melanoparmelia* dadurch ausgezeichnet, daß sie als einzige neben Gyrophorsäure zwei weitere, bisher unbekannte Verbindungen, WG-1 und WG-2, enthält. Während einer Expedition durch die Mongolische Volksrepublik sammelte der eine von uns (S.H.) auf Granitfelsen im Changai-Gebirge eine Parmeliacee, die als *P. substygia* bestimmt wurde und deren Me_2CO -Extrakt im DC tatsächlich neben Gyrophorsäure das Vorliegen von zwei weiteren Flechtenstoffen zeigte, die keinen bekannten Verbindungen zugeordnet werden konnten. Wir haben die Substanz mit dem niedrigeren R_f -Wert, die wir Ovosäure (Englisch ovoic acid) nennen und die offenbar mit Esslinger's WG-2 identisch ist, isoliert und deren Struktur aufgeklärt. Darüber berichten wir nachstehend. Der Name Ovosäure leitet sich vom mongolischen Wort 'obo' (wissenschaftliche Transliteration 'ovo') ab. Ovo's sind Steinpyramiden auf Berggipfeln und kultische Opferstätten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ovosäure (**1**) hat den Schmp. 178–180°, gibt eine tiefrote Färbung mit NaOCl und eine violette Färbung mit FeCl_3 (in EtOH). Das UV-Spektrum (in MeOH) zeigt drei Maxima bei 214 ($\log \epsilon$ 4,63), 272 ($\log \epsilon$ 4,19) und 302 nm ($\log \epsilon$ 3,95), entsprechend einer Depsidstruktur. Das Massenspektrum von **1** zeigt nur Fragmentionen, die im experimentellen Teil zugeordnet werden. Im ^1H NMR-Spektrum der Ovosäure (100 MHz, Aceton- d_6 , δ -Werte) werden folgende Signale beobachtet: 2,46 (3H, s, —Me), 2,63 (3H, s, —Me), 2,64 (3H, s, —Me), 3,96 (3H, s, —OMe), 6,31, 6,34, 6,39, 6,41 (2H, $2 \times d$, $J = 2,7$ Hz, 2 arom. —H), 6,70, 6,73, 6,75, 6,78, (2H, $J = 2,7$ Hz, 2 arom. —H), 6,88,

6,90, 7,04, 7,06 (2H, $J = 1,95$ Hz, 2 arom. —H), 10,2 und 11,25 (4H, bs 3 —OH, —CO₂H). Ovosäure gibt mit CH_2N_2 (1 min bei 0°) Ovosäuremethylester (**2**), der mit $\text{Ac}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ zum Tri-O-acetyl-ovosäuremethylester (**3**) reagiert. Dies beweist das Vorliegen einer Carboxylgruppe und von drei phenolischen Hydroxylgruppen im Molekül von **1**. Die Gegenwart von 6 aromatischen Protonen, das Muster der entsprechenden NMR-Signale (3 mal zwei *d*), die Gegenwart von drei Methylgruppen, von drei phenolischen OH-Gruppen und von einer Carboxylgruppe legen nahe, daß es sich bei **1** um einen Gyrophorsäuremonomethyläther handelt. Da Ovosäure mit NaOCl eine rote Färbung gibt, muß sie entweder mit 2'-O-Methylgyrophorsäure (**1**) oder der isomeren 2"-O-Methylverbindung identisch sein. Die Struktur **1** wird durch die ^{13}C NMR-Spektren (29,05 MHz, δ -Werte) von **1**, **2** und **3** bewiesen (Tabelle 1).

Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome in den S, M und A Teilen der Moleküle stimmen ausgezeichnet mit den chemischen Verschiebungen der entsprechenden C-Atome in Lecanorsäure (**4**), Evernsäuremethylester (**5**), Tetra-O-methylgyrophorsäuremethylester (**6**) und Acetyltenuorin (**7**) überein [2].

Schließlich haben wir Struktur **1** durch Hydrolyse der Ovosäure mit konz. H_2SO_4 zu Orsellinsäure und Isoeverninsäure bewiesen. Die entsprechende Hydrolyse von **2** liefert Orsellinsäure, Isoeverninsäure und Orsellinsäuremethylester.

Ein verwandtes Tridepsid, 4,2"-Di-O-methylgyrophorsäure, haben kürzlich Nicollier *et al.* [3] aus *Evernia prunastri* (L.) Ach. isoliert.

P. substygia sehr ähnlich ist *Parmelia tominii* Oxn. [4], von der wir eine Aufsammlung aus dem Chenteij-Gebirge (Mongolische Volksrepublik) untersucht haben. Die DC-Analyse ergab das Vorliegen von Gyrophorsäure, Umbilicarsäure und einer Verbindung, die wahrscheinlich mit Esslinger's WG-1 identisch ist. *P. tominii* und *P. substygia* unterscheiden sich

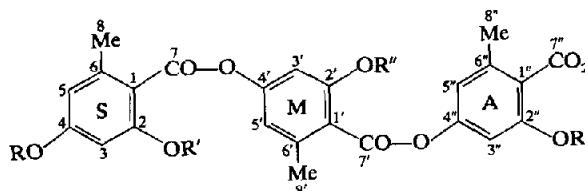
*Mitt. 120 "Flechteninhaltsstoffe". Mitt. 119: Huneck, S., Sundholm, G. und Follmann, G. (1980) *Phytochemistry* **19**, 645.

Tabelle 1. ^{13}C NMR-Daten von 1-7

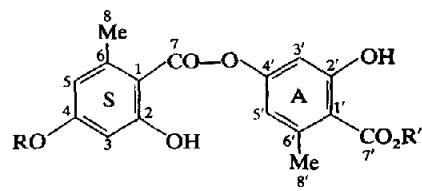
	Verbindung						
	1 A*	2 C	3 C	4 A	5 C	6 C	7 C
C-1	104,6	104,1	123,8	104,5			
C-2	166,7	162,2	149,9	166,6			
C-3	101,7	101,4	114,5	101,7			
C-4	163,9	164,1	152,4	164,0			
C-5	112,8	112,2	121,6	112,8			
C-6	144,7	144,0	140,6	144,5			
C-7	170,6	169,8	163,6	170,1			
C-8	24,4	24,3	20,9 [†]	24,4			
C-2'-OCOCH ₃			20,7 [†]				
C-4'-OCOCH ₃			20,9 [†]				
C-2'-OCOMe			168,4 [‡]				
C-4'-OCOMe			168,7 [‡]				
C-1'	121,3	120,5	120,2		120,0		
C-2'	158,8	158,2	158,1		157,8		
C-3'	104,7	103,4	102,6		102,6		
C-4'	153,0	152,0	151,8		152,1		
C-5'	116,6	115,7	115,1		115,5		
C-6'	138,7	138,5	138,5		138,9		
C-7'	165,6	165,3	165,0		165,5		
C-8'	19,3	19,4	19,6		19,5		
C-2'-OCH ₃	56,8	56,3	56,2				
C-1"	110,9	110,4	122,1	111,0	110,3	122,2	
C-2"	165,5	166,0	149,3	165,3	166,4	149,3	
C-3"	109,0	108,4	114,2	109,3	108,7	114,3	
C-4"	155,8	154,8	152,4	154,9	153,8	151,3	
C-5"	117,0	116,4	121,2	117,1	116,5	121,4	
C-6"	144,7	143,3	139,9	144,6	143,3	139,9	
C-7"	173,5	171,6	166,1	173,6			
C-8"	24,0	23,9	20,5 [†]	23,9		20,4	
C-1"-CO ₂ CH ₃			52,0	52,2			
C-2"-OCOCH ₃			21,0 [†]				
C-2"-OCOMe			168,8 [‡]				

*Lösungsmittel: A = Aceton- d_6 , C = CDCl₃.

Die mit [†] und [‡] gekennzeichneten Werte sind untereinander austauschbar. Die unter C-1" bis C-8" bei **4** und **5** aufgeführten Werte entsprechen eigentlich den C-Atomen C-1' bis C-8', sind aber an dieser Stelle in die Tabelle eingefügt worden, weil es sich hier um die A-Teile der Verbindungen handelt.



R	R'	R''	R'''	R''''
1	H	H	Me	H
2	H	H	Me	Me
3	Ac	Ac	Me	Me
6	Me	Me	Me	Me
7	Me	Ac	Ac	Me



R	R'
4	H
5	Me

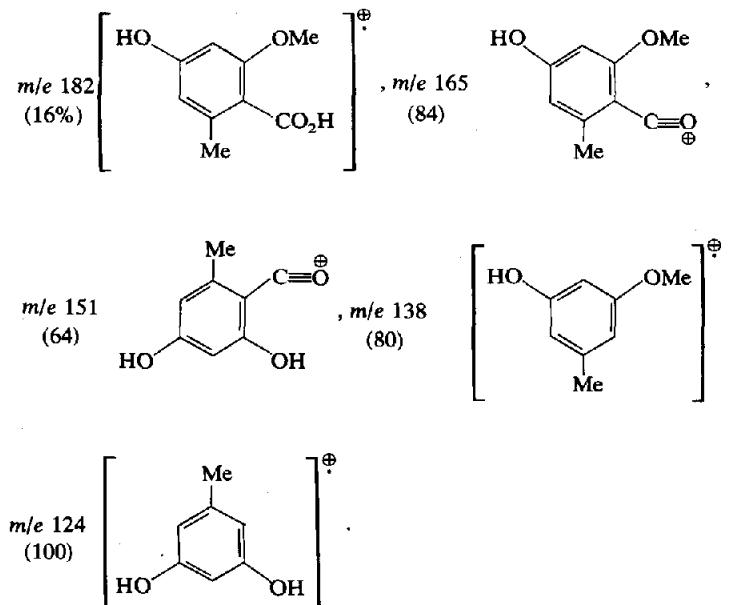
also in chemischer Hinsicht derart, daß erstere an Stelle von 2'-O-Methylglyphorsäure die isomere 2-O-Methylglyphorsäure (= Umbilicarsäure) enthält. Esslinger [1] erwähnt *P. tominii* in seiner chemosystematischen Revision der braunen Parmeliae nicht, da ihm von dieser Art kein Vergleichsmaterial zur Verfügung stand.

EXPERIMENTELLES

Extraktion von *Parmelia substygia*. Die lufttrockene und gemahlene Flechte (189 g, Mongolische Volksrepublik, Changai, in der Nähe des Aimak-Zentrums Zezerleg; leg. S. Huneck, 27. Juni 1978, det. T. Ahti, März 1979; Vergleichsmaterial unter der Nr. MVR-89 im Flechtenherbar von S. H.) wird 16 hr mit Et₂O extrahiert, das Lösungsmittel

verdampft, der Rückstand dreimal mit Hexan gewaschen und mit 30 ml MeOH 5 min bei Raumtemperatur verrührt. Der schwerlösliche Rückstand (A) wird abgesaugt, das Filtrat mit Aktivkohle entfärbt, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand dreimal aus MeOH und einmal aus $\text{Me}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_6$ umkristallisiert, wobei 0,4 g (0,2 %) Ovosäure (1) in Nadelchen vom Schmp. 178–180° und dem R_f -Wert 0,30

(Kieselgel Merck 254+366, $\text{HCO}_2\text{H}-\text{Et}_2\text{O}$ -Hexan, 1:4:6, UV) resultieren. Gyrophorsäure hat unter gleichen DC-Bedingungen R_f 0,34 und Umbilicarsäure R_f 0,27, $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ (482,4). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 690, 840, 890, 954, 990, 1038, 1054, 1090, 1130, 1190, 1240, 1302, 1378, 1412, 1446, 1486, 1596, 1644 (—CO—), 1740 (—CO—), 3000, 3200 und 3500 (—OH). MS:



Der Rückstand A liefert nach Kristallisation aus $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ 1,6 g (0,8 %) Gyrophorsäure.

2'-O-Methylgyrophorsäuremethylester (2). Aus 1 (80 mg) mit CH_2N_2 in $\text{Me}_2\text{CO}-\text{Et}_2\text{O}$ bei 0° in 30 sec: Prismen (60 mg) vom Schmp. 158–159° (aus $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}$). $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ (496,4). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm(log ε): 214(4,42), 271 (4,01) und 302 nm (3,71). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 690, 760, 798, 818, 858, 886, 930, 960, 990, 1006, 1040, 1056, 1090, 1110, 1190, 1250, 1306, 1362, 1412, 1440, 1596, 1646, (—CO—), 1740 (—CO—), 3000, 3200 und 3500 (—OH). ^1H NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 2,45 (3H, s, —Me), 2,56 (3H, s, —Me), 2,59 (3H, s, —Me), 3,48 (3H, s, —CO₂Me), 3,96 (3H, s, —OMe), 6,27 (2H, s, 2 arom. —H), 6,63, 6,76 (2H, 2×d, J = 2,4 Hz, 2 arom. —H), 6,71 (2H, s, 2 arom. —H), 8,2 (1H, bs, C-4-OH), 11,36 (1H, s, —OH), 11,36 (1H, s, —OH).

2,4,2"-Tri-O-acetyl-2'-O-methylgyrophorsäuremethylester (3). Aus 2 (70 mg) und einem Gemisch aus $\text{Ac}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$, 50:1 (2 ml) bei Raumtemperatur in 24 hr. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt in CHCl_3 über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert und aus $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}$ umkristallisiert: Plättchen vom Schmp. 166–167° (55 mg). $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$ (622,5). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 768, 780, 814, 846, 854, 900, 1022, 1040, 1088, 1128, 1190, 1244, 1288, 1310, 1364, 1424, 1584, 1750 (—CO—) und 2960. ^1H NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 2,25, 2,27, 2,28 (3×3H, 3×s, 3×—OAc), 2,44 (6H, s, 2×—Me), 2,55 (3H, s, —Me), 3,87, 3,88 (2×3 —H, 2×s, —CO₂Me, —OMe), 6,67, 6,69, 6,72, 6,74 (2H, 2×d, J = 2Hz, 2 arom. —H), 6,88, 6,90, 7,03, 7,05 (2H, 2×d, J = 1,95Hz, 2 arom. —H), 6,95, 6,97, 6,97, 6,99 (2H, 2×d, J = 2Hz, 2 arom. —H).

Hydrolyse von 2'-O-Methylgyrophorsäure (1) und 2'-O-Methylgyrophorsäuremethylester (2). 2'-O-Methylgyrophorsäure (1) (5 mg) wird bei 0° 20 min lang mit konz.

H_2SO_4 (1 ml) behandelt, der Ansatz auf Eis gegossen, mit Et_2O extrahiert, der Extrakt mit Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* eingedampft. Der Rückstand zeigt im DC (Kieselgel Merck PF 254+366, $\text{HCO}_2\text{H}-\text{Et}_2\text{O}$ -Hexan, 1:4:6, UV) zwei Flecken mit den R_f Werten 0,57 und 0,26, entsprechend Orsellinsäure bzw. Isoeverninsäure. Die analog durchgeführte Hydrolyse von 2'-O-Methylgyrophorsäuremethylester zeigt im DC drei Flecken mit den R_f Werten 0,64, 0,57 und 0,26, entsprechend Orsellinsäuremethylester, Orsellinsäure und Isoeverninsäure.

Parmelia tominii Oxn. Mongolische Volksrepublik, 10 km nördlich von Ulan-Bator auf Steppenhügel auf Steinen; leg. S. Huneck, 18. Juni 1978, det. U. Tzogt, 20. Juni 1978; Vergleichsmaterial unter der Nr. MVR-8 im Flechtenherbar von S. H.

Danksagung—Herrn Dr. T. Ahti (Abteilung für Botanik der Universität Helsinki) und Dr. U. Tzogt (Institut für Botanik der mongolischen Akademie der Wissenschaften in Ulan-Bator) danken wir für die Bestimmung der Flechtenproben. Der eine von uns (S. H.) dankt der A.d.W. der DDR und der A.d.W. der MVR für die Finanzierung der Expedition durch die Mongolische Volksrepublik.

LITERATUR

1. Esslinger, T.L. (1977) *J. Hattori Bot. Lab.* **42**, 1.
2. Sundholm, G. und Huneck, S. (1980) Publikation in Vorbereitung.
3. Nicollier, G., Rebetez, M. und Tabacchi, R. (1979) *Helv. Chim. Acta* **62**, 711.
4. (1971) *Handbuch der Flechten der U.S.S.R. (russ.)*, Bd. 1, S. 307. Nauka, Leningrad.