

TRIFUHALOL, EIN NEUER TRIPHENYLDIATHER AUS  
HALIDRYS SILIQUOSA (1)

Karl-Werner Glombitza und Eberhard Sattler  
Pharmakognostisches Institut der Universität , Bonn, Nussallee  
BR-Deutschland

(Received in Germany 9 July 1973; received in UK for publication 17 September 1973)

Phaeophyceen enthalten in häufig erheblicher Menge phenolische Substanzen, die wenigstens zum Teil die Eigenschaften von Gerbstoffen haben. Sie werden offensichtlich in den sogenannten "Physoden" (2) gebildet und können in den Zellen gespeichert oder in das Meerwasser ausgeschieden werden (3).

Aus Extrakten ( Äthanol 80 % ) der Fucacee Halidrys siliquosa (L.) Lyngbye ließ sich nach Abtrennung der lipophilen Bestandteile mit Essigester ein Gemisch instabiler, phenolischer Substanzen in einer Menge von ca 5,6 % ( bezogen auf Trockengewicht ) isolieren.

Die Verbindungen sind nur als Permethylo- oder Peracetylderivate manipulierbar. Nach der Abtrennung des hochmolekularen Anteiles konnte aus dem peracetylierten Phenolgemisch durch preparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Butanon ( 85 : 10 ) unter anderem in geringer Menge (0,0035 %) kristallin eine Trifuhalolactat ( I-octaacetat) genannte Verbindung isoliert werden.

I-octaacetat ( Smp. 117 - 123<sup>0</sup>, aus Methanol, UV :  $\lambda_{\max}$  233 nm,  $\epsilon$  = 25 500; 273 nm,  $\epsilon$  = 4700 ) hat ein massenspektrometrisch ermitteltes Molekulargewicht von 726.61 entsprechend der Summenformel  $C_{34}H_{30}O_{18}$ . Aus dem Molekulation können im 70eV-MS bis zu 8 Bruchstücke mit 42 Masseneinheiten (  $C_2H_2O$  , Keten ) bis zu einem Ion bei m/e 390 (  $C_{18}H_{14}O_{10}$  ) abgespalten werden. Weitere charakteristische Bruchstücke sind Ionen bei m/e 266 (  $C_{12}H_{10}O_7$  ), 250 (  $C_{12}H_{10}O_6$  ), 142 (  $C_6H_6O_4$  )

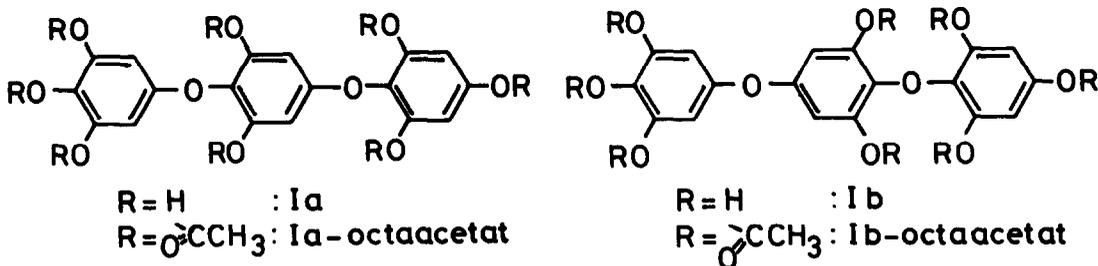
und 126 (  $C_6H_6O_3$  ). Acht der zehn Sauerstofffunktionen von I sind demnach phenolische OH-Gruppen und zwei die Brückenatome eines Triphenyldiäthers.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum finden sich zwei Signale für je zwei aromatische Protonen bei  $\tau$  3.29 und 3.24, deutlich abgesetzt von einem dritten Singulett ( 2 H ) bei  $\tau$  2.95 ( in Hexadeuteroacetone ). Die acht Acetylgruppen bedingen zwei Signale für je 3 H bei  $\tau$  7.75 und 7.76 und drei Signale für je 6 H bei  $\tau$  7.77, 7.89 und 7.84.

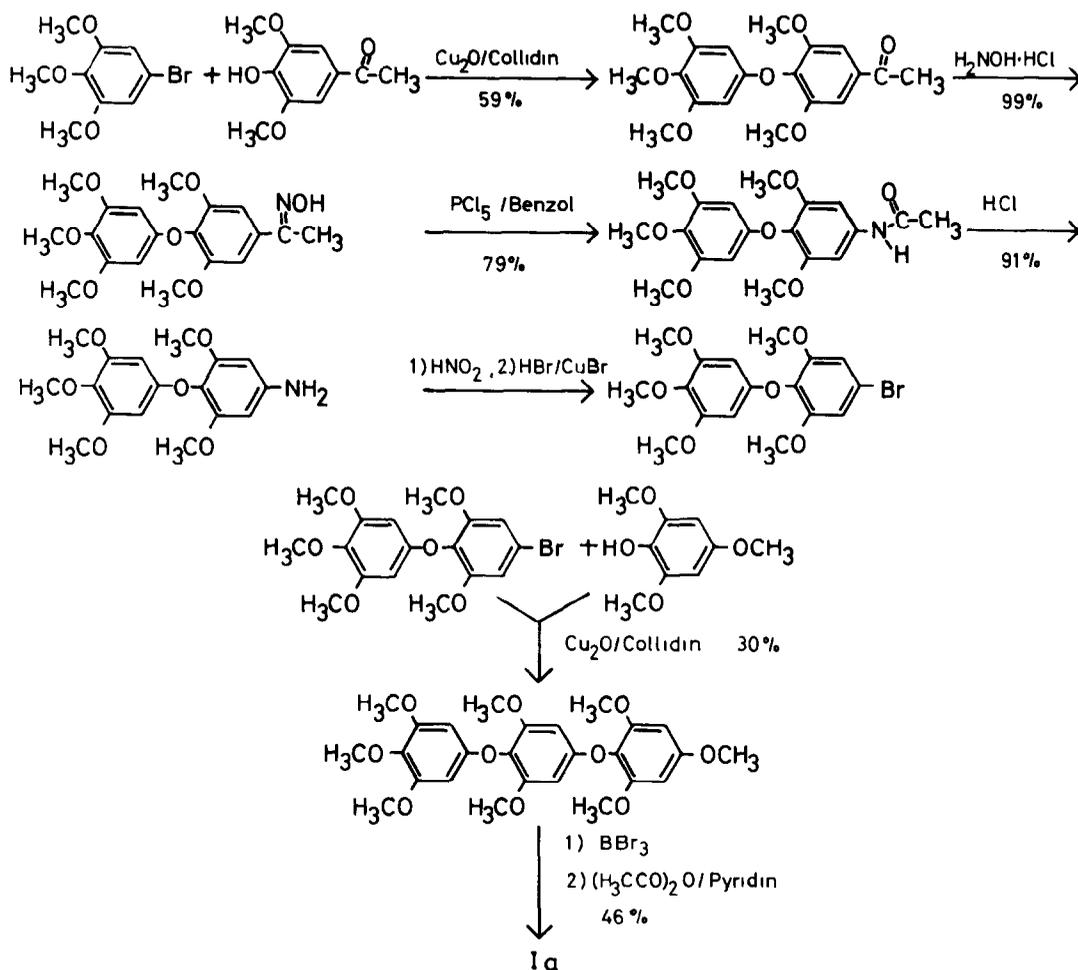
Diese Spektren lassen sich nur deuten, wenn man annimmt, daß drei Benzolringe vorliegen, die jeweils vierfach durch Sauerstoff substituiert und durch eine Ätherbrücke miteinander verbunden sind.

Ein Vergleich der IR-Spektren des 1,2,3,4-, des 1,2,3,5- ( II ) und des 1,2,4,5-Tetraacetoxybenzols mit dem des I-octaacetates ( 1770, 1610, 1475, 1425, 1363, 1212, 1180, 1105, 1042, 1012, 987, 895, 871, 830, 805  $cm^{-1}$  ) zeigt, daß nur II wie I-octaacetat eine Bande bei 1610 und 1105  $cm^{-1}$  und eine charakteristische Aufspaltung im Bereich von 800 - 900  $cm^{-1}$  zeigt.

Durch die Messung der Kopplungskonstanten  $J_{H,H}$  bei der Aufspaltung der  $^{13}C$ -Satelliten-Signale gelingt der Beweis, daß die aromatischen Protonen in allen 3 Ringen metaständig sind. Für II wurde ein  $J_{H,H}$  von 2.5 Hz (  $J_{^{13}CH}$  164 Hz ) gefunden. 1,2,4,5-Tetraacetoxybenzol zeigt erwartungsgemäß nur ein  $J_{H,H}$  um 0,6 Hz. In I-octaacetat finden sich drei Signale mit einem  $J_{H,H}$  von 2,7 - 2,8 Hz. Da im  $^1H$ -NMR-Spektrum der  $^{12}C$ -Moleküle von I-octaacetat keine Kopplung der metaständigen Protonen nachweisbar war, muß das Molekül symmetrisch gebaut sein. Die Symmetrieebene muß durch die beiden magnetisch nicht gleichwertigen Acetoxygruppen gehen. Da zwei aromatische Protonenpaare (  $\tau$  3.29, 3.24 ) annähernd gleich, aber stärker als das dritte abgeschirmt sind (  $\tau$  2.95 ), kann für I nur eine der Strukturen Ia oder Ib angenommen werden.



Beim Kochen mit 2 N KOH spaltet I Phloroglucin ab. Die Bildung von Phloroglucin aus Phaeophyceentanninen ist bereits in anderen Labors beobachtet worden (4) Darüber hinaus ist in unserem Labor kürzlich in *Halidrys siliquosa* und anderen Braunalgen freies Phloroglucin nachgewiesen worden (5). Aus biogenetischen Erwägungen sollte damit dem Vorschlag Ia der Vorzug gegeben werden. Ein inzwischen durch Totalsynthese gewonnenes Ia-octaacetat (1,3-Diacetoxy-2-(3',4',5'-triacetoxyphenoxy)-5-(2'',4'',6''-triacetoxyphenoxy)-benzol (6) stimmte in allen Eigenschaften mit dem aus der Alge isolierten Trifluhalolactacetat überein:



Aus *Halidrys siliquosa* konnten wir außer Ia noch höhermolekulare Verbindungen isolieren. Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung, das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und das IR-Spektrum einer dieser Substanzen lassen vermuten, daß es sich um den homologen Hexaphenylpentaäther handelt. Bei einer weiteren Verbindung haben wir Hinweise darauf, daß es sich um einen Tetraphenyltriäther handeln konnte.

In *Bifurcaria rotunda* wurde inzwischen in unserem Labor außer Trifuhalol noch ein Bifuhalol genanntes niederes Homologes gefunden ( 7 ). Bifuhalol und Trifuhalol scheinen die niedermolekularen Glieder einer homologen Reihe von Polyhydroxypolyphenylathern zu sein. Zumindest die höheren Glieder zeigen die für Gerbstoffe charakteristischen Eigenschaften. Die Phaeophyceantannine gehören demnach weder zu den Catechingerbstoffen noch zu den Gallotanninen.

#### Dank

Wir danken der DFG für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln, der Station Biologique de Roscoff für die Möglichkeit, dort Algen aufarbeiten zu können, Herrn Prof. Dr. Gunther, Universität Köln ( H-NMR-Spektroskopie der  $^{13}\text{C}$ -Sattelliten ), Herrn Prof. Dr. Tschesche, Universität Bonn und Herrn Dr. Görlitz, Dynamit Nobel AG Troisdorf für die Anfertigung der NMR- und Massenspektren und Herrn Prof. Dr. Zymalkowski für wertvolle Hinweise bei der Synthese.

#### Literatur

- (1) Antibiotica aus Algen,<sup>16</sup>. Mitt. ; 9.Mitt. : K.-W.Glombitza, H.Stoffelen, K. Murawski, J.Bielaczek, H.Egge, Planta med. im Druck
- (2) E.Crato, Ber. deut. botan. Ges. 10, 295 (1892)
- (3) J.S.Craigie and J.McLachlan, Can.J.Bot. 42, 23 (1964)
- (4) T.Takahashi, Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku 26, 1 (1964) ; C.Ogino and Y.Taki J.Tokyo Univ. Fish. 43, 1 (1957)
- (5) K.-W.Glombitza, H.U.Rosener, H.Vilter und W.Rauwald, Planta med. im Druck
- (6) E.Sattler, K.-W.Glombitza, in Vorbereitung
- (7) K.-W.Glombitza, H.U.Rosener, im Manuskript