

## Physodol, ein neues Depsidon aus *Hypogymnia physodes*

Components of Lichen, XIII

Physodol, a New Depsidone from *Hypogymnia physodes*

Yngve Solberg

Agrikulturchemisches Laboratorium, Landwirtschaftliche Hochschule, Norwegen

(Z. Naturforsch. **29 c**, 364–367 [1974]; eingegangen am 19. April 1974)

Lichen Chemistry, Depsidone, Physodol

In an investigation of *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. a new depsidone Physodol has been isolated. UV, IR and H<sup>1</sup>MS studies were used in the investigation. The structure of the component is given in Scheme 1.

### Einleitung

Die Flechte *Hypogymnia physodes* wurde, seit Zopf<sup>1</sup> sie 1907 zum ersten Mal studierte, mehrmals chemischen Untersuchungen unterzogen. Diese Art enthält eine unbekannte Komponente, die mit Eisenchlorid eine blaue Färbung gibt. Die dünn-schichtchromatographische Analyse des Extraktes der Flechte wurde von Nuno<sup>2</sup> mit dem Eluierungsmittel Benzen-Dioxan-Essigsäure (25 + 10 + 1) durchgeführt. Mit diesem Eluierungsmittel wurde für die unbekannte Verbindung ein  $R_F$ -Wert von 0,5 erhalten.

Die Absicht meiner Untersuchungen von *Hypogymnia physodes* war es, nähere Kenntnis der unbekannten Komponente zu erhalten. In dieser Arbeit habe ich die UV- und IR-Spektren der Verbindung beschrieben und versucht, die Struktur der Verbindung mit Hilfe von Präzisionsmassenbestimmungen aufzuklären. Weiter habe ich einige Farbreaktionen der reinen Verbindung durchgeführt und diese auf Dünnschicht mit anderen Eluierungsmitteln als in früheren Arbeiten chromatographiert. Die bekannten Verbindungen der Flechte, die bei diesen Untersuchungen isoliert wurden, sind nicht weiter erwähnt.

### Experimentelles

*Hypogymnia physodes* (600 g) wurde von Tannen und Birken bei Trevatn, Oppland (Norwegen),

Sonderdruckanforderungen an Cand. real. Yngve Solberg, Agrikulturchemisches Laboratorium, Landwirtschaftliche Hochschule Norwegen, Postfach 31, N-1432 ÅS-NLH, Norwegen.

1972 gesammelt. Das getrocknete und gemahlene Material wurde mit jeweils Petroläther und Aceton in Soxhlet 20 Stunden extrahiert. Die Prozedur der Aufarbeitung der Extrakte ist dieselbe wie früher vom Verfasser beschrieben<sup>3, 4</sup>.

Bei der präparativen Schicht-Chromatographie wurden Merck PSC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 2 mm, mit dem Eluierungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-HAc (9 + 1) benutzt. Für die analytischen Dünnschichtchromatogramme dienten Woelm-Platten, SiO<sub>2</sub>F 254/366 und die Eluierungsmittel B und C von Culberson<sup>5</sup> sowie die Mischung, die für die präparative Chromatographie erwähnt wurde. Der Schichtbelag der Woelm-Platten ergab in diesen Untersuchungen eine gute Separation der Flechtenstoffe Atranorin, Physodsäure, Physodalsäure und Physodol. Zur Entwicklung der analytischen Platten wurden 10% Schwefelsäure bei Erwärmung auf 110 °C, 20% Kaliumhydroxyd (K), Echtblau B (EBB), *p*-Phenylendiamin (PD) und FeCl<sub>3</sub> (Fe) benutzt.

Die UV-Analyse wurde wie gewöhnlich in Äthanol mit dem Beckman DS Spektrophotometer durchgeführt. Die IR-Spektren wurden in KBr-Platten mit dem Perkin Elmer 457 Spektrophotometer vorgenommen.

Alle Volumenverkleinerungen der Lösungen wurden mit dem Rotations-Verdampfer im Vakuum bei einer Badtemperatur von ca. 30–35 °C ausgeführt.

Die Massenspektren mit hoher Auflösung (Elektronenstoß (ES)) sind mit einer doppelfokussierenden MS-30 Apparatur von Shrader Analytical, Detroit, Michigan, bei einer Temperatur von 270–300 °C aufgenommen worden.

Der Schmelzpunkt ist nicht korrigiert.



## Ergebnisse und Diskussion

Der unbekannten Verbindung von *Hypogymnia physodes* habe ich den Namen *Physodol* gegeben. Sie ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, auch in der Mischung Petroläther-Äthanol (1+1), und ich fand sie daher erst beim Aufarbeiten von dem Eindampfungsrest des Extraktes. Diese Fraktion wurde grob gereinigt mit Hilfe von zweimaliger präparativer Dünnschichtchromatographie. Die Zonen mit der Komponente Physodol wurden im UV-Licht, 254 nm, mit Bleistift markiert, von der Platte abgeschabt und mit Aceton extrahiert. Nach viermaliger Kristallisation aus verdünnter Essigsäure erschien ein farbloses und reines Produkt (43 mg; 0,007%) mit dem Schmelzpunkt 184 °C. Osmometrische Messungen in Äthanol ergaben ein Molekulargewicht 469.

Elementaranalyse  $C_{25}H_{30}O_7 \cdot H_2O$  (Mol.-Gew. 460,5)

Ber.: C 65,20 H 7,00 O 27,79;

Gef.: C 65,48 H 6,52 O 28,00.

Physodol enthält keine Methoxyl-Gruppe und ist nicht in  $NaHCO_3$  löslich. Die reine Verbindung färbt sich mit Fe in äthanolischer Lösung blau-grün. Mit K gibt sie eine stark gelbe bis gelb-braune Färbung und mit NaOCl (Natriumhypochlorit) eine rot-braune Farbreaktion. Auf den Dünnschicht-Platten gab Physodol eine gelbe Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure nach Erwärmung, braungelbe Färbung mit K, rot-braune mit EBB und blaue mit Fe. Die Hydrolyse mit konzentrierter Schwefelsäure ergab ein Resultat wie für eine Depsidon erwartet.

Bei der Dünnschicht-Chromatographie auf Woelm-Platten wurden folgende  $R_F$ -Werte ( $\times 100$ ) erzielt:

	Culberson B	Culberson C	$CH_2Cl_2$ -HA <sub>c</sub> (9+1)
Atranorin	96	54	
Physodsäure	45	31	
Physodalsäure	21	38	
Physodol	34	20	62

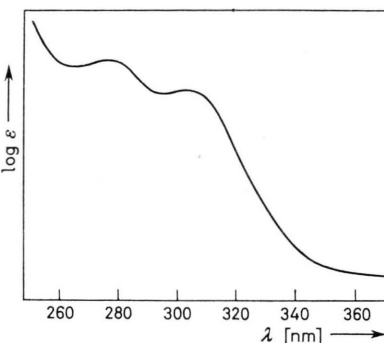
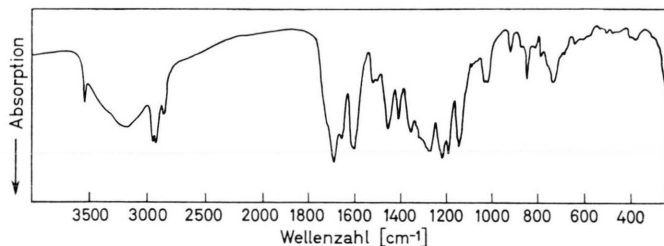


Abb. 1. UV-Spektrum des Physodols in Äthanol.

Das IR-Spektrum ist in Abb. 2 gezeigt. Es zeigt eine nicht-(chelated) gebundene Hydroxyl-Bande bei  $3550\text{ cm}^{-1}$  und zwei breite Hydroxyl-Banden bei  $3420$  und  $3220\text{ cm}^{-1}$ . Von besonderem Interesse sind die starken  $CH_3$ - und  $CH_2$ -Banden bei  $2958$ ,  $2930$  und  $2860\text{ cm}^{-1}$ . Bei Durchsicht einer Serie IR-Spektren der Depsiden und der Depsidonen findet man nur in den Spektren der Alecoron-, Lobar-, Physod- und Olivetorsäure ein solch ausgeprägtes Bild in diesem Bereich. Dies stimmt auch mit den Resultaten überein, die Huneck<sup>6</sup> für Miriquidisäure mitteilte. Man kann daher bereits jetzt feststellen, daß Physodol eine Depsid oder Depsidon mit längeren Seitenketten sein muß.

Die Carbonyl-Bande liegt bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  und die Aryl  $C=C$  bei  $1655$  und  $1605\text{ cm}^{-1}$ . Der Rest des IR-Spektrums ist im wesentlichen wie für andere Depsiden und Depsidonen. Es ist wichtig daran zu erinnern, daß die Carbonyl-Bande bei der Depsidon Norlobaridon (Culberson<sup>7</sup>) bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  liegt. In UV-Licht hat dieselbe Verbindung ihr Absorptionsmaximum bei  $270\text{ nm}$  (in Äthanol).

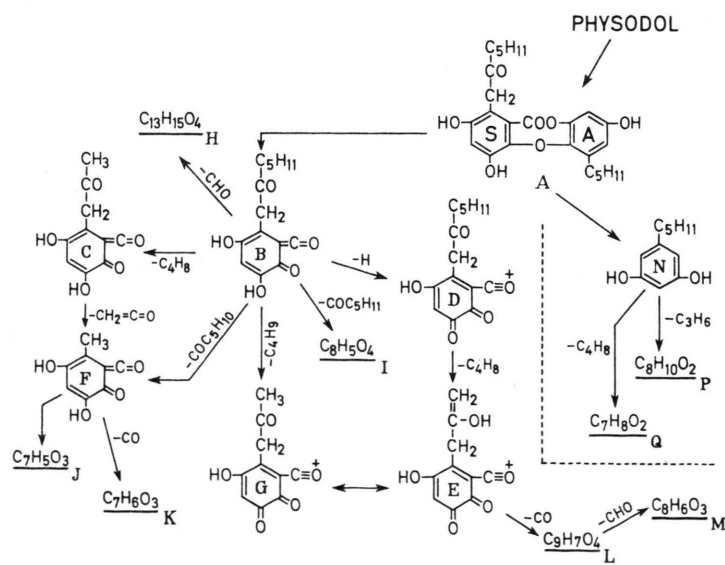
Abb. 2. IR-Spektrum des Physodols in Kaliumbromid.

Ion	Zusammen- setzung	Ionenmasse gefunden	Ionenmasse berechnet	Peak- intensität [%]	Fragmentierung
A	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub>	442,2015	442,1991	17	M <sup>+</sup>
	C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> O <sub>7</sub>	441,1935	441,1913	3	M-1
	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub>	440,1816	440,1834	12	M-2
	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	426,2037	426,2041	21	M-Sauerstoff
	C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> O <sub>6</sub>	425,1946	425,1962	3	M-OH
	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	424,1882	424,1884	13	M-H <sub>2</sub> O
	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	384,1200	384,1208	3	M-2 H-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	368,1234	368,1259	3	M-H <sub>2</sub> O-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub>	367,1177	367,1180	3	M-H <sub>2</sub> O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	264,1003	264,0997	86	
B	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub>	263,0920	263,0919	17	B-1
D	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	246,0916	246,0891	2	B-H <sub>2</sub> O
	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub>	235,0977	235,0970	3	B-CHO
C	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	208,0351	208,0371	15	B-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
G(E)	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub>	207,0282	207,0293	41	B-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
N	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	180,1142	180,1149	26	
L	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	179,0350	179,0344	23	E-CO
F	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	166,0266	166,0265	19	B-COC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
I	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	165,0185	165,0187	5	B-COC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
M	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	150,0319	150,0316	24	E-CO-CHO
K	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	138,0317	138,0316	7	F-CO
P	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	138,0678	138,0680	7	N-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	137,0604	137,0602	9	N-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
J	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	137,0251	137,0238	9	F-CHO
Q	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	124,0531	124,0524	100	N-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	123,0457	123,0445	56	N-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

Tab. I. Zusammensetzung der wichtigsten Fragmente von Physodol nach Untersuchung mit Massenspektrometrie.

*Massenspektrum von Physodol.* Die Resultate, die mit hochauflösender Massenspektrometrie (Elektronenstoß) von Physodol erreicht wurden, sind teilweise in Tab. I und Schema 1 wiedergegeben. Das höchste Ion, das man im Spektrum beobachtet, liegt bei  $m/e$  442 mit der dazugehörigen Summenformel C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Starke Signale liegen auch bei

$m/e$  440 (M-2) und  $m/e$  424 (M-H<sub>2</sub>O) vor, und die weiteren Fragmentierungsschritte scheinen klar zu zeigen, daß  $m/e$  442 dem Molekular-Ion entspricht. Im Massenspektrum ist nichts, das auf Abspaltung von Carbondioxyd hinweist. Dies, zusammen mit der Eigenschaft, daß Physodol in NaHCO<sub>3</sub> nicht löslich ist, zeigt, daß die Verbindung keine



Schema 1. Fragmentierung von Physodol (A) durch Massenspektrometrie.

freie Carboxyl-Gruppe enthält. Schema 1 zeigt die wichtigsten Fragmentierungsschritte. Nach einer intramolekularen Umlagerung verläuft die Spaltung der Esterbrücke und Auflösung der Ätherbrücke des Moleküls unter Übertragung von zwei Wasserstoffatomen vom S- auf den A-Teil. Das S-Teil des Moleküls gibt bei Fragmentierung das sehr stabile Ion B, das weiter fragmentiert und die Ionen D, F, H und I gibt (Schema 1). Abspaltung von den neutralen Fragmenten  $C_4H_8$  und  $C_4H_9$  gibt die Ionen C und G(E), wovon letzteres eine CO-Gruppe verliert unter Bildung des Ions L,  $m/e$  179. Es kann nur geringe Abspaltung von Wasser von den Ionen bei den Massen 264 (B), 263 (D) oder 207 (G–E) beobachtet werden. Der Grund hierfür

muß die Platzierung der OH-Gruppen im Molekül sein, wie in Schema 1 gezeigt. Die Fragmentierungsschritte scheinen klar zu zeigen, daß die Seitenkette  $C_7H_{13}O$  im S-Teil des Moleküls so zusammengesetzt sein muß, wie im Schema gezeigt.

Das A-Teil des Moleküls (das Phenolation) entsteht bei der Bildung des Fragmentions  $C_{11}H_{16}O_2$  ( $m/e$  180), gezeigt an Struktur N. Dieses Ion zerfällt weiter und gibt den Hauptpeak Q mit der Masse 124. Huneck<sup>8</sup> hat nachgewiesen, daß Physodsäure dem gleichen Hauptpeak charakteristisch ist.

Das Massenspektrum bestätigt, daß Physodol sehr wahrscheinlich ein *Depsidon* sein muß, gezeigt in Struktur A, Schema 1.

<sup>1</sup> W. Zopf, Die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer, pharmakologischer und technischer Beziehung, Jena 1907.

<sup>2</sup> M. Nuno, J. Japan. Botany **39**, 97 [1964].

<sup>3</sup> Y. J. Solberg, Acta Chem. Scand. **11**, 1477 [1957].

<sup>4</sup> Y. J. Solberg, Z. Naturforsch. **22b**, 777 [1967].

<sup>5</sup> Ch. F. Culberson and H. Kristinsson, J. Chromatogr. **46**, 85 [1970].

<sup>6</sup> S. Huneck, K. Schreiber, G. Snatzke u. H. W. Fehlhaber, Z. Naturforsch. **26b**, 1357 [1971].

<sup>7</sup> Ch. F. Culberson, Chemical and Botanical Guide to Lichen Products, p. 139, The University of North Carolina Press, 1969.

<sup>8</sup> S. Huneck, C. Djerassi, D. Becher, M. Barber, M. von Ardenne, K. Steinfelder u. R. Tümmeler, Tetrahedron **24**, 2707 [1968].