

Pannarsäure und Porphyrlsäuremethylester – Sekundärstoffe der Flechtengattung *Psoroma*

Pannaric Acid and Prophyrilic Acid Methyl Ester
Lichen Substances in the Genus *Psoroma*

B. Renner, A. Henssen und E. Gerstner

Fachbereich Biologie und Chemie der
Universität Marburg

Z. Naturforsch. 36 c, 893–895 (1981);
eingegangen am 18. Mai 1981

Lichen Substances, Prophyrilic Acid Methyl Ester,
Pannaric Acid, *Psoroma*

The novel lichen substance porphyrlic acid methyl ester and pannaric acid are reported the first time in the lichen genus *Psoroma*. They are constituents in the two varieties of the new species *Psoroma tenuum* as well as in members of the *Psoroma hypnorum/paleaceum* agg. and in a hitherto underscribed species from the southern hemisphere. Both dibenzofurans are characterized by mass spectrometry and UV/VIS spectroscopy. A third compound of unknown structure (U_1) has been found additionally in the two varieties of *P. tenuum* and in some specimens of the *P. hypnorum/paleaceum* group.

Sonderdruckanforderungen an Dr. B. Renner.

0341-0382/81/0900-0893 \$ 01.00/0

Bei der chemotaxonomischen Bearbeitung südamerikanischer Flechtenaufsammlungen der Gattung *Psoroma* ergaben sich Anhaltspunkte für das Vorliegen von bisher nicht für diese Gattung nachgewiesener Flechtenstoffe. Neben dem Nachweis von Pannarsäure gelang uns die Strukturaufklärung eines neuen Dibenzofurans. Beide Dibenzofurane sind Inhaltsstoffe der weltweit verbreiteten Art *Psoroma tenuum* (nomen nudum), einer bisher unbeschriebenen Art der südlichen Hemisphäre und in Sippen des *P. hypnorum/paleaceum*-Verwandschaftskreises (Henssen und Renner unveröffentlicht; Henssen et al. unveröffentlicht).

Material

Psoroma tenuum var. *tenuum*: Sammelnummern Henssen und Vobis 24439b, 24460w; var. borealis; Henssen: 4974, 6127, 13030b, 14471y, 22679g, 23157x. Die Fundorte dieser Proben wie die Daten für die unbeschriebene südhemisphärische *Psoroma*-Art und die Sippen des *P. hypnorum/paleaceum*-Komplexes werden an anderer Stelle publiziert (Henssen und

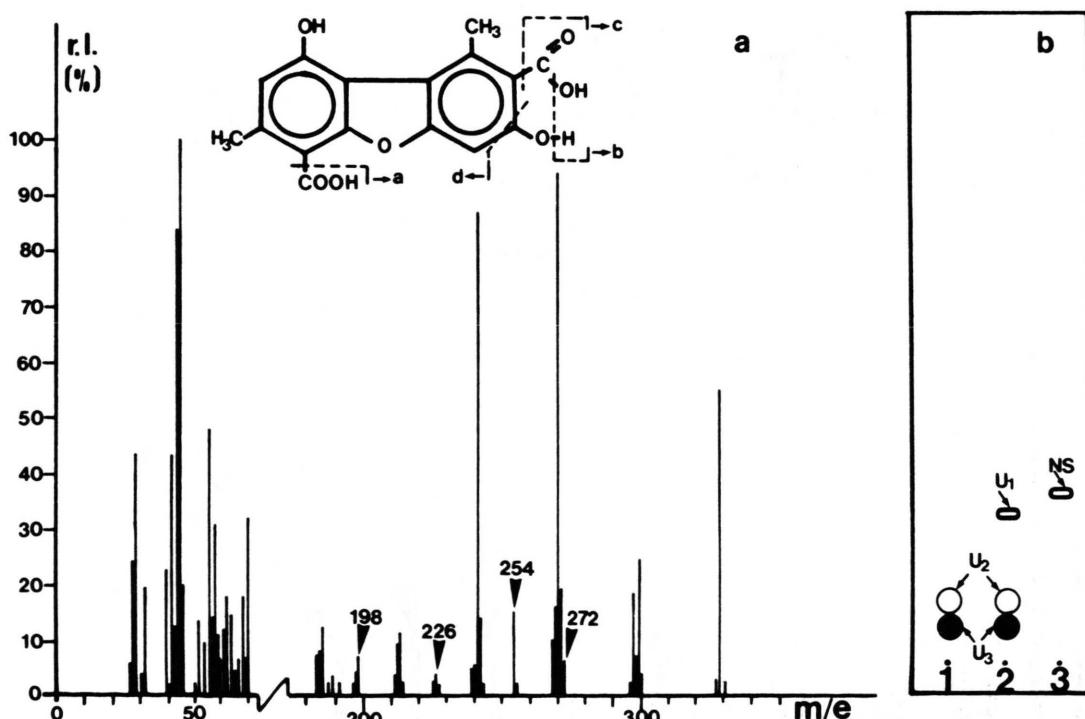


Abb. 1a. EI-Massenspektrum des Komponentengemisches, bestehend aus U_2 und U_3 (290 °C, 70 eV); Fragmentationen-Analyse von Komponente U_2 (= Pannarsäure); b. Dünnschichtchromatogramm von Aceton-Extrakten aus *P. tenuum* var. *tenuum* (Position 1, 2) und Norstictinsäure (Position 3, NS) in Fließmittel C; Schicht, Kieselgel 60_F254; U_1 , unbekannte Komponente; U_2 , Pannarsäure; U_3 , Porphyrlsäuremethylester.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Renner unveröffentlicht; Henssen *et al.* unveröffentlicht). *Lepraria membranacea*: Schottland, Argyll Co., Henssen 17431 (MB).

In allen Aufsammlungen der beiden Varietäten von *P. tenué*, die Material aus Europa, den USA, Kanada und Südamerika einschließen, sind nach dünnenschichtchromatographischer Auf trennung von Vollextrakten in Aceton bei Verwendung der Fließmittel A, B, C [1] sowie D und E [2] zwei Sekundärstoffe (U_2 , U_3) mit R_f -Werten (in Fließmittel C) von 0,05 (U_2) und 0,09 (U_3 , s. Abb. 1 b, Position 1, 2) nachzuweisen. Einige Proben enthalten außerdem die Komponente U_1 (s. Abb. 1 b, Position 2), die ein Fließverhalten in den oben genannten Fließmitteln zeigt, das dem der Lecansäure ähnlich ist. Eine Strukturaufklärung von U_1 war bisher aus Mangel an Substanz nicht möglich.

Die Komponenten U_2 und U_3 sind nach Behandlung mit 10-prozentiger H_2SO_4 und nachfolgendem Erhitzen auf 110 °C schwach hellgrau gefärbt und

durch konz. H_2SO_4 bei -4 °C nicht zu Orsellinsäurederivaten hydrolyzierbar. Ein für die Elution aus dem Chromatogramm ausreichender Mindestabstand beider Komponentenflecken ließ sich in keinem Fließmittel erzielen. Daher wurde ein Mischkomponenteneluat in Methanol hergestellt [3], dessen UV/VIS-Absorptionspektrum Maxima bei 245,5 nm und 281,5 nm sowie Schultern bei 231 nm, 252 nm und 325 nm zeigt. In diesen absorptionspektroskopischen Daten kommen Ähnlichkeiten mit Dibenzofuranen wie z. B. Dimethyletherpannarsäure zum Ausdruck [4]. Der nach schonendem Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand des Mischkomponenteneluates wurde massenspektroskopisch untersucht (s. Abb. 1 a, 2).

Das Fragmenten-Muster mit den Fragmenten *hoher Intensität bei m/e 270 und m/e 241* deutet ebenfalls auf Dibenzofurane hin. Beide Fragmente wurden bereits auch für das Dibenzofuran Strepsilin von Santesson beschrieben [5]. Eine genaue Analyse

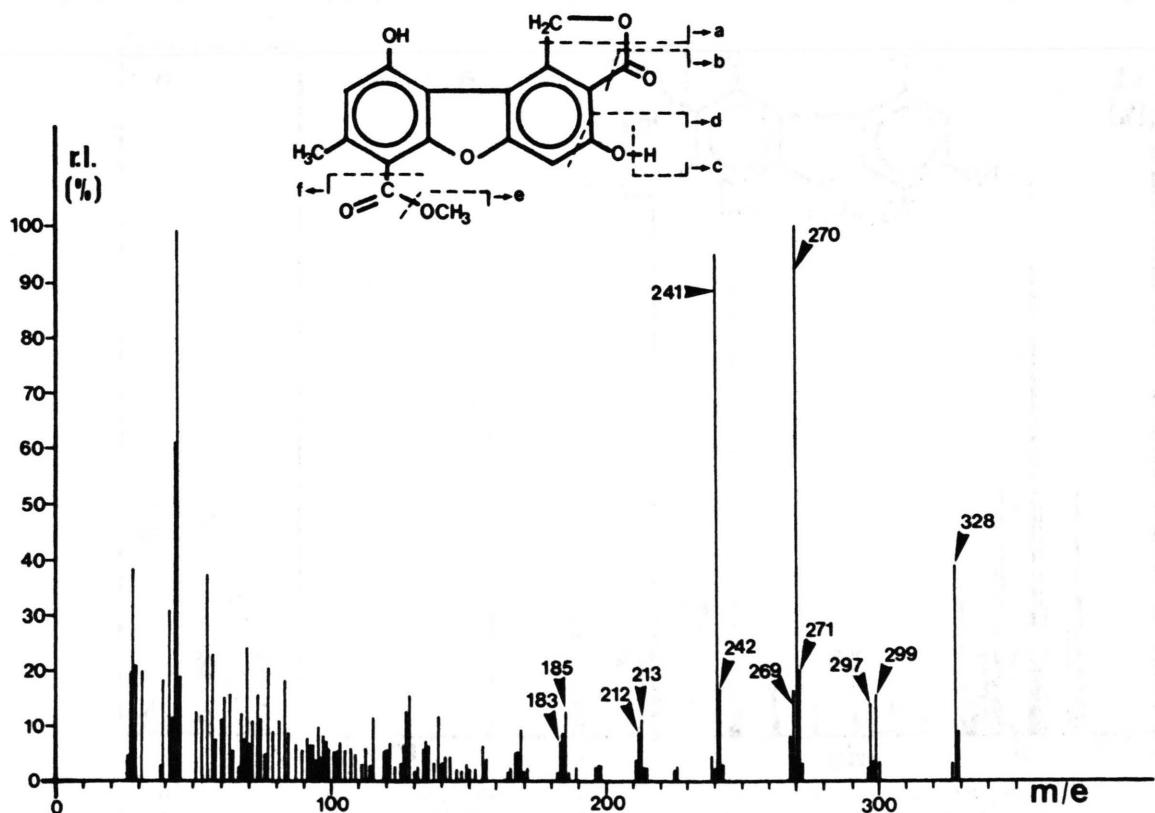


Abb. 2. EI-Massenspektrum des Komponentengemisches, bestehend aus U_2 und U_3 (305 °C, 70 eV); Fragmentenanalyse von Komponente U_3 (= Porphyrilsäuremethylester).

des Massenspektrums (s. Abb. 1a), das bei einer Temperatur von 290 °C registriert wurde, zeigt Fragmentionen niedriger Intensität bei m/e 272 (M-a; a = CO₂), m/e 254 (M-[a + b]; b = H₂O) (dieses Fragment tritt bei höherer Verdampfungstemperatur 305 °C nicht mehr auf, s. Abb. 2), m/e 226 (M-[a + b + c]; c = CO) und m/e 198 (M-[a + b + c + d]; d = CO), die sich unschwer aus der Fragmentation von Pannarsäure ableiten lassen. Der Molpeak dieses Dibenzofurans wird nicht registriert, da offensichtlich beim Verdampfen in der Ionisationskammer eine spontane Decarboxylierung (M-a) erfolgt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Untersuchungen von Santesson [5]. Auf die Identität von U₂ mit Pannarsäure ist auch durch Cochromatographie von Aceton-Extrakten der Flechte *Lepraria membranacea* zu schließen, einer Flechte, die von Santesson [6] als authentische Quelle für Pannarsäure angegeben wird.

Das Fragmentionen-Muster von Komponente U₃ (s. Abb. 2) weist Ähnlichkeiten mit Spektren der Substanzen Strepsilin und Porphyrsäure auf [5]. Unter der Annahme, daß die Carboxylgruppe der Porphyrsäure infolge Bildung eines Methylesters verändert ist, wird folgende Fragmentionen-Analyse plausibel: m/e 328 (M⁺); m/e 299 (M-a; a = CHO); m/e 297 (M-e; e = OCH₃); m/e 271 (M-[a + b]; b = CO); m/e 270 (M-[a + b + c]; c = H); m/e 269 (M-f; f = OCOCH₃); m/e 242 (M-[a + b + c + d]; d = CO); m/e 241 (M-[f + b]); m/e 213 (M-[f-b-d]); m/e 212 (M-[f-a-b]); m/e 185 (M-[f+b+d+CO]); m/e 183 (M-[f+a+b+c+d]). Wäre die Methylgruppe über eine der beiden ringständigen Hy-

droxylgruppen etherartig gebunden, müßte jedoch ein Fragmention (M-g; g = CO₂) bei m/e 284 registriert werden. Letzteres konnten wir aber in keinem der aufgenommenen Spektren feststellen. Wir schlagen daher für die Komponente U₃ als Struktur den Porphyrsäuremethylester vor.

Die beiden Dibenzofurane treten in allen untersuchten Proben der beiden Varietäten von *P. tenue* und der neuen südhemisphärischen Art stets gemeinsam auf, während in den Sippen des *P. hypnorum/paleaceum*-Komplexes Porphyrsäuremethylester als einzige Substanz vorkommen kann. Das Auffinden solcher Chemotypen im Sinne von Santesson [7] ist nicht überraschend. Wie aus den Strukturen von U₂ und U₃ ersichtlich, ist eine enge biosynthetische Verwandschaft gegeben. Die Entstehung von Porphyrsäuremethylester aus Pannarsäure durch Lactonisierung und Veresterung der Carboxylgruppe ist hypothetisch denkbar. Die unbekannte Substanz U₁ konnte bisher in der unbeschriebenen südhemisphärischen Art nicht nachgewiesen werden. In den beiden Varietäten von *P. tenue* kann sie fehlen, während sie bei Proben des *P. hypnorum/paleaceum*-Komplexes den einzigen Inhaltsstoff darstellen kann.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch eine Forschungsbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dr. K. Steinbach (Fachbereich Chemie der Universität Marburg).

- [1] C. F. Culberson, J. Chromatog. **72**, 113–125 (1972).
- [2] B. Renner, Dissertation Universität Marburg 1980.
- [3] B. Renner u. E. Gerstner, Z. Naturforsch. **33 c**, 340–345 (1978).
- [4] S. Huneck *et al.*, Z. Naturforsch. **25 b**, 265–270 (1970).
- [5] J. Santesson, Arkiv för Kemi **30**, 363–377 (1969).
- [6] J. Santesson, Acta Chem. Scand. **21**, 1162–1172 (1967).
- [7] J. Santesson, Chemie der Flechten, in: Lichenes, A. Henssen u. M. Jahns, Thieme Stuttgart 1973.