

# Epoxy-*trans*-isodihydrorhodophytin, ein neuer Metabolit aus *Laurencia obtusa*

Epoxy-*trans*-isodihydrorhodophytin, a New Metabolite from *Laurencia obtusa*

Sedat Imre

Pharmazeutische Fakultät der Universität Istanbul, Türkei

Hermann Lotter, Hildebert Wagner

Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität München, Bundesrepublik Deutschland

Ronald H. Thomson

Department of Chemistry, University of Aberdeen, Scotland

Z. Naturforsch. **42c**, 507–509 (1987); received October 15, 1986/February 2, 1987

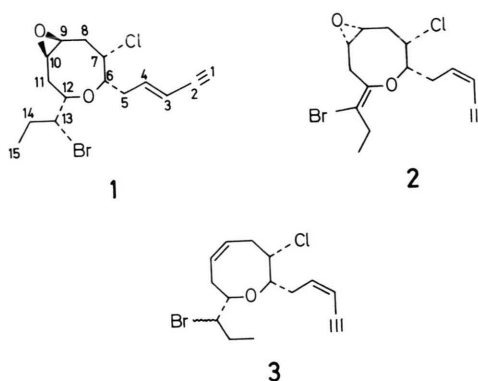
*Laurencia obtusa*, Red Algae, Rhodomelaceae, Acetylenic Ether

Epoxy-*trans*-isodihydrorhodophytin, a new halogenated acetylenic bicyclic ether, has been isolated from a *Laurencia obtusa* variety, collected in the Marmara sea. Its structure was determined by spectroscopic methods and X-ray diffraction analysis.

Die Gattung *Laurencia* aus den Rotalgen ist eine reiche Quelle für interessante Halogen-Verbindungen, die hauptsächlich in drei Gruppen eingeteilt werden: Sesquiterpene, Diterpene und nichtterpenische  $C_{15}$ -Acetylene. *Laurencia* Arten kommen in verschiedenen Varietäten vor, die sich voneinander meist auch durch ihre Sekundärmetaboliten unterscheiden. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die türkischen *Laurencia* Arten hatten wir bereits aus verschiedenen Varietäten (rot, gelb-grün, grün) von *Laurencia obtusa* aus Gökceada im Ägäischen Meer einige neue Halogen-Verbindungen isoliert und ihre Konstitutionen aufgeklärt [1–4]. Nun berichten wir über eine weitere neue Verbindung, Epoxy-*trans*-isodihydrorhodophytin (**1**), die wir aus einer im Marmara Meer gesammelten *Laurencia obtusa* (rotbraune var.) als Hauptmetabolit isoliert haben.

Die Verbindung **1** wurde aus dem  $CHCl_3/Et_2O$ -Extrakt des trockenen Algenmaterials durch Kieselgel-Säulenchromatographie mit einer Ausbeute von 0,05% isoliert. Sie besteht aus farblosen Nadeln vom Schmp. 92–93 °C und ist optisch aktiv:  $[\alpha]_D^{20} = +23,7^\circ$  (in  $CHCl_3$ ). Während im EI-MS von **1** keine Molekülpeaks auftreten, erscheinen im CI-MS Ionen höchster Intensität bei  $m/z$  347/349/351  $[M+H]^+$ , was einem Molekül mit einer Summenformel von  $C_{15}H_{20}BrClO_2$  entspricht. Die  $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR-Da-

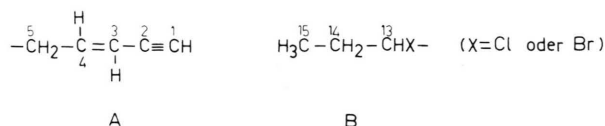
ten von Verbindung **1** stimmen mit dieser Summenformel sehr gut überein.



Die Anwesenheit einer  $C_5$ -Seitenkette **A** mit terminaler Acetylen-Gruppe, die mit einer *trans*-ständigen Doppelbindung konjugiert ist, geht aus folgenden spektroskopischen Daten hervor: Massen-Fragmente (EI und CI) bei  $m/z$  281/283/285 ( $M-C_5H_5$ ); die IR-Banden bei 3310 und 2100  $cm^{-1}$ ; UV-Maxima bei 224 ( $\epsilon = 13000$ ) und 233 nm (Schulter); NMR-Daten für H-1, H-3, H-4 bzw. C-1, C-3 (Tab. I).  $^1H$ -NMR-Spin-Entkopplungs-Ergebnisse von **1** weisen auf die Anwesenheit einer weiteren halogenierten Isopropyl-Seitenkette **B** hin. Die Verbindung **1** besitzt fünf

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. Imre.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0341–0382/87/0500–0507 \$ 01.30/0



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 digitalized 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.



(NH<sub>3</sub>): *m/z* 347/349/351 (100%, M + H), 281/283/285 (53%, M-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 267/269 (45%, M-Br), 231 (42%, M-Br-HCl); EI-MS: *m/z* 281/283/285 (30%, M-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

Röntgenstrukturanalyse: Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **1** wurden erhalten aus Hexan in Form farblos durchsichtiger Quader (0,8 × 0,6 × 0,4 mm). Die Gitterkonstanten wurden bestimmt durch Kleinste-Quadrate-Anpassung von 25 ausgewählten Zentrierreflexen.

Gitterkonstanten: *a* = 5,408, *b* = 15,813, *c* = 19,370 Å; orthorhombische Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>; *Z* = 4. *D*<sub>gem.</sub> = 1,41 g cm<sup>-3</sup>, *D*<sub>ber.</sub> = 1,40 g cm<sup>-3</sup>.

Auf einem Nicolet R3m Diffraktometer wurden (CuK<sub>α</sub>, Nickelfilter, Ω-scan, 2 θ max. = 114°) 1328 unabhängige Reflexe vermessen, von denen 237 als nicht beobachtet behandelt wurden (*I* ≤ 6 σ (*I*)). Der hohe Grenzwert 6 σ für beobachtete Reflexe mußte wegen der sehr hohen Meßgeschwindigkeit (8°/min.) gewählt werden, die wegen der Empfindlichkeit der Substanz gegenüber Röntgenstrahlung notwendig war. Im Laufe von zwei Meßtagen verfärbten sich die Kristalle gelb-braun und die Reflexintensitäten fielen ab. Eine Absorptionskorrektur wurde nach der empirischen Methode durchgeführt

(μ = 48,9 cm<sup>-1</sup>). Die Daten wurden in der üblichen Weise auf Lorentzpolarisation korrigiert und mit Wilsonstatistik skaliert.

Die Strukturbestimmung verlief über die Schweratomlage von Br und Cl aus einer Pattersonsynthese und anschließenden Differenzfouriersynthesen zur Auffindung der vollständigen Struktur. Die Wasserstoffatome wurden aus der Lage der Kohlenstoffatome berechnet. Anisotrope Verfeinerungszyklen (mit Gewichtung auf der Basis der Zählraten) konvergierten bei 3,95%. Die so erhaltene Struktur zeigt Abb. 1. Alle Rechnungen wurden mit dem SHELXTL-Programmsystem [9] durchgeführt.

### Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Güner (Inst. f. Syst. Botanik Univ. Ege, Izmir) für die Identifizierung des Algenmaterials. S.I. dankt dem „DAAD“ für einen zweimonatigen Forschungsaufenthalt an der Univ. München. Diese Arbeit wurde von der Türkischen Forschungsgemeinschaft (TÜBITAK) unterstützt.

- [1] T. J. King, S. Imre, A. Öztunc und R. H. Thomson, *Tet. Lett.* **1979**, 1453.
- [2] C. P. Falshaw, T. J. King, S. Imre, S. Islimyeli und R. H. Thomson, *Tet. Lett.* **21**, 4951 (1980).
- [3] S. Imre, S. Islimyeli, A. Öztunc und R. H. Thomson, *Phytochemistry* **20**, 833 (1981).
- [4] P. J. Cox, S. Imre, S. Islimyeli und R. H. Thomson, *Tet. Lett.* **23**, 579 (1982).
- [5] B. M. Howard, Dissertation, Universität California (San Diego) 1978.
- [6] R. B. Kinnel, R. K. Dieter, J. Meinwald, D. Van Engen, J. Clardy, T. Eisner, M. O. Stallard und W. Fenical, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **76**, 3576 (1979).
- [7] B. M. Howard, W. Fenical, K. Hirotsu, B. Solheim und J. Clardy, *Tetrahedron* **36**, 171 (1980).
- [8] W. C. Hamilton, *Acta Cryst.* **18**, 502 (1965).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXTL (Release 4.1), A Program for Crystal Structure Determination, Cambridge-Göttingen 1983.