

CANARION, EIN NEUES NAPHTHOCHINON AUS *USNEA CANARIENSIS**

SIEGFRIED HUNECK†, WOLFGANG STEGLICH‡ und GERHARD HÖFLE§

†Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-401 Halle/Saale, Weinberg

‡Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-53 Bonn, Max-Planck-Str. 1

§Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1 Berlin (West) 12

(Eingegangen 11 März 1976)

Key Word Index—*Usnea canariensis*; *U. hookeri*; Usneaceae; canarione; naphthoquinone.

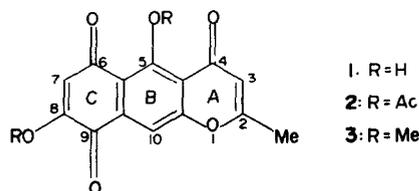
Abstract—The structure of canarione, a new naphthoquinone from the lichens *Usnea canariensis* and *U. hookeri* was elucidated by UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, mass spectrometry, and chemical degradation as 5,8-dihydroxy-2-methyl-4H-naphtho [2,3b]-pyran-4,6,9 (6H, 9H)-trione.

Usnea canariensis (Ach.) Du Rietz ist eine auf den Kanarischen Inseln endemische Bartflechte aus der Untergattung Protousnea, Sektion Oxygenae, von der erst kürzlich fruchtende Exemplare gefunden wurden [1], die eine eindeutige Zuordnung zur Gattung *Usnea* erlaubten. Hesse [2] gibt für *U. canariensis* (syn. *Alectoria canariensis* Ach.) (+)-Usninsäure und Salazinsäure (= Usnarsäure) an, während Fernandez und Pizarroso [3] neben Atranorin und Chloratranorin ein unbekanntes Pigment vom Schmp. 220° fanden. Follmann und Huneck [4] bestätigten (bis auf den Schmp. des Pigmentes) in einer ersten Analyse die Angaben von Fernandez und Pizarroso [3] und nannten den roten Farbstoff der Flechte Canarionsäure. Inzwischen gelangten wir in den Besitz einer größeren Menge von *U. canariensis* und beschreiben nachstehend die Isolierung und Strukturklärung des Pigmentes, das wir nunmehr *Canarion* nennen, da keine Carbonsäure vorliegt.

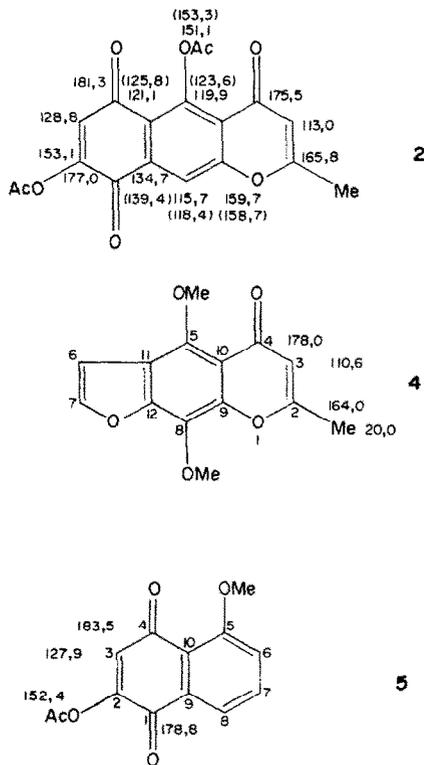
Canarion läßt sich aus der Flechte durch Extraktion mit Et₂O oder Me₂CO gewinnen und resultiert nach Kristallisation aus Me₂CO in gelborangen flachen Nadeln, die sich ab 250° unter Dunkelfärbung zersetzen. Die säure- und alkaliempfindliche Verbindung liefert im Massenspektrum sowohl bei Elektronenstoß als auch bei Elektronenanlagerung den Molmassenpeak bei *m/e* 272, woraus in Verbindung mit der Elementaranalyse die Summenformel C₁₄H₈O₆ (272) folgt. Canarion zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, DMSO-*d*₆, TMS, δ-Werte) das Signal einer Methylgruppe bei 2,40 ppm und drei Singulets von Protonen bei 5,98, 6,27 und 7,13 ppm und liefert mit Ac₂O-H₂SO₄ eine Diacetylverbindung C₁₈H₁₂O₈ (356): MS, *m/e* gef. 356, 0503; *m/e* ber. 356, 0532; NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS) 2,37 (3 H, s, -OAc), 2,39 (3 H, s, -OAc), 2,50 (3 H, s, -Me), 6,10, 6,68 und 7,98 (3 × -H, 3 × s). Canarion ist zweifellos ein Chinon; eine Anthrachinonstruktur kann aber auf Grund der genannten Eigenschaften ausgeschlossen werden. Dagegen ist das UV-Spektrum von Canarion (in

MeOH) mit Maxima bei 241 (log ε 4,15), 267 (log ε 4,03), 370 (log ε 3,47) und 430 nm (log ε 3,43) dem von 5-Hydroxy-8-methoxy-2-methyl-4H-naphtho [2,3b]-pyran-4,6,9 (6H, 9H)-trion mit Maxima bei 240, 264 und 340 nm [5] ähnlich, so daß für Canarion die Naphthochinonstruktur 1 in Betracht gezogen wurde. Für diese Annahme sprechen auch die Ergebnisse des alkalischen Abbaues von Canarion: Einwirkung von wässriger NaOH gibt Me₂CO, das durch Spaltung des Pyronringes entsteht, während Alkalischemelze nach Methylierung und Verseifung des Abbauproduktes 3,5-Dimethoxybenzoesäure liefert, die aus dem Ring B stammt.

Zur weiteren Verifizierung der Struktur haben wir die ¹³C-NMR-Spektren von Diacetylcanarion (2), Khellin (4) und 2-Acetoxy-5-methoxy-(1,4)-naphthochinon (5) (dargestellt aus 5-Methoxy-1-tetralon analog Baillie und Thomson [6]) aufgenommen. Die vollständige Zuordnung der Signale bei den Modellverbindungen 4 und 5 folgte eindeutig aus den ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten und ist im experimentellen Teil angegeben. Besonders hervorzuheben ist dabei, daß sowohl bei 4, wie bei 5 keine Kopplung der Carbonylkohlenstoffe C-4 mit H-(C-3) zu beobachten ist. Dagegen koppelt C-1 bei 5 mit H-(C-3) (*J* = 7,5 Hz) und mit H-(C-8) (*J* = 4,5 Hz) und erscheint als Doppeldublett. Wie aus Schema 1 zu ersehen ist, stimmen die chemischen Verschiebungen des Diacetylcanarions für Ring A und C hervorragend mit denen der Modellverbindungen überein; die Werte für Ring B lassen sich in guter Näherung mit Hilfe additiver Inkremente [7] aus 5 berechnen, wenn man den Pyronring vereinfachend als Acyloxy- und Carbonestergruppe behandelt und den Austausch einer Methoxy- gegen eine Acetoxygruppe berücksichtigt.



* Mitt. 113 "Flechteninhaltsstoffe". Mitt. 112: Follmann, G. und Huneck, S. (1976) *Philippia* 3, 9.



Schema 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen von Diacetylcyanarion (2), Khellin (4) und 2-Acetoxy-5-methoxy-(1,4)-naphthochinon (5) in CDCl_3 (berechnete Werte in Klammern).

Ein eindeutiger Beweis für die Stellung der Hydroxyfunktionen ergibt sich aus dem protonengekoppelten Spektrum von 2, in dem zwei Carbonyl-C-Atome als scharfe Singulets, das dritte als Doppeldublett erscheint. Dieses Aufspaltungsmuster verlangt zwingend, unabhängig von der Zuordnung der Carbonylsignale, daß sowohl C-5, wie C-8 substituiert sind. Damit wird die oben angenommene Struktur 1 des Canariens bestätigt.

Der endgültige chemische Strukturbeweis wurde durch Methylierung von 1 mit $\text{CH}_3\text{J}-\text{Ag}_2\text{O}$ zum Canariondimethyläther (3) geführt, der in allen Eigenschaften mit dem von Morishita *et al.* [5] beschriebenen 5,8-Dimethoxy-2-methyl-4H-naphtho [2,3b]-pyran-4,6,9 (6H, 9H)-trion identisch ist. Canarion (1) ist damit 5,8-Dihydroxy-2-methyl-4H-naphtho [2,3b]-pyran-4,6,9 (6H, 9H)-trion.

Bemerkenswerterweise treten in den Massenspektren von 1, 2 und 3 neben den Molekülpeaks noch $M + 2$ -Peaks auf, die durch Disproportionierung der Verbindungen entstehen; die gebildeten Hydrochinone geben die $M + 2$ -Peaks. Das einzige bisher bekannte Naphthochinon aus Flechten ist Rhodocladonsäure [8].

Usnea canariensis enthält ferner Atranorin, Chloratranorin, D-Arabit und β -Orcincarbonsäuremethylester. *Usnea hookeri* Mot. bildet ebenfalls einen orangefarbenen Farbstoff [4], der sich bei erneuter Untersuchung mit Canarion identifizieren ließ. Beiden Arten fehlt die sonst in der Gattung *Usnea* weitverbreitete Usninsäure.

EXPERIMENTELLES

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem ZKR 60 von C. Zeiss und die normalen Massenspektren mit dem Massenspek-

trographen von M. v Ardenne aufgenommen. Zur Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren diente für 2 und 4 ein CFT-20 von Varian mit einer Meßfrequenz von 20 MHz und einem 8K Datenspeicher, für 5 ein WH-270 von Bruker mit einer Meßfrequenz von 67,88 MHz und einem 32K Datenspeicher. Der Fehler bei den chemischen Verschiebungen beträgt maximal 0,1 ppm, bei den Kopplungskonstanten ± 1 Hz.

Aufarbeitung von *Usnea canariensis*. 732 g gemahlene lufttrockene Flechte (Gran Canaria, leg. et det. G. Follmann et G. Kunkel 1973; Vergleichsmaterial befindet sich im Herbar des Naturkundemuseums in Kassel und im Herbar von S.H.) werden zunächst 20 hr mit 1 l C_6H_6 in einem Soxhlet extrahiert und nach dem Trocknen in einem 6l-Kolben 5-mal mit je 2 l Me_2CO jeweils 15 min unter Rückfluß ausgekocht. Die vereinigten Me_2CO -Auszüge werden i. Vac. eingedampft, wobei ein rotbrauner Rückstand hinterbleibt, der mit 50 ml H_2O verrieben und abgesaugt wird. Der in H_2O unlösliche Anteil wird mit wenigen Tropfen 10-proz. HCl angesäuert, abgesaugt und mit H_2O säurefrei gewaschen, bei Raumtemperatur getrocknet und aus Me_2CO umkristallisiert: 3,7 g (0,48%) Canarion (1) in gelborangen flachen Nadeln, die sich ab 250° unter Schwarzfärbung zersetzen und folgende Farbreaktionen geben: NaOH schmutzig grünblau, $\text{N H}_4\text{OH}$ rotviolett, FeCl_3 weinrot, $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ rotviolett, $\text{UO}_2(\text{OAc})_2$ rotviolett, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ rosarot, R_f 0,23 (Kieselgel H mit 0,5% EDTA, $\text{HCO}_2\text{H}-\text{C}_6\text{H}_6-\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (3:25:25), nach Räuchern mit NH_3 violetter Fleck). Gef: C, 61,70; H, 2,98. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$ (272): C, 61,76; H, 2,96. IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 675, 750, 800, 816, 845, 880, 925, 962, 1090, 1115, 1182, 1228, 1255, 1280, 1340, 1380, 1408, 1475, 1595, 1650, 2850, 2940 und 3450 cm^{-1} . UV, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ) 241 (4,15), 267 (4,03), 370 (3,47) und 430 nm ; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH} + \text{NaOH}}$ (log ϵ) 212 (4,19), 225 (4,13), 279 (4,09), 384 (3,61), 520 nm (3,43); $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3}$ (log ϵ) 205 (4,36), 233 (4,21), 262 (4,13), 290 (4,07) und 362 nm (3,96). MS (+), m/e 274 (100%), 273 (50), 272 (M^+ , 100), 271 (12), 245 (50), 244 (95), 217 (24), 216 (68), 204 (35), 203 (60), 200 (44), 199 (47), 188 (53), 183 (27), 176 (33), 175 (33), 163 (20), 148 (12), 138 (13), 121 (16), 120 (18), 111 (15), 98 (22), 88 (31); MS (-), m/e 274 (77%), 273 (81), 272 (M^- , 100), 271 (39), 258 (7), 257 (4), 256 (5), 246 (13), 245 (5), 244 (19), 243 (14), 232 (3), 216 (2), 215 (2), 203 (5), 202 (6), 176 (8), 174 (5) und 148 (4). Der in H_2O lösliche Anteil des Me_2CO -Extraktes wird mit Aktivkohle behandelt und auf dem H_2O -Bad eingedampft; der verbleibende Sirup wird beim Verreiben mit EtOH fest und liefert nach Kristallisation aus EtOH 0,78 g (0,1%) δ -Arabit in Prismen vom Schmp. $104-106^\circ$. Der C_6H_6 -Extrakt der Flechte wird auf 50 ml eingengt, wobei sich 8 g (1,04%) prismatische Kristalle abscheiden, die bei $192-197^\circ$ schmelzen, eine positive Beilsteinreaktion zeigen und laut DC ein Gemisch aus Atranorin und Chloratranorin darstellen. Das C_6H_6 -Filtrat des Atranorin-Chloratranorin-Gemisches wird i. Vac. eingedampft, der Rückstand in Et₂O aufgenommen, die ätherische Lösung kurz mit 1-proz. NaOH geschüttelt, die wässrige Phase angesäuert, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der verbleibende Rückstand liefert nach zweimaliger Kristallisation aus C_6H_6 0,3 g (0,04%) β -Orcincarbonsäuremethylester in Blättchen vom Schmp. $141-142^\circ$, im Mischschmp. IR-, NMR- und Massenspektrum identisch mit authentischem Material.

Diacetylcyanarion (2). Aus 0,8 g 1 und einem Gemisch aus 40 ml Ac_2O und 4 Tropfen konz. H_2SO_4 bei 20° ; nach üblicher Aufarbeitung und zweimaliger Kristallisation aus CHCl_3 -MeOH 0,35 g gelbe Prismen vom Schmp. $217-218^\circ$ (Zers.). Gef: C, 60,72; H, 3,36. Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (356): C, 60,69; H, 3,39. IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 722, 742, 770, 802, 810, 870, 904, 924, 958, 964, 1012, 1072, 1094, 1188, 1262, 1360, 1440, 1598, 1632, 1650, 1670, 1766 und 3080 cm^{-1} . UV, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ) 224 (4,23), 257 (4,25) und 370 nm (3,66). MS (+), m/e 358 (2%), 356 (M^+ , 1), 327 (2), 314 (42), 300 (1), 284 (4), 272 (87), 216 (18), 205 (12), 189 (18), 175 (14), 160 (11), 148 (8), 120 (12), 69 (20), 53 (7), 51 (12), 45 (20), 43 (100), 28 (50), MS (-), m/e 358, 357, 356 (M^- , 100%), 314, 298, 287, 272, 256, 244, 232, 214, 199, 176, 159 und 147

¹³C-NMR-Daten von Diacetylcanarion (2), Khellin (4) und 2-Acetoxy-5-methoxy-(1,4)-naphthochinon (5) (CDCl₃, TMS = 0, δ in ppm, Multiplizität und C, H-Kopplungskonstanten in Klammern): Diacetylcanarion (2): 181,3 (s), 177,0 (dd, J ca 10 und 5 Hz), 175,5 (s), 165,8 (dq, J 6 Hz), 159,7 (d, J 3 Hz), 153,1 (d, J 6 Hz), 151,1 (s), 134,7 (s), 128,8 (d, J 170 Hz), 121,1 (m), 119,9 (m), 115,7 (d, J 171 Hz), 113,0 (dq, J 170 und 4 Hz), 20,2 (qd, J 129 und 3 Hz), 169,0 und 167,4 (q, J 7 Hz), 20,9 und 20,5 (q, J 129 Hz, -OAc-Reste). Khellin (4): 164,0 (dq, J 6,5 Hz, C-2), 110,6 (dq, J 167,5 und 4 Hz, C-3), 178 (s, C-4), 147,2 (q, J 4 Hz, C-5), 105,1 (dd, J 181,0 und 13,5 Hz, C-6), 145,7 (dd, J 205,0 und 11 Hz, C-7), 130,0 (q, J 4 Hz, C-9), 147,0 (s, C-10), 113,7 (d, J 3,5 Hz, C-11), 119,4 (dd, J 7 und 4 Hz, C-12), 148,7 (dd, J 7,5 und 5 Hz, C-13), 20,0 (qd, J 129,0 und 3 Hz, C-14), 62,6 und 61,4 (q, J 135,5 Hz, C-15 und C-16). 2-Acetoxy-5-methoxy-(1,4)-naphthochinon (5): 178,8 (dd, J 7,5 und 4,5 Hz, C-1), 152,4 (d, J 6 Hz, C-2), 127,9 (d, J 172 Hz, C-3), 183,5 (s, C-4), 159,7 (m, C-5), 119,6 (ddd, J 162,7 und 3 Hz, C-6), 134,9 (d, J 164 Hz, C-7), 118,7 (dd, J 171 und 8 Hz, C-8), 133,3 (d, J 8 Hz, C-9), 119,5 (ddd, J ca 5 Hz, C-10), 56,5 (q, J 145 Hz, C-11), 167,6 (q, J 7 Hz) und 20,5 (q, J 131 Hz, -OAc).

Canariondimethyläther (3). 0,1 g 1 werden in 50 ml frisch über P₂O₅ destilliertem CHCl₃ mit 20 ml CH₃J und 1 g Ag₂O 1 hr auf dem H₂O-Bad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom überschüssigen Ag₂O abgesaugt, das Filtrat i. Vac. eingedampft, der Rückstand unter Erwärmen in 100 ml C₆H₆ gelöst und über 50 g Kieselgel chromatographiert: 600 ml C₆H₆-Me₂CO (9:1) eluieren ein gelbes Produkt, das nach Kristallisation aus CHCl₃-MeOH in gelben Nadelchen vom Schmp. 256–258° (Zers.) resultiert, Gef: C, 64,11; H, 4,08. Ber. für C₁₆H₁₂O₆ (300): C, 64,00; H, 4,03. IR, ν_{max}^{KBr} 756, 808, 830, 892, 916, 952, 1002, 1028, 1100, 1118, 1170, 1192, 1238, 1318, 1358, 1390, 1420, 1454, 1586, 1616, 1676, 2980 und 3100 cm⁻¹. UV, λ_{max}^{MeOH} (log ε) 224 (4,33), 265 (4,42) und 347 nm (3,65). NMR (60 MHz, CDCl₃-CD₃OD, TMS): 2,40 (3 H, s, -Me), 3,93 (3 H, s, -OMe), 4,03 (3 H, s, -OMe), 6,20 (2 H, bs, C-3-H, C-7-H) und 7,94 (1 H, s, C-10-H). MS (+), m/e 302 (66%), 301 (85), 300 (M⁺, 100), 299 (84), 287 (38), 286 (80), 285 (98), 284 (48), 283 (77), 282 (32), 281 (24), 272 (74), 271 (98), 270 (76), 269 (44), 259 (50), 258 (88), 256 (43), 255 (72), 254 (64), 253 (70), 252 (40), 243 (67), 242 (72), 241 (75), 240 (61), 239 (65), 230 (54), 229 (88), 228 (73), 227 (84), 225 (36), 224 (54), 215 (58), 214 (76), 213 (74), 212 (74), 211 (68), 203 (52), 201 (88), 200 (80), 199 (84), 187 (64), 186 (80), 185 (77), 184 (83), 183 (60), 173 (56), 172 (75), 171 (85), 160 (60), 159 (64), 158 (78), 156 (60), 144 (64), 143 (56); MS (-), m/e 302 (14%), 301 (52), 300 (M⁻, 100), 287 (16), 286 (40), 285 (88), 271 (9), 257 (14), 242 (12) und 214 (4). Morishita et al. [5] geben für 5,8-Dimethoxy-2-methyl-4H-naphtho [2,3b]-pyran-4,6,9 (6H, 9H)-trion folgende Daten an: Schmp. 254–256° (Zers.), UV, λ_{max}^{MeOH} (log ε) 225 (4,39), 265 (4,45) und 347 nm (3,68). NMR (CDCl₃) 2,41 (s, -Me), 3,92 (s, -OMe), 4,08 (s, -OMe), 6,16 (s, C-3-H), 6,19 (s, C-7-H) und 7,97 (s, C-10-H). Dieses Produkt erwies sich mit Canariondimethyläther im Mischschmp. und IR-Spektrum völlig identisch.

Abbau von Canarion mit Natronlauge. Eine Lösung von 0,1 g 1 in 50 ml 2-proz. wässriger NaOH wird 10 min lang gelinde

destilliert und das Destillat in einer Vorlage mit 0,1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml 20-proz. wässriger H₂SO₄ aufgefangen, wobei ein gelber Niederschlag entsteht, der abgesaugt, getrocknet und aus 3 ml EtOH umkristallisiert wird: gelbe Prismen vom Schmp. 121–122°, im Schmp., Mischschmp. und IR-Spektrum identisch mit Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon.

Alkalischemelze von Canarion. 2 g 1 werden bei 250° portionsweise zu einer Schmelze von 5 g KOH und 5 g NaOH in einem Ni-Tiegel gegeben, wobei lebhaft Gasentwicklung stattfindet. Die Schmelze wird 2 hr auf 250–270° und dann 15 min auf 350° erhitzt, abgekühlt und in 25 ml H₂O aufgenommen. Die alkalische Lösung wird mit 40-proz. H₂SO₄ angesäuert, 5-mal ausgeäthert, die rotbraune ätherische Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft; der stark nach HOAc riechende Rückstand wird 7 hr mit 100 ml Me₂CO, 4 g Me₂SO₄ und 2 g K₂CO₃ unter Rückfluß erhitzt und i. Vac. eingedampft. Der verbleibende Rückstand wird 2 hr mit 40 ml 40-proz. KOH auf dem H₂O-Bad erhitzt, die Lösung filtriert, das Filtrat mit verd. H₂SO₄ angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft, der Rückstand mit 5 ml H₂O unter Zusatz von Aktivkohle filtriert und das Filtrat auf 2 ml eingengt; das ausgeschiedene Produkt wird erneut 2-mal aus je 2 ml H₂O umkristallisiert, wobei 3 mg farblose Nadeln vom Schmp. 175–176° resultieren, die im Mischschmp., IR- und UV-Spektrum mit 3,5-Dimethoxybenzoesäure identisch sind. IR, ν_{max}^{KBr} 680, 730, 774, 860, 890, 940, 1000, 1048, 1070, 1160, 1184, 1208, 1268, 1306, 1350, 1422, 1460, 1590, 1676, 2640, 2850, 2950 und 3080 cm⁻¹. UV, λ_{max}^{MeOH} (log ε) 217 (4,23), 253 (3,68) und 308 nm (3,34).

Anerkennungen—Die vorliegende Arbeit hätte nicht ohne die Hilfe der Herren Prof. Dr. G. Follmann, Kassel, und Prof. Dr. G. Kunkel, Las Palmas, Gran Canaria, durchgeführt werden können: ihnen danken wir für das Sammeln von *U. canariensis*. Herrn Prof. Dr. S. Shibata, Tokyo, danken wir für eine Probe von authentischem 5,8-Dimethoxy-2-methyl-4H-naphtho [2,3b]-pyran-4,6,9 (6H, 9H)-trion.

LITERATUR

1. Follmann, G., Redon, J. und Huneck, S. (1973) *Cuad. Bot. Canar.* **17**, 5.
2. Hesse, O. (1902) *J. Prakt. Chem.* **65**, 537.
3. Fernandez, O. und Pizarro, A. (1958) *Rev. Real Acad. Ci. Exact. Fis. Nat. Madrid* **52**, 557.
4. Follmann, G. und Huneck, S. (1970) *Philippia* **1**, 28.
5. Morishita, E., Takeda, T. und Shibata, S. (1968) *Chem. Pharm. Bull. (Japan)* **16**, 411.
6. Baillie, A. C. und Thomson, R. H. (1966) *J. Chem. Soc. (C)* 2184.
7. Stothers, J. B. (1972) *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, p. 197. Academic Press, New York.
8. Baker, P. M. und Bullock, E. (1969) *Can. J. Chem.* **47**, 2733; Thomson, R. H. (1971) *Naturally Occurring Quinones*, p. 316. Academic Press, New York.

Anmerkung bei der Korrektur: In einer Arbeit von Krog [Krog, H. (1976) *Norw. J. Botany* **23**, 83] wurden *Usnea canariensis* und *U. hookeri* in die neue Gattung *Lethariella* (Mot.) Krog übergeführt: *Lethariella canariensis* (Ach.) Krog bzw. *L. cladoioides* (Nyl.) Krog [beide zur Untergattung *Chlorea* (Mot.) Krog].