

Synthese und Kristallstruktur von *meso*-R(Ph)Sb-Sb(Ph)R [R = (Me₃Si)₂CH]

Synthesis and Crystal Structure of *meso*-R(Ph)Sb-Sb(Ph)R [R = (Me₃Si)₂CH]

Lucia Balázs^a, Hans Joachim Breunig^a, Cristian Silvestru^b, and Richard Varga^b

^a Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bremen, D-28334 Bremen, Germany

^b Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, RO-400028 Cluj-Napoca, Romania

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. J. Breunig.
Fax: 0049-421-218-4042.

E-mail: breunig@chemie.uni-bremen.de

Z. Naturforsch. **60b**, 1321–1323 (2005);
eingegangen am 16. September 2005

R(Ph)Sb-Sb(Ph)R (**1**) [R = (Me₃Si)₂CH] is formed by reduction of Ph(R)SbCl with Mg. The *meso*-diastereomer of **1** has been characterised by X-ray crystallography. It adopts an antiperiplanar conformation in the solid state.

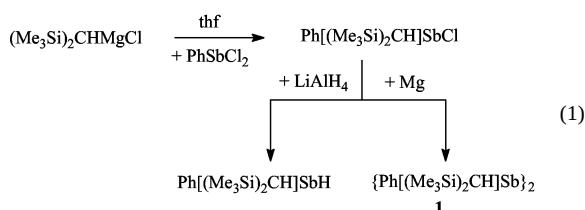
Key words: Antimony, Group 15 Element, Sb-Sb Bond, Organoantimony Compound

Einleitung

Asymmetrische Distibane des Typs RR'Sb-SbR'R können als *meso*- und *d,l*-Diastereomere vorliegen [1, 2]. Im Fall des disekundären Distibans R(H)Sb-Sb(H)R [R = (Me₃Si)₂CH] wurden in Lösung die *meso*- und die *d,l*-Form im Molverhältnis 1:1, im Kristall nur die *meso*-Form gefunden [1]. In Lösung reagiert R(H)Sb-Sb(H)R mit MeI zu R(Me)Sb-Sb(Me)R, einem asymmetrischen Tetraalkyldistiban, das ebenfalls als Isomerengemisch (*meso*-Form/*d,l*-Form = 1/1.4) erhalten wurde [2]. Die Trennung der Diastereomeren gelang im Fall der Distibankomplexe [R(H)Sb-Sb(H)R][W(CO)₅]₂ durch fraktionierte Kristallisation [2]. Wir berichten hier über Untersuchungen zu Synthese und Struktur von R(Ph)Sb-Sb(Ph)R (**1**) [R = (Me₃Si)₂CH], einer Verbindung bei der im Kristall und in Lösung die *meso*-Form dominiert. *meso*-**1** ist das erste asymmetrische Tetraorganodistiban, das kristallographisch charakterisiert wurde. Analoge Diphosphane und Diarsane sind schon länger bekannt [3–6].

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese von **1** erfolgte entsprechend dem Reaktionsschema (1) durch Umsetzung von PhSbCl₂ mit RMgCl [R = (Me₃Si)₂CH] im Molverhältnis 1:1 und Reduktion des so gebildeten asymmetrischen Chlors Ph(R)SbCl mit Mg in Tetrahydrofuran. Die Ausbeuten der beiden Reaktionsschritte betragen 72 bzw. 64 %. Alternativ wurde auch die Reduktion von Ph(R)SbCl mit LiAlH₄ untersucht. Dabei entstand das thermisch stabile Stiban Ph(R)SbH [7]. Ph(R)SbH ist eine farblose, bei Raumtemperatur stabile, lichtempfindliche Verbindung, die sich in organischen Solventen gut löst und sich durch Destillation reinigen lässt. Erst kürzlich wurde erstmals über analoge asymmetrische Verbindungen, wie R'[(Me₃Si)₂CH]SbCl und R'[(Me₃Si)₂CH]SbH [R' = 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄] berichtet [11].



Das Distiban **1** ist eine luftempfindliche Verbindung, die sich in Kohlenwasserstoffen gut löst und durch Umkristallisation aus Petrolether in Form gelber Kristalle (Fp. = 86–88 °C) erhalten lässt. **1** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 1 dargestellt.

Es liegt ein Distiban in der antiperiplanaren (*trans*) Konformation vor. Der Diederwinkel $\phi = \text{lp-Sb-Sb-lp}$ (lp = angenommene Orientierung des einsamen Elektronenpaares am Antimon) weicht mit 137.42(2)° erheblich vom idealen Wert von 180° ab, der bei Ph₄Sb₂ [8], Me₄Sb₂ [9, 10] und *meso*-R(H)Sb-Sb(H)R [R = (Me₃Si)₂CH] [1, 2] gefunden wurde. Die Sb-Sb Bindungslänge von **1** ist mit 2.844(1) Å kaum länger als bei Ph₄Sb₂ [2.837(1) Å], *meso*-R(H)Sb-Sb(H)R [2.830(1) Å] oder Me₄Sb₂ [2.849(1) Å]. Die SbC₂ und SbSbC Bindungswinkel variieren im Bereich 90–102°. Wie Abb. 2 zeigt, sind die Moleküle im Kristall stapelförmig angeordnet. Es liegen keine besonders engen zwischenmolekularen Kontakte vor.

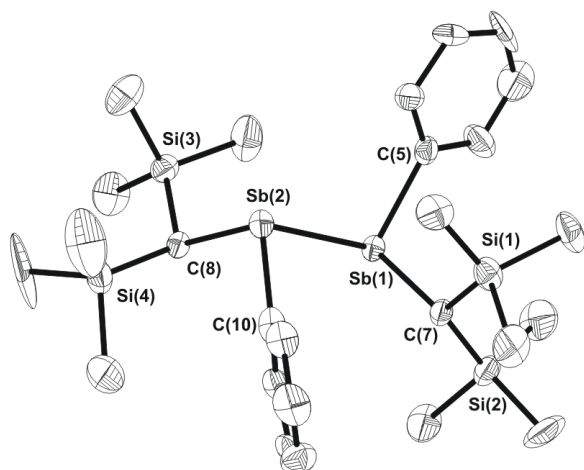


Abb. 1. Molekülstruktur von *meso*-1. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sb(1)–Sb(2) 2.854(1), Sb(1)–C(5) 2.166(14), Sb(1)–C(7) 2.201(12), Sb(2)–C(10) 2.126(16), Sb(2)–C(8) 2.183(11); C(5)–Sb(1)–C(7) 101.1(5), C(5)–Sb(1)–Sb(2) 101.2(4), C(7)–Sb(1)–Sb(2) 101.6(3), C(10)–Sb(2)–C(8) 97.5(5), C(10)–Sb(2)–Sb(1) 89.8(3), C(8)–Sb(2)–Sb(1) 97.7(3).

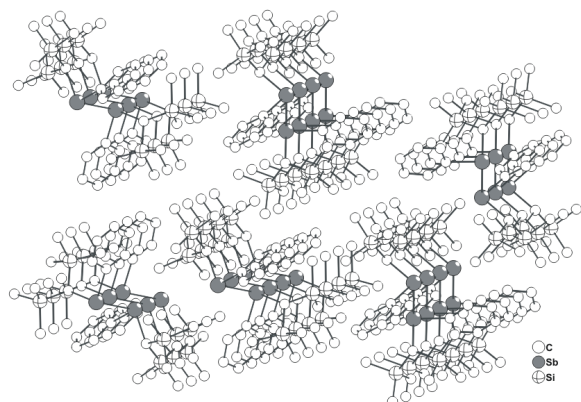


Abb. 2. Orientierung der Moleküle von *meso*-1 entlang der *x*-Achse.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **1** in C_6D_6 enthält zwei intensive Signale für die diastereotopen Me_3Si -Gruppen, ein Singulett für die CH-Gruppen und zwei Multipllett-Signale für die Protonen der Phenylgruppen. Daneben sind noch Signale geringer Intensität im Bereich der Methyl- und Methin-Protonen zu erkennen. Entsprechend dem kristallographischen Befund ordnen wir die intensiven Signale der *meso*-Form von **1** zu. Die kleinen Signale könnten von der *d,l*-Form von **1** stammen. Der Intensitätsvergleich führt in diesem Fall zu einem Molverhältnis von *meso*-1/*d,l*-1 von 12/1.

Ähnliche Verhältnisse wie bei **1** liegen auch beim Diphosphan $\text{R}(\text{Ar})\text{P-P}(\text{Ar})$ [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$, $\text{Ar} = 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$] vor. In Lösung überwiegt das *meso*-Isomere und im Kristall wurde die *meso*-Form charakterisiert [3].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Argonatmosphäre durchgeführt.

Ph(R)SbCl [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$]

Zu einer eisgekühlten Lösung von 3,70 g (13,7 mmol) PhSbCl_2 in 20 ml THF (THF = Tetrahydrofuran) wird eine aus 2,67 g (13,7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ und 0,33 g (13,7 mmol) Mg in 50 ml THF bereitete Grignard-Lösung zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erwärmt und 20 h bei R.T. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand mit 100 ml Diethylether aufgenommen und auf einem Eisbad mit 35 ml mit Argon gesättigtem Wasser versetzt. Die Etherphase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit weiteren 2×20 ml Et_2O extrahiert. Die Etherextrakte werden vereinigt und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösung wird über Kieselgur filtriert. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt 6,5 g (71,7 %) Ph(R)SbCl als farblose ölige Flüssigkeit (Sdp. $53^\circ\text{C} / 10^{-3}$ mbar). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,08$ (s, 9 H; CH_3), 0,26 (s, 9 H; CH_3), 1,04 (s, 1 H; CH_3); 7,00–7,18 (m, 3 H), 7,60–7,65 (m, 2 H C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 2,39$ (CH_3Si), 3,52 (CH_3Si), 21,31 (CH), 129,19 129,81, 134,38, 145,5 (C_6H_5). MS (EI, 70 eV): m/z (%) 394 (15) [M^+], 379 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 207 (35), 129 (45), 73 (90).

R(Ph)Sb-Sb(Ph)R [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] (**1**)

Zu 0,34 g (14,1 mmol) mit 0,25 ml 1,2-Dibromethan aktivierten und mit 20 ml THF bedeckten Mg-Spänen wird bei -10°C unter Rühren eine Lösung von 6,5 g (16,5 mmol) Ph(R)SbCl in 70 ml THF gegeben. Das Kältebad wird entfernt und die entstandene Reaktionsmischung über Nacht bei R.T. gerührt. Das THF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 100 ml Petrolether aufgenommen. Die Petrolether-Lösung wird auf 20 ml konzentriert. Bei -28°C kristallisiert 3,75 g (64 %) **1** in Form gelber Nadeln (Schmp. $86\text{--}88^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,02$ (s, 18 H; CH_3), 0,18 (s, 18 H; CH_3), 0,37 (s, 2 H; CH), 6,91–7,08 (m, 6 H; *m,p*- C_6H_5), 7,83–7,87 (m, 4 H; *o*- C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 3,43$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 3,38 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 2,06 (s, CH), 129,18, 136,65, 139,18, 134,30 (C_6H_5).

Ein Einkristall von **1** wurde mit einem Bruker Smart Diffraktometer vermessen. Kristalldaten: $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{Sb}_2\text{Si}_4$, $M_r = 716,50$, Kristallgröße $0,26 \times 0,37 \times 0,18$ mm³, monoklin, $a =$

9,374(3), $b = 29,243(8)$, $c = 13,748(4)$ Å, $\beta = 109,377(6)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $V = 3,555(2)$ nm³, berechnete Dichte 1,339 g/cm³, $F(000) = 1448$, $T = 297(2)$ K. Anzahl der gemessenen Reflexe 26861, unabhängige Reflexe 6681 [$R(\text{int}) = 0,1889$]. Eine Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm DIFABS durchgeführt. Absorptionskoeffizient 1,666 mm⁻¹, $T_{\text{min}} = 0,566$, $T_{\text{max}} = 0,738$, endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] $R1 = 0,0836$, $wR2 = 0,1427$, R -Werte (alle Daten) $R1 = 0,2184$, $wR2 = 0,1835$, Größtes Max. und Min. 0,612 bzw. $-0,902$ e·Å⁻³. Weitere Ein-

zelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können als CIF-File beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-279554 angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

-
- [1] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, W. Offermann, *Organometallics* **20**, 2666 (2001).
 - [2] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, S. Mason, *Organometallics* **22**, 576 (2003).
 - [3] S. Blair, K. Izod, R. Taylor, W. Clegg, *J. Organomet. Chem.* **656**, 43 (2002).
 - [4] X.-W. Li, J. Lorberth, K. Harms, *J. Organomet. Chem.* **483**, 229 (1994).
 - [5] S. Loss, C. Widauer, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **111**, 3546 (1999), *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3329 (1999).
 - [6] F. Knoch, R. Appel, B. Bruck, *Z. Kristallogr.* **210**, 314 (1995).
 - [7] L. Balázs, Dissertation, Bremen (2003).
 - [8] K. von Deuten, D. Rehder, *Cryst. Struct. Comm.* **9**, 167 (1980).
 - [9] A. J. Ashe III, E. G. Ludwig, J. Oleksyszyn, J. C. Huffman, *Organometallics* **3**, 337 (1984).
 - [10] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **39b**, 317 (1984).
 - [11] H. J. Breunig, I. Ghesner, M. E. Ghesner, E. Lork, *Inorg. Chem.* **42**, 1751 (2003).

Two Aliphatic Acid Derivatives from the Cultured Mycobionts of *Lecanora nipponica*

Yukiko Takenaka^a, Nobuo Hamada^b, and Takao Tanahashi^a

^a Kobe Pharmaceutical University, 4-19-1, Motoyamakita-machi, Higashinada-ku, Kobe 658-8558, Japan

^b Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, 8-34, Tojo-cho, Tennouji-ku, Osaka 543-0026, Japan

Reprint requests to Prof. T. Tanahashi. Fax: +81-78-441-7546. E-mail: tanahash@kobepharm-u.ac.jp

Z. Naturforsch. **60b**, 1324–1326 (2005);
received February 15, 2005

Spore-derived mycobionts of the lichen *Lecanora nipponica* were cultivated on a malt-yeast extract medium supplemented with 10% sucrose and their metabolites were investigated. Two new metabolites, methyl (2Z, 4E)-3-methoxycarbonyl-2-methyl-2,4-nonadienoate and (4E)-3-methoxycarbonyl-2-methyl-4-nonenoic acid were isolated. Their structures were determined by spectroscopic methods.

Key words: *Lecanora nipponica*, Lichen Mycobiont, Aliphatic Acid

Thalli of lichens of the genus *Lecanora* were known to contain a variety of characteristic lichen substances [1, 2]. Many depsides and depsidones were reported from the lichens of this genus such as *L. planaica* [3]. An aliphatic acidic compound, roccellic acid (**1**), its related lactonic acid, roccellaric acid (**2**), and a xanthone, thiophanic acid as well as depsides and depsidones were isolated from *L. rupicola* (L.) Zahlbr [4, 5]. On the other hand, the cultured mycobiont of *L. rupicola* produced neither depside nor depsidone, but novel chromones and roccellic acid [6]. A chemotype of the natural lichen *L. dispersa* contains 2,7-dichlorolichexanthone as the major product, but cultured spore isolates produced two typical lichen depsidones [7]. We have recently cultivated the mycobionts of *L. cinereocarpa* (= *L. leprosa*) and *L. isearia* and isolated from their cultures diverse novel dibenzofurans, which have never been isolated from the natural lichens [8, 9]. These studies demonstrated that cultures of mycobionts have an ability to produce lichen substances or novel metabolites, which could not be found

in associated lichens [10]. From our interests in the metabolic capability of the mycobionts isolated from lichens of the genus *Lecanora*, we cultivated the spore-derived mycobionts of *Lecanora nipponica* H. Miyaw. and isolated two new acidic compounds **3** and **4** from their cultures. We report here the isolation and characterization of these compounds.

The polyspore-derived mycobionts of *L. nipponica* were cultivated on conventional malt-yeast extract medium supplemented with 10% sucrose at 18 °C in the dark. After cultivation over 15 months, the colonies were harvested and extracted with acetone. The extract was separated by a combination of preparative TLC to afford two new compounds **3** and **4**.

Compound **3** was obtained as colourless oil. Its HR-EIMS spectrum indicated a molecular formula of C₁₃H₂₀O₄. Its ¹H NMR spectrum exhibited signals for two methyl groups at δ = 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz) and 2.00 (s), three sets of methylene protons at δ = 1.32, 1.42 and 2.21, a pair of *trans* olefinic protons at δ = 5.95 (dt, *J* = 16.0, 7.0 Hz) and 6.34 (dt, *J* = 16.0, 1.5 Hz) and two carbomethoxyl groups at δ = 3.75 and 3.86 (each s). The ¹³C NMR spectrum of **3** showed two methyls, two methoxyls, three methylenes, two *sp*² CH carbons and four *sp*² quaternary carbons, of which two were carbonyl carbons. ¹H-¹H COSY sequences starting from the methyl signal at δ = 0.90 to the olefinic proton signals formulated a 1E-hexenyl residue. HMBC correlations from the olefinic proton (H-4) at δ = 6.34 and methyl signal (H₃-10) at δ = 2.00 to two *sp*² quaternary carbons indicated the hexenyl and methyl groups substituted at the tetra-substituted double bond where two carbomethoxyl groups were also substituted. Further HMBC cross peaks between H-4 and carbonyl carbon at δ = 169.6 and between H₃-10 and carbonyl carbon at δ = 167.6 as well as an important NOESY correlation between H-4 and H₃-10 depicted the substitution pattern at the double bond as shown. Thus, the isolated compound **3** was determined as methyl (2Z, 4E)-3-methoxycarbonyl-2-methyl-2,4-nonadienoate.

The MS spectrum of compound **4** established the composition C₁₂H₂₀O₄. The ¹H NMR spectral features of **4** were closely similar to those of **3**; the significant difference in their spectra being that **4** showed only one singlet for carbomethoxyl group and signals for two methine protons at δ = 2.68 and 3.14,

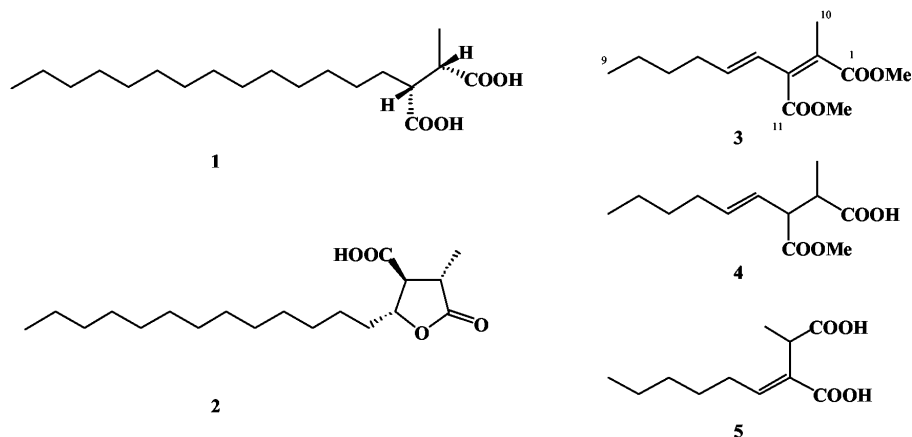


Fig. 1. Structures of roccellic acid (1), roccellaric acid (2), methyl (2Z, 4E)-3-methoxycarbonyl-2-methyl-2,4-nonadienoate (3), (4E)-3-methoxycarbonyl-2-methyl-4-nonenic acid (4) and piliformic acid (5).

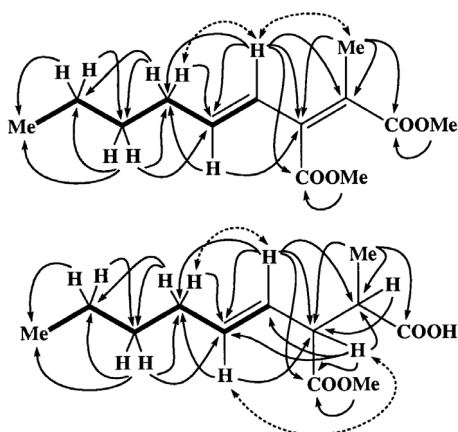


Fig. 2. ^1H - ^1H COSY (bold lines), HMBC (bold arrows) and NOESY (dotted arrows) correlations observed for 3 and 4.

which were not observed in 3. Two sp^2 quaternary carbons were replaced by two sp^3 methine carbons in the ^{13}C NMR spectrum of 4. These findings indicated 4 to be a demethylated compound of 2,3-dihydro derivative of 3. The methoxycarbonyl group was placed at C-3 by its HMBC spectrum, which showed significant correlations from the methoxyl at $\delta = 3.63$ and a doublet at $\delta = 5.28$ to the carbonyl carbon at $\delta = 176.4$ and from the methyl at $\delta = 1.10$ to the carbonyl carbon at $\delta = 178.0$. Accordingly, compound 4 was assigned to (4E)-3-methoxycarbonyl-2-methyl-4-nonenic acid. The stereochemistry of C-3 and C-4 could not be determined due to a minute amount.

In the present study, we isolated two dicarboxylic acid derivatives from the cultured mycobionts of *L. nipponica*. It can be postulated that these com-

pounds might most likely be biosynthesized from a C_8 -fatty acid and a C_3 -unit originated from oxaloacetate [11]. Analogous dicarboxylic acids and their related lactones represented by 1 and 2, which possess a C_{14} -, C_{16} -, or C_{18} -chain as a fatty acid unit, have so far been isolated from natural lichens [1]. The dicarboxylic acids and their relatives with a C_8 -fatty acid chain such as 3 and 4 had not been isolated from the lichens in nature, but piliformic acid (5) was reported from xylariaceous fungi *Xylaria mali* and *X. longipes* [12].

Experimental Section

Optical rotation was measured on a Jasco DIP-370 digital polarimeter. HR-EIMS were obtained with a Hitachi M-4100 mass spectrometer. The NMR experiments were performed with Varian VXR-500 spectrometer with tetramethylsilane as internal standard. Thin-layer chromatography was performed on precoated Kieselgel 60F₂₅₄ plates (Merck) and spots were visualized under UV light.

Plant material. Specimens of *Lecanora nipponica* H. Miyaw. were collected from the bark of trees in Kimitsu, Boso Peninsula, Chiba Prefecture, Japan (200 m alt.). The voucher specimens were identified by Prof. H. Miyawaki, Saga University, Japan and were deposited at Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences with the registration No. NH9730161. Mycobionts were obtained from the spores discharged from apothecia of a thallus, and were cultivated in test tubes containing modified MY10 medium (malt extract 10 g, yeast extract 4 g, sucrose 100 g, agar 15 g, H_2O 1 l, pH 7) at 18 °C in the dark. After cultivation for 15 months, the colonies and slants were harvested and freeze-dried.

Extraction and isolation. The harvested colonies (84 test tubes, freeze-dried weight 7.89 g) were extracted with acetone at r.t., and the combined extracts were concentrated under reduced pressure to give a residue (588 mg). The extract was repeatedly subjected to preparative TLC (toluene-acetone, 4:1 or toluene-AcOH, 9:1), giving rise to **3** (3.9 mg) and **4** (5.1 mg).

Methyl (2Z, 4E)-3-methoxycarbonyl-2-methyl-2,4-nonadienoate (3). Colorless oil. — ^1H NMR (499.99 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H_3 -9), 1.32 (br sext, J = 8.0 Hz, 2H, H_2 -8), 1.42 (m, 2H, H_2 -7), 2.00 (s, 3H, H_3 -10), 2.21 (br q, J = 7.0 Hz, 2H, H_2 -6), 3.75 (s, 3H, 1-OMe), 3.86 (s, 3H, 11-OMe), 5.95 (dt, J = 16.0, 7.0 Hz, 1H, H-5), 6.34 (dt, J = 16.0, 1.5 Hz, 1H, H-4). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.00 MHz, CDCl_3): δ = 13.5 (C-10), 13.9 (C-9), 22.3 (C-8), 30.8 (C-7), 33.3 (C-6), 52.2 (1-OMe), 52.3 (11-OMe), 123.7 (C-4), 123.9 (C-2), 141.6 (C-5), 141.8 (C-3), 167.6 (C-1), 169.6 (C-11). — HR-EIMS m/z : calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ [M^+]: 240.1362; found 240.1354.

(4E)-3-Methoxycarbonyl-2-methyl-4-nonenoic acid (4). Colorless oil. — $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ — 102° (c = 0.5, MeOH). — ^1H NMR (499.99 MHz, CD_3OD): δ = 0.90 (t, J = 7.5 Hz, 3H, H_3 -9),

1.10 (br d, J = 6.5 Hz, 3H, H_3 -10), 1.32 (m, 2H, H_2 -8), 1.37 (m, 2H, H_2 -7), 2.05 (br q, J = 7.0 Hz, 2H, H_2 -6), 2.68 (m, 1H, H-2), 3.14 (br t, J = 9.0 Hz, 1H, H-3), 3.63 (s, 3H, 1-OMe), 5.28 (br dd, J = 15.0, 9.0 Hz, 1H, H-4), 5.65 (br dd, J = 15.0, 7.0 Hz, 1H, H-5). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.00 MHz, CD_3OD): δ = 14.2 (C-9), 16.1 (C-10), 23.2 (C-8), 32.5 (C-7), 33.2 (C-6), 44.4 (C-2), 52.2 (11-OMe), 54.3 (C-3), 127.1 (C-4), 137.0 (C-5), 176.4 (C-11), 178.0 (C-1) — HR-EIMS m/z : calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ [M^+]: 228.1362; found 228.1351.

Acknowledgements

This research was financially supported by Grant-in-Aid (C)(No.13836009 and 15510186) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Sciences and Technology of Japan, and the Kobe Pharmaceutical University Collaboration Fund. We are grateful to Dr. H. Miyawaki (Saga University, Japan) for identification of the voucher specimen. Thanks are also due to Dr. M. Sugiura (Kobe Pharmaceutical University) for ^1H and ^{13}C NMR spectra, and to Dr. K. Saiki (Kobe Pharmaceutical University) for mass spectra measurements.

- [1] S. Huneck, I. Yoshimura, Identification of lichen substances, p. 1–493, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1996).
- [2] S. Huneck, in W. Herz, H. Falk, G. W. Kirby, R. E. Moore (eds): Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, Vol. 81, p. 1–313, Springer Verlag, Wien, New York (2001).
- [3] J. A. Elix, C. E. Barclay, H. T. Lumbusch, Aust. J. Chem. **47**, 1199 (1994).
- [4] S. Huneck, Tetrahedron Lett. **66**, 3547 (1966).
- [5] J. P. Devlin, C. P. Falschaw, W. D. Ollis, R. E. Wheeler, J. Chem. Soc. (C) 1318 (1971).
- [6] C. H. Fox, S. Huneck, Phytochemistry **8**, 1301 (1969).
- [7] C. Leuckert, V. Ahmadjian, C. F. Culberson, A. Johnson, Mycologia **82**, 370 (1990).
- [8] T. Tanahashi, Y. Takenaka, N. Nagakura, N. Hamada, Phytochemistry **58**, 1129 (2001).
- [9] Y. Takenaka, N. Hamada, T. Tanahashi, Phytochemistry **66**, 665 (2005).
- [10] Y. Yamamoto, in A. Komamine, M. Misawa, M. F. Di-Cosmo (eds): Production of lichen substances. In: Plant Cell Culture in Japan, p. 58, CMC Co. Ltd., Tokyo, (1991).
- [11] N. C. J. E. Chesters, D. O'Hagan, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 827 (1997).
- [12] J. R. Anderson, R. L. Edwards, A. J. S. Whalley, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1481 (1985).