

Zeitpunkt 50 Min. nach diesem Teilungsmaximum setzt sich die Kultur — wie zu erwarten ist — hauptsächlich aus Kleinzellen zusammen (Abb. 3 d).

Es blieb noch zu prüfen, ob die Generationszeit der Ciliaten, die nach der beschriebenen Methode separiert wurden, mit derjenigen solcher Tiere, die von Hand mittels einer Pipette isoliert wurden¹³, übereinstimmt. Die nachfolgende Tab. 1 zeigt, daß die durchschnittlichen Generationszeiten der nach diesen beiden Ausleseverfahren isolierten Tiere nicht wesentlich divergieren.

Eine eventuelle Schädigung des Ciliaten durch die Auslese mittels eines Magneten müßte eine beträchtliche Änderung der normalen Generationszeit zur Folge haben. Da eine solche Änderung nicht zu verzeichnen ist, kann geschlossen werden, daß die Anwendung der beschriebenen Methode keinen fest-

Auslese mittels Pipette		Auslese mittels Magneten	
Anzahl der Tiere	Generationszeit [min]	Anzahl der Versuche	durchschnittl. Generationszeit [min]
3	190		
1	185	2	185
3	180	2	180
16	175		
14	170	1	170
14	165		
1	160		
Summe 52	Arithm. Mittel 172	Summe 5	Arithm. Mittel 180

Tab. 1. Vergleich der Generationszeiten von *Tetrahymena pyriformis* HSM ($28 \pm 0,5^\circ \text{C}$; Medium nach N e f f).

stellbaren Eingriff in den Stoffwechsel von *Tetrahymena pyriformis* bedeutet.

64. Mitteilung über Flechteninhaltsstoffe¹

Über die Inhaltsstoffe von *Lecanora rupicola* (L.) ZAHLBR. und *Lecanora carpinea* (L.) ACH. em. VAIN. und die Strukturaufklärung sowie Synthese von 8-Chlor-5.7-dihydroxy-2.6-dimethylchromon

Dr. YASUHIKO ASAHINA, Prof. emer. an der Universität Tokyo, zum 89. Geburtstag am 16. April 1969 in Hochachtung gewidmet

SIEGFRIED HUNECK

Institut für Biochemie der Pflanzen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Halle/Saale (z. Z. Institut für Pflanzenchemie in Tharandt/Dresden) und

JOHAN SANTESSON

The Institute of Chemistry, University of Uppsala, Uppsala

(Z. Naturforschg. **24 b**, 750—756 [1969]; eingegangen am 7. Januar 1969)

Lecanora rupicola (L.) ZAHLBR. enthält neben Atranorin, Chloratranorin, Roccellsäure, einer Neutralsubstanz vom Schmp. $147-148^\circ$ und Thiophansäure die neue chlorhaltige Verbindung 8-Chlor-5.7-dihydroxy-2.6-dimethylchromon, deren Synthese beschrieben wird. Das gleiche Chromon kommt in *Lecanora carpinea* (L.) ACH. em. VAIN. vor. Es wird ferner über die Synthese von 6-Chlor-5.7-dihydroxy-2.8-dimethylchromon berichtet.

Lecanora rupicola (L.) ZAHLBR. (syn. *L. sordida* [PERS.] TH. FR.) ist eine krustige Eulecanoracee, deren bereiften Apothecienscheiben sich mit Natriumhypochlorit zitronengelb bis orange färben. Sie war wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen, die von ZOPF² und von KENNEDY et al.³ refe-

riert wurden. HESSE⁴ isolierte aus der var. *swartzii* (ACH.) von Weinbergmauern in der Nähe von Stuttgart neben Atranorin, Lecasterid, Lecasterinsäure und Roccellsäure eine gelbe Verbindung vom Schmp. 242° und der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$, die er Thiophansäure nannte, und die später auch

¹ 63. Mitt.: S. HUNECK u. G. FOLLMANN, J. Hattori Bot. Lab., im Druck.

² W. ZOPF, Die Flechtenstoffe, G. Fischer, Jena 1907.

³ G. KENNEDY, J. BREEN, J. KEANE u. T. J. NOLAN, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N.S.] **21**, 557 [1937] ref. C. **1938**, I, 3062.

⁴ O. HESSE, J. prakt. Chem. **58**, 465 [1898].

von ZOPF⁵ in der var. *glaucoma* (HOFFM.) TH. FR. gefunden wurde. KENNEDY et al.³ extrahierten in geringer Ausbeute aus irischer *Lecanora rupicola* (L.) ZAHLBR. eine Substanz vom Schmp. 258° bis 260° und der Summenformel C₂₄H₂₀Cl₂O₉, über deren Identität mit Hesses Thiophansäure sie im Zweifel waren.

Im Verlaufe unserer chemotaxonomischen Arbeiten wandten wir uns erneut dieser Flechte zu, die an silikatischem Gestein in der Nähe von Geising (700 m ü. M., Osterzgebirge) gesammelt wurde. Im ätherischen Extrakt der Flechte scheidet sich zunächst ein Gemisch aus *Atranorin* und *Chloratranorin* ab; die löslichen Anteile werden durch Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonat- und Soda-lösung getrennt. Der Natriumhydrogencarbonat-Auszug enthält neben *Roccellsäure* ein in gelben Nadeln kristallisierendes Produkt vom Schmp. 242 bis 243°, offenbar identisch mit *Thiophansäure* (**1**). Aus dem Sodauszug läßt sich eine cremefarbene Verbindung vom Schmp. 265–266° (A) isolieren, die wie **1** eine positive Beilstein-Reaktion zeigt. Aus dem Neutralanteil des Ätherextraktes resultiert in geringer Ausbeute eine farblose Substanz vom Schmp. 147–148°, die eine positive Liebermann-Burchard-Reaktion gibt und aus Substanzmangel nicht näher untersucht wurde. Vermutlich handelt es sich um ein Sterin.

Wenden wir uns zunächst der Thiophansäure zu, über deren Strukturaufklärung bereits kurz berichtet wurde⁶. Das Massenspektrum von **1** zeigt im Molmassenbereich fünf Spitzen bei *m/e* 394, 396, 398, 400 und 402, deren Intensitäten im Verhältnis 81 : 108 : 54 : 12 : 1 stehen und daher einem Gehalt von 4 Atomen Chlor entsprechen. Daraus folgt in Verbindung mit der Elementaranalyse für **1** die Summenformel C₁₄H₆Cl₄O₅ (396,0). Das NMR-Spektrum von **1** in Hexadeuterodimethylsulfoxid gibt im Bereich von 2 bis 10 τ ein einziges Signal bei 7,22 τ , das einer aromatisch gebundenen Methylgruppe zuzuordnen ist. Das UV-Spektrum von **1** (Abb. 1) in Methanol mit $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 248 nm (4,60),

320 nm (4,13) und 360 nm (4,22) ist charakteristisch für ein 1.3.6-Trihydroxyxanthon, so daß unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die meisten phenolischen Flechteninhaltsstoffe aus Acetateinheiten aufgebaut sind, für Thiophansäure die Struktur **1** folgt. Das Vorliegen von drei Hydroxylgruppen wird durch die Methylierung mit Diazomethan zum Thiophansäuretrimethyläther (**2**) und die Überführung in Triacetylthiophansäure (**3**) bestätigt. Im IR-Spektrum (in KBr) von **1** liegen eine freie Hydroxylbande bei 3585/cm, eine chelatierte Hydroxylbande bei 3440/cm und zwei Carbonylbanden bei 1635 und 1568/cm vor.

Das Auftreten von jeweils zwei Banden im Hydroxyl- bzw. Carbonylbereich ist typisch für 1-Hydroxyxanthone. Inzwischen wurde die Struktur **1** sowohl von SANTESSON und SUNDHOLM⁷ als auch von OLLIS⁸ sowie JAYALAKSHMI et al.⁹ durch Synthese endgültig bewiesen.

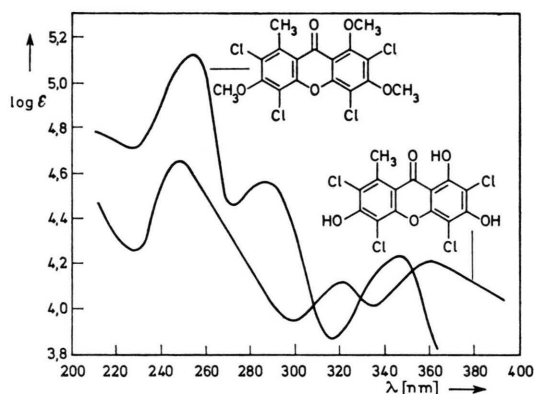


Abb. 1. UV-Spektren von Thiophansäure (**1**) und Thiophansäuretrimethyläther (**2**).

Thiophansäure gehört damit in die Reihe der Chlorxanthone, von denen kürzlich eine Reihe weiterer Vertreter gefunden wurden: Thuringion¹⁰, Arthothelin^{11–13}, Thiophaninsäure¹⁴, Vinetorin¹⁵, 2.7-Dichlorbisorlichexanthon¹⁶, 2-Chlorbisorlichexanthon¹⁷, 2.5.7-Trichlorbisorlichexanthon¹⁸, 3-O-

⁵ W. ZOPF, Liebigs Ann. Chem. **327**, 317 [1903].

⁶ S. HUNECK, Tetrahedron Letters [London] **1966**, No. 30, 3547.

⁷ J. SANTESSON u. G. SUNDHOLM, Ark. Kemi, im Druck.

⁸ Privatmitteilung von W. D. OLLIS.

⁹ V. JAYALAKSHMI, S. NEELAKANTAN u. T. R. SESHADRI, Current Sci. **37**, 196 [1968].

¹⁰ S. HUNECK u. J. SANTESSON, Z. Naturforschg. **24b**, 756 [1969].

¹¹ S. HUNECK u. G. FOLLMANN, Z. Naturforschg. **22b**, 461 [1967].

¹² J. SANTESSON, Ark. Kemi, im Druck.

¹³ J. SANTESSON, Ark. Kemi, im Druck.

¹⁴ J. SANTESSON u. C. A. WACHTMEISTER, Ark. Kemi, im Druck.

¹⁵ J. POELT u. S. HUNECK, Österr. Bot. Z., im Druck.

¹⁶ J. SANTESSON, Ark. Kemi, im Druck.

Methyl-2.5.7-trichlorbisorlichexanthon¹⁸ und 2.7-Dichlorlichexanthon¹⁸.

Bei kurzem Erhitzen von **1** mit Jodwasserstoffsäure entsteht eine Verbindung vom Schmp. 283°, die laut Elektronenanlagerungs-Massenspektrum nur noch ein Chloratom im Molekül hat; die Stellung des verbliebenen Halogens wurde nicht bestimmt.

Nun zur zweiten halogenhaltigen Verbindung (**A**), die in Kalilauge mit gelber Farbe löslich ist, mit Eisentrichlorid in Äthanol eine grünlichblaue, mit Natriumhypochlorit eine orange und mit alkalischem Wasserstoffperoxid eine blaue Farbe gibt. Laut Massenspektrum und Elementaranalyse kommt **A** die Summenformel $C_{11}H_9ClO_4$ (240,6) zu. Das NMR-Spektrum von **A** (60 MHz, in Hexadeuterodimethylsulfoxid) zeigt zwei Methylgruppensignale als Singulets bei 7,97 und 7,62 τ und ein Singulett bei 3,83 τ , das einem vinylic gebundenen Proton entspricht. Dem IR-Spektrum (in KBr) sind zwei Carbonylbanden zu entnehmen, von denen die eine bei 1654/cm einer freien CO- und die andere bei 1612/cm einer chelatierten CO-Gruppe zuzuordnen ist. **A** zeigt ein UV-Spektrum in Methanol (Abb. 2), das für Chromone typisch ist¹⁹, so daß, wiederum unter Berücksichtigung biogenetischer Überlegungen, die beiden Strukturen **5** und **9** für **A** folgen. Zur Entscheidung haben wir beide Verbindungen durch Chlorierung von Eugenitol (**4**) bzw. Isoeugenitol (**8**) mit Sulfurylchlorid synthetisiert und gefunden, daß **5** mit **A** identisch ist. Das UV-Spektrum von **5** in Methanol erleidet auf Zusatz von wasserfreiem Aluminiumchlorid eine bathochrome Verschiebung¹⁹, die im Falle der langwelligen Bande 42 nm beträgt (330 nm $\rightarrow$ 372 nm) und für Chromone mit freier 5-ständiger Hydroxylgruppe charakteristisch ist (Abb. 2). Mit Diazomethan liefert **5** den 7-Monomethyläther (**6**), dessen UV-Spektrum in Methanol (Abb. 2) kein Maximum mehr zwischen 290 und 300 nm aufweist, und mit Acetanhydrid-Schwefelsäure die Diacetylverbindung **7**. Das UV-Spektrum von **9** in Methanol (Abb. 2) unterscheidet sich kaum von dem der isomeren Verbindung **5**.

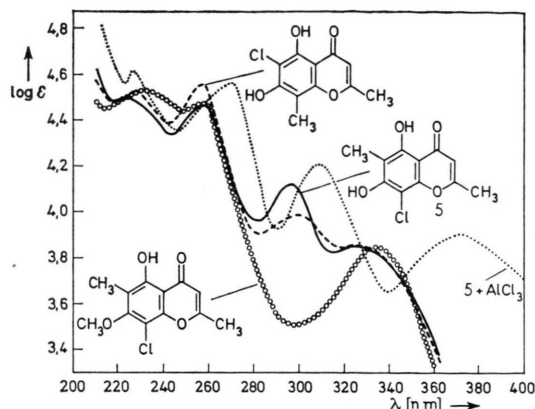
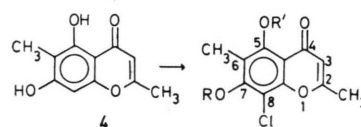


Abb. 2. UV-Spektren von 8-Chlor-5.7-dihydroxy-2.6-dimethylchromon (**5**), dessen Methyläther (**6**) und 6-Chlor-5.7-dihydroxy-2.8-dimethylchromon (**9**).

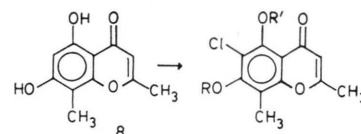
Der 7-Monomethyläther von **9** (**10**) wird einmal durch partielle Methylierung von **9** mit Diazomethan erhalten und zum anderen durch Synthese aus Methylphloroacetophenon (**11**). **11** liefert bei Chlorierung mit Sulfurylchlorid **12**, das mit Diazomethan zum Dimethyläther **13** methyliert wird. Kondensation von **13** mit Essigsäureäthylester führt zu **14**, das mit Salzsäure zum Chromon **15** cyclisiert wird. **15** gibt schließlich bei der Entmethylierung mit Bortrichlorid **10**.

In einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung haben ARSHAD et al.²⁰ ebenfalls Struktur **5** für das Produkt $C_{11}H_9ClO_4$ aus *Lecanora rupicola* (L.) ZAHLBR., das sie Sordidon nennen, bewiesen.

Damit ist **5** neben Leprarsäure (**16**)^{21, 22}, Siphulin (**17**)²³ und dem Chromon **18**²² das vierte Chromon aus Flechten.



5: R = R' = H, **6**: R = CH₃, R' = H, **7**: R = R' = CO = CH₃



9: R = R' = H, **10**: R = CH₃, R' = H.

¹⁷ J. SANTESSON, Ark. Kemi, im Druck.

¹⁸ J. JANTESSON, Ark. Kemi, im Druck.

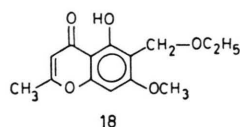
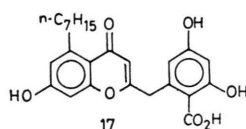
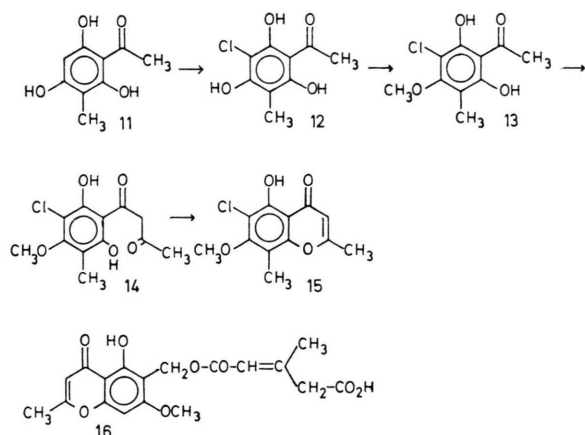
¹⁹ M. HESSE u. H. SCHMID, Natürliche Chromone, in: H. F. LINSKENS u. M. V. TRACEY, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Bd. 6, S. 108, Springer-Verlag, Berlin 1963.

²⁰ M. ARSHAD, J. P. DEVLIN, W. D. OLLIS u. R. E. WHEELER, Chem. Commun. [London] **1968**, 154.

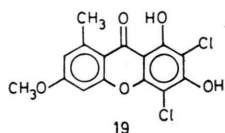
²¹ K. SOVIAR, O. MOTL, Z. SAMEK u. J. SMOLIKOVA, Tetrahedron Letters [London] **1967**, No. 24, 2277.

²² D. J. ABERHART, S. HUNECK u. K. OVERTON, J. chem. Soc. (c) [London] **1969**, 704.

²³ T. BRUUN, Tetrahedron Letters [London] **1960**, No. 4, 1; Acta chem. scand. **19**, 1677 [1965].



In diesem Zusammenhang war es interessant, mehr über die von ZOPF² aus *Pertusaria wulfenii* DC. und *Pertusaria lutescens* (HOFFM.) LAMY isolierte Thiophaninsäure zu erfahren. Eine Probe der Zopfischen Originalsubstanz resultiert nach Kristallisation aus Essigsäureäthylester in gelben Prismen vom Schmp. 269–271°, hat laut Massenspektrum die Summenformel $C_{15}H_{10}Cl_2O_5$ und ein typisches Xanthon-UV-Spektrum in Methanol (Abb. 3). Thiophaninsäure wurde inzwischen von SANTESON und WACHTMEISTER¹⁴ auch aus *Pertusaria flavicans* LAMY isoliert und strukturell aufgeklärt. Danach liegt Struktur 19 vor.



Das „Flechten-Massenspektrum“²⁴ von *Lecanora carpinea* (L.) ACH. zeigt einen intensiven Peak bei m/e 240 mit einem Satellitenpeak bei m/e 242 (relative Intensität 3 : 1), was auf das Vorliegen von 5 in dieser Lecanoracee schließen läßt.

²⁴ J. SANTESON, Ark. Kemi, im Druck.

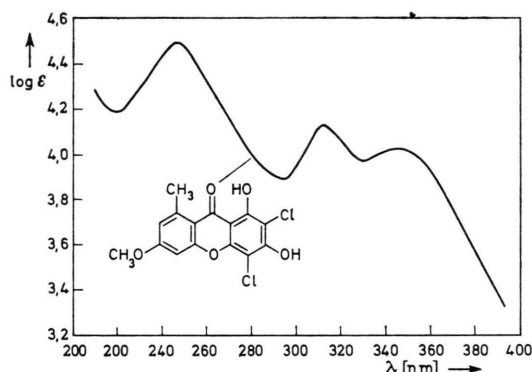


Abb. 3. UV-Spektrum von Thiophaninsäure (19).

Tatsächlich resultierte aus dem Sodauszug des Ätherextraktes von *Lecanora carpinea* (L.) ACH. (von Ebereschennrinde in der Nähe von Uppsala, Schweden) ein Produkt, das sich mit 5 identisch erwies.

Experimentelles

Aufarbeitung von *Lecanora rupicola* (L.) ZAHLBR.

250,0 g getrocknete und gemahlene Flechte werden 24 Stdn. mit Äther extrahiert, wobei sich im Extrakt ein farbloses Produkt (C) abscheidet, das abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Das ätherische Filtrat wird nacheinander mit Natriumhydrogencarbonat- und Sodalösung geschüttelt, dann mit Natriumsulfat getrocknet und auf ein Volumen von wenigen Milliliter eingedampft, wobei eine farblose Substanz ausfällt, die nach zweimaliger Kristallisation aus Aceton bei 147 bis 148° schmilzt und eine positive LIEBERMANN-BURCHARD-Reaktion gibt. Ausbeute: 5 mg (0,002%).

Der Natriumhydrogencarbonat-Auszug wird mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert, das ausgeschiedene Material abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal aus Methanol umkristallisiert: 1,15 g (0,46%) Thiophansäure (I) in gelben Nadeln vom Schmp. 242–243°, bitterem Geschmack und folgenden Farbreaktionen: Eisentrichlorid (Äthanol): grünlichschwarz, konz. Schwefelsäure: gelb, in Natriumhydrogencarbonat-Lösung gelb löslich, auf Zusatz von Natriumhypochlorit orange. I ist in Chloroform und Äther schwer löslich, in Benzol und Methanol in der Hitze gut löslich.

$C_{14}H_6Cl_4O_5$ (396,0)

Ber. C 42,45 H 1,53 Cl 35,81,

Gef. C 42,43 H 1,53 Cl 36,01.

Die Mutterlaugen von den Thiophansäure-Kristallisationen werden eingedampft, der Rückstand mit 100 ml Chloroform ausgekocht, das chloroformische Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert: 2,5 g (1,0%) Roccellsäure in farblosen Tafelchen vom Schmp. 130–132°.

Der Sodauszug wird ebenfalls mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal aus Methanol umkristallisiert: 0,25 g (0,10%) 8-Chlor-5,7-dihydroxy-2,6-dimethylchromon (5) in cremefarbenen Nadeln vom Schmp. 265–266° und folgenden Farbreaktionen: Eisentrichlorid (Äthanol): grünlichblau, Natriumhypochlorit: orange. 5 ist in Chloroform und Benzol schwer, in Aceton und Methanol in der Hitze gut löslich.

$C_{11}H_9ClO_4$ (240,6)

Ber. C 54,90 H 3,77 Cl 14,74,
Gef. C 54,92 H 3,75 Cl 14,52.

Das Produkt C wird aus Chloroform-Äthanol umkristallisiert und liefert 3,85 g (1,54%) eines Gemisches aus Atranorin und Chloratranorin vom Schmp. 193–196°.

Aufarbeitung von *Lecanora carpinea* (L.) ACH.

0,15 g getrocknete und pulverisierte Flechte werden 12 Stdn. mit Äther extrahiert und der Extrakt nacheinander mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Sodalösung ausgeschüttelt. Die Sodalösung wird mit 2-n. Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert, wobei 3 mg (2%) 5 vom Schmp. 260 bis 263° anfallen.

Thiophansäuretrimethyläther (2)

0,10 g 1 werden in 5 ml Methanol und 20 ml Äther gelöst und mit überschüssigem Diazomethan in Äther 3 Tage bei Raum-Temp. aufbewahrt. Dann wird der Ansatz im Vakuum eingedampft und der Rückstand zweimal aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert: 70 mg schwach cremefarbene Nadelchen vom Schmp. 215–216°.

$C_{17}H_{12}Cl_4O_5$ (438,0)

Ber. C 46,60 H 2,76 Cl 32,37,
Gef. C 46,45 H 2,72 Cl 32,35.

Triacetylthiophansäure (3)

Aus 0,1 g 1 und 3 ml eines Gemisches aus 5 ml Acetanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure in 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol-Methylenchlorid umkristallisiert: cremefarbene Nadelchen vom Schmp. 261–262°.

$C_{20}H_{12}Cl_4O_8$ (522,1)

Ber. C 45,99 H 2,31 Cl 27,16,
Gef. C 46,11 H 2,29 Cl 27,09.

Trideschlorthiophansäure

0,1 g 1 werden in 4 ml Eisessig mit 15 ml konz. Jodwasserstoffsäure und 0,1 g Phenol 1 Stde. unter Rück-

fluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dreimal aus Aceton-Benzol umkristallisiert: 20 mg hellgelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 282–284°, die sich mit Natriumhypochlorit orangerot färben.

$C_{14}H_9ClO_5$ (292,6)

Ber. C 57,45 H 3,10 Cl 12,10,
Gef. C 57,40 H 3,22 Cl 13,51.

8-Chlor-5-hydroxy-7-methoxy-2,6-dimethylchromon (6)

Aus 50 mg 5 in 3 ml Methanol und 10 ml Äther mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung in 24 Stdn. bei Raumtemperatur; nach Kristallisation aus Methanol-Wasser und dann aus Hexan cremefarbene Nadeln vom Schmp. 140° und blauvioletter Eisentrichloridreaktion in Äthanol. IR (in KBr): 3450/cm (OH), 1670/cm (CO-frei) und 1625/cm (CO-chelatiert). MS: m/e 254, 256 (Hauptpeak) und m/e 219 [(M–Cl)°].

$C_{12}H_{11}ClO_4$ (254,6)

Ber. C 56,60 H 4,35 Cl 13,93,
Gef. C 56,81 H 4,41 Cl 13,92.

8-Chlor-5,7-diacetoxy-2,6-dimethylchromon (7)

Aus 20 mg 5 und 1 ml eines Gemisches aus 2,5 ml Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure in 12 Stdn. bei Raumtemperatur; nach dem Verdünnen mit Wasser wird das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol-Wasser umkristallisiert: farblose Prismen vom Schmp. 154–155°.

$C_{15}H_{13}ClO_6$ (324,7)

Ber. C 55,47 H 4,03 Cl 10,90,
Gef. C 55,42 H 4,10 Cl 11,11.

8-Chlor-5,7-dihydroxy-2,6-dimethylchromon (5)

44,4 mg 5,7-Dihydroxy-2,6-dimethylchromon (Eugenitol)²⁴ werden in 6 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und tropfenweise bei 0° mit einer Lösung von 35 mg Sulfurylchlorid in 3 ml Tetrahydrofuran versetzt. Der Ansatz wird 25 Min. bei 0° und 25 Min. bei Raumtemperatur aufbewahrt, dann im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 30 mg cremefarbene Nadeln vom Schmp. 265–266°, im Schmelz- und Mischschmelzpunkt, UV- und IR-Spektrum mit dem Naturprodukt identisch.

$C_{11}H_9ClO_4$ (240,6)

Ber. C 54,90 H 3,77 Cl 14,74,
Gef. C 54,91 H 3,75 Cl 14,99.

²⁴ S. K. MUKERJEE, T. R. SESHADRI u. S. VARADARAJAN, Proc. Indian Acad. Sci. A 37, 127 [1053]; ref. C 1950/1954, S. 893.

6-Chlor-5.7-dihydroxy-2.8-dimethylchromon (9)

0,1 g 5.7-Dihydroxy-2.8-dimethylchromon (Isoeugenitol)²⁵ (8) werden in 10 ml abs. Tetrahydrofuran bei 0° tropfenweise mit einer Lösung von 0,1 g Sulfurylchlorid in 3 ml Tetrahydrofuran versetzt. Es wird 25 Min. bei 0° und 25 Min. bei Raumtemperatur aufbewahrt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert: cremefarbene Nadeln vom Schmp. 283–284°.

$C_{11}H_9ClO_4$ (240,6)

Ber. C 54,90 H 3,77 Cl 14,74,

Gef. C 54,93 H 3,78 Cl 14,62.

6-Chlor-5-hydroxy-7-methoxy-2.8-dimethylchromon (10)

a) Durch partielle Methylierung von 9

30 mg 9 werden in 3 ml Methanol und 20 ml Äther mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung 3 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anschließend wird der Ansatz im Vakuum eingedampft und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert: 20 mg cremefarbene Nadeln vom Schmp. 148–149° und blauvioletter Eisentrichloridreaktion in Äthanol.

$C_{12}H_{11}ClO_4$ (254,6)

Ber. C 56,60 H 4,35 Cl 13,93,

Gef. C 56,58 H 4,33 Cl 14,03.

b) Durch Synthese aus Methylphloroacetophenon

3-Chlor-2.4.6-trihydroxy-5-methylacetophenon (12)

4,35 g 2.4.6-Trihydroxy-5-methylacetophenon (11) werden in 150 ml abs. Äther gelöst und bei 0° tropfenweise innerhalb 5 Min. mit einer Lösung von 3,22 g Sulfurylchlorid in 10 ml Äther versetzt. Dann wird das Eisbad entfernt, der Ansatz 2 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und dann im Vakuum eingedampft. Der Rückstand liefert nach zweimaliger Kristallisation aus Essigsäureäthylester 3,0 g gelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 223–224°.

$C_9H_9ClO_4$ (216,6)

Ber. C 49,89 H 4,18 Cl 16,37,

Gef. C 50,08 H 4,19 Cl 16,67.

3-Chlor-6-hydroxy-2.4-dimethoxy-5-methylacetophenon (13)

2,8 g 12 werden in 30 ml Aceton und 50 ml Äther gelöst und 24 Stdn. mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wird der Ansatz im Vakuum eingedampft und der Rückstand zweimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert: 2,4 g gelbe Nadeln vom Schmp. 108–109° und blaugrüner Eisentrichlorid-Reaktion in Äthanol und negativer Natriumhypochlorit-Reaktion.

$C_{11}H_{13}ClO_4$ (244,6)

Ber. C 54,02 H 5,35 Cl 14,50,

Gef. C 54,12 H 5,29 Cl 14,96.

3-Chlor-6-hydroxy-2.4-dimethoxy-5-methyl-benzoyl-aceton (14)

2,3 g 13 werden in 20 ml trockenem Essigsäureäthylester gelöst und mit 4,0 g Natriumpulver versetzt. Nach 15 Min. ist die Reaktion abgeklungen, wonach erneut 5 ml Essigsäureäthylester hinzugefügt werden und der Ansatz 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt wird. Nach dem Aufbewahren über Nacht im Eisschrank werden die ausgeschiedenen Kristalle auf einem Tonteller abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert: 0,6 g gelbe Nadeln vom Schmp. 94–95°, die in Hexan und Methanol leicht löslich sind und eine rotbraune Eisentrichloridreaktion in Äthanol-Wasser geben.

$C_{13}H_{15}ClO_5$ (286,7)

Ber. C 54,45 H 5,27 Cl 12,37,

Gef. C 54,55 H 5,22 Cl 13,01.

6-Chlor-5.7-dimethoxy-2.8-dimethylchromon (15)

0,5 g 14 werden in 3 ml Äthanol mit 3 Tropfen konz. Salzsäure 3 Min. unter Rückfluß erhitzt; dann wird mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus wenig Benzol und einmal aus Methanol umkristallisiert: 0,1 g farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 125–126° und negativer Eisentrichlorid-Reaktion.

$C_{13}H_{13}ClO_4$ (268,7)

Ber. C 58,09 H 4,87 Cl 13,20,

Gef. C 58,12 H 4,84 Cl 13,05.

6-Chlor-5-hydroxy-7-methoxy-2.8-dimethylchromon (10)

50 mg 15 werden in 2 ml über Phosphorpentoxid getrocknetem Methylenchlorid mit 0,5 ml Bortrichlorid 30 Min. bei 12° aufbewahrt; dann wird der Ansatz im Vakuum eingedampft, der Rückstand in siedendem Hexan aufgenommen und vom schwerlöslichen Material abfiltriert. Das Filtrat wird eingengt und das ausgeschiedene Produkt erneut aus Methanol umkristallisiert: 15 mg cremefarbene Nadeln vom Schmp. 147 bis 148°, identisch mit dem durch partielle Methylierung von 9 gewonnenem Präparat.

$C_{12}H_{11}ClO_4$ (254,6)

Ber. C 56,60 H 4,35 Cl 13,93,

Gef. C 56,58 H 4,33 Cl 13,96.

Thiophaninsäure (19)

Gelbe Nadeln vom Schmp. 269–271°. IR (in KBr): 3450/cm (OH), 1641/cm (CO-frei) und 1600 (CO-chelatiert).

$C_{15}H_{10}Cl_2O_5$ (341,1)

Ber. C 52,81 H 2,95 Cl 20,78,

Gef. C 52,83 H 2,91 Cl 20,87.

²⁵ H. SCHMID u. A. BOLLETER, Helv. chim. Acta 32, 917 [1950.]

S. H. dankt Herrn Prof. Dr. C. DJERASSI, Department of Chemistry, Stanford University, Stanford,

Herrn Prof. Dr. G. SPITELLER, Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen, und Herrn Dr. R. TÜMLER, Forschungsinstitut M. v. Ardenne, Dresden-Weißer Hirsch, für die Aufnahme von Massenspektren, Herrn Prof. Dr. G. FOLLMANN, Botanisches Museum, Berlin, für die Überlassung der

Zopfischen Thiophaninsäure und Herrn E. HUNECK, Floh/Thüringen, für seine Hilfe beim Sammeln der Flechte. J. S. dankt Herrn Prof. Dr. A. FREDGA, Institute of Chemistry- University of Uppsala, Uppsala, für die Förderung der Arbeit und die zur Verfügung gestellten Institutsmittel.

65. Mitteilung über Flechteninhaltsstoffe¹

Die Inhaltsstoffe von *Lecidea carpathica* (KOERB.) SZAT. und die Struktur des Thuringions, eines neuen Xanthons

Dr. YASUHIKO ASAHINA, Prof. emer. an der Universität Tokyo, zum 89. Geburtstag am 16. April 1969 in Hochachtung gewidmet

SIEGFRIED HUNECK

Institut für Biochemie der Pflanzen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Halle/Saale (z. Z. Institut für Pflanzenchemie in Tharandt/Dresden) und

JOHAN SANTESSON

The Institute of Chemistry, University of Uppsala, Uppsala

(Z. Naturforschg. **24 b**, 756—760 [1969]; eingegangen am 7. Januar 1969)

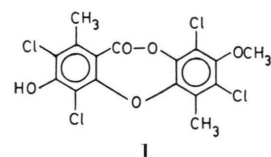
Lecidea carpathica (KOERB.) SZAT. enthält neben Diploicin, Chloratranorin und Atranorin das neue Xanthon Thuringion, bei dem es sich um 2.4.7-Trichlor-1.6-dihydroxy-3-methoxy-8-methyl-xanthon handelt.

In Fortsetzung der chemotaxonomischen Untersuchung der Flechtengattung *Lecidea* ACH. em. TH. FR. haben wir *Lecidea carpathica* (KOERB.) SZAT. auf ihre sekundären Inhaltsstoffe analysiert.

Lecidea carpathica (KOERB.) SZAT. aus der Sektion *Elaeochromae* TH. FR. und der Untersektion *Carpathicae* POELT ist eine graue Kruste auf Sandsteinen und verschiedenen anderen Silikaten und in Mitteleuropa relativ häufig². Unser Untersuchungsmaterial stammt von einer Sandsteinmauer bei Friedrichroda im Thüringer Wald (400 m ü. M.) und reagiert mit Kalilauge gelb.

Extraktion der Flechte mit Chloroform liefert ein Gemisch aus vier Substanzen, das auf Grund des unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens der einzelnen Komponenten in Chloroform getrennt werden kann. Das Gemisch der in Chloroform leicht löslichen Verbindungen läßt sich durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton weiter trennen. Der mengenmäßig geringere und leichter lösliche Anteil besteht laut Dünnschichtchromatographie³ aus *Atranorin* und *Chloratranorin*, der Hauptanteil aus einer

Verbindung, die bei 231—232° schmilzt und im Massenspektrum⁴ Molekülpeaks bei *m/e* 422, 424, 426 und 428 zeigt, aus deren Intensitätsverhältnis das Vorliegen von 4 Chlоротomen im Molekül folgt. Daraus und aus der Umsetzung mit Diazomethan zu einem Methyläther vom Schmp. 223—224° ergibt sich die Identität der Verbindung vom Schmp. 231° bis 232° mit *Diploicin* (1).



Das in Chloroform schwerlösliche Produkt kristallisiert aus Essigsäureäthylester in gelben Nadeln vom Schmp. 278—279°, zeigt das für Xanthone typische UV-Spektrum (Abb. 1), im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1640/cm neben einer Hydroxylbande bei 3450/cm, enthält Chlor und soll nach dem Fundort der Flechte in Thüringen *Thuringion* (2) genannt werden.

¹ 64. Mitt.: S. HUNECK u. J. SANTESSON, Z. Naturforschg. **24b**, 750 [1969].

² J. POELT, Ber. bayer. bot. Ges. **34**, 82 [1961].

³ J. SANTESSON, Acta chem. scand. **21**, 1162 [1967].

⁴ S. HUNECK, C. DJERASSI, D. BECHER, M. BARBER, M. V. ARDENNE, K. STEINFELDER u. R. TÜMLER, Tetrahedron [London] **24**, 2707 [1968].