

STRUKTUR UND ¹³C-NMR-SPEKTROSKOPIE VON CHLORHALTIGEN FLECHTENXANTHONEN†

SIEGFRIED HUNECK

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

und

GERHARD HÖFLE

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

(Received in Germany 10 January 1978; Received in the UK for publication 28 March 1978)

Abstract—From a *Pertusaria* spec. (lichen) the following chloroxanthones have been isolated and structurally elucidated: 2,4 - dichloro - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthone, 2,5 - dichloro - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthone, and 2,4,5 - trichloro - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthone. Revised structures are given for thuringione (2,4,5 - trichloro - 3 - O - methylnorlichexanthone), arthothelin (2,4,5 - trichloronorlichexanthone), and vinetorin (5 - chloro - 3 - O - methylnorlichexanthone). The synthesis of 7 - chloronorlichexanthone is described and detailed ¹³C-NMR data are reported for 9 chloroxanthones. Erythromone from *Haematomma erythromma* (Nyl.) Zahlbr. is identical with 2,4,5 - trichloro-3,6 - di - O - acetylnorlichexanthone.

EINLEITUNG

Das erste Chlorxanthon aus Flechten, Thiophansäure, wurde bereits 1898 von Hesse¹ aus *Lecanora rupicola* (L.) Zahlbr. isoliert und wenig später von Zopf² auch in *L. rupicola* (L.) Zahlbr. var. *glaucoma* (Hoffm.) Th.Fr. gefunden. Die Natur der Thiophansäure als 2,4,5,7 - Tetrachlornorlichexanthon (1) wurde jedoch erst 1966 erkannt^{3,4} und später durch mehrere Synthesen bestätigt.⁵⁻⁸ Für Thiophansäure, ein zweites Chlorxanthon aus *Pertusaria flavida* (DC.) Laund. (syn. *P. lutescens* (Hoffm.) Lamy⁹ und *P. wulfenii* DC. (syn. *P. hymenea* (Ach.) Schaer¹⁰ schlugen Santesson und Wachtmeister¹⁰ die Struktur eines 2,4 - Dichlor - 6 - O - methylnorlichexanthons vor. 1937 beschrieben Breen *et al.*¹¹ eine chlorhaltige Verbindung, Concretin, vom Schmp. 287°C und der Summenformel C₁₄H₇Cl₃O₅, bei der es sich sehr wahrscheinlich um ein Trichlornorlichexanthon mit noch nicht festgelegter Stellung der Chloratome handelt. Später wurden insbesondere aus Krustenflechten der Familien *Lecanoraceae*, *Lecideaceae* und *Pertusariaceae* zahlreiche weitere Chlorxanthone isoliert, denen im wesentlichen auf Grund spektroskopischer Befunde folgende Strukturen zugeordnet wurden: Thuringion:¹² 2,4,7 - Trichlor - 3 - O - methylnorlichexanthon, Arthothelin:^{13,14} 2,4,7 - Trichlornorlichexanthon, 2,7 - Dichlornorlichexanthon,¹⁵ 2 - Chlornorlichexanthon,¹⁶ 2,4 - Dichlornorlichexanthon,¹⁶ Vinetorin:¹⁷ 2 - Chlor - 6 - O - methylnorlichexanthon, 2,5,7 - Trichlornorlichexanthon,¹⁸ 2,5,7 - Trichlor - 3 - O - methylnorlichexanthon,¹⁸ 2,7 - Dichlor - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthon,¹⁸ 2,5 - Dichlor - 3 - O - methylnorlichexanthon,¹⁹ 2,5 - Dichlor - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthon,¹⁹ Erythromon:²⁰ ein Trichlor - 3,6 - di - O - acetylnorlichexanthon mit unbekannter Stellung der Chloratome und Granulosin:²¹ ein Trichlor - 6 - O - methylnorlichexanthon mit noch nicht festgelegter Position der Chloratome. Schliesslich haben Arshad *et al.*⁷

bei der Synthese von Thiophansäure 5,7 - Dichlor - 6 - O - methylnorlichexanthone (2) also Zwischenprodukt hergestellt.

Mit der Chemotaxonomie der Gattung *Pertusaria*, die etwa 600 Arten umfasst, haben sich insbesondere Leuckert und Mitarbeiter²²⁻²⁴, sowie Santesson²⁵ beschäftigt. Danach kommen in etwa 66 untersuchten Arten folgende Chlorxanthone vor: 2,4 - Dichlor - 6 - O - methylnorlichexanthon, 2,4,7 - Trichlornorlichexanthon, 2,7 - Dichlornorlichexanthon und 2,7 - Dichlor - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthon. Bei den bisher aus Flechten isolierten Xanthonen handelt es sich also in allen Fällen um Derivate des Norlichexanthons.

Bei einem Besuch der Kapverdischen Inseln im Frühjahr 1974 sammelte Prof. G. Follmann vom Naturkundemuseum Kassel eine noch unbestimmte gelbe *Pertusaria* spec., die wir im Rahmen unserer flechtenchemischen Untersuchungen analysiert haben und über deren Ergebnisse wir nachstehend berichten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Flechte, die weder mit KOH noch mit NaOCl eine Farbreaktion zeigt, enthält nach einer DC-Analyse im wesentlichen 3 Hauptprodukte, die nach mehrtägiger Extraktion mit Me₂CO als hellgelbes kristallines Pulver anfallen. Daraus lässt sich durch fraktionierte Kristallisation aus Me₂CO eine Verbindung (A) in reiner Form in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 299–300°C abtrennen, die eine positive Beilsteinreaktion gibt und ein UV-Spektrum (in MeOH) mit Maxima bei 214 (log ε 4.37), 251 (log ε 4.69), 279 (log ε 3.98), 317 (log ε 4.42) und 355 nm (S, log ε 3.77) zeigt, typisch für Xanthone. Das Massenspektrum von A liefert Molmassenpeaks bei m/e 358, 356 und 354, aus deren Intensitätsverhältnis das Vorliegen von 2 Atomen Chlor pro Molekül folgt; in Verbindung mit der Elementaranalyse ergibt sich daraus die Summenformel C₁₆H₁₂Cl₂O₅. Im 60 MHz ¹H-NMR-Spektrum von A (in Pyridin-d₅) treten folgende Signale auf (diese und alle weiteren Werte in ppm der δ-Skala): 2.73 (3 H, s, -Me),

†117. Mitt. über Flechteninhaltsstoffe. 116. Mitt.: G. Follmann und S. Huneck, *Philippia* 3, 175 (1977).

3.73, 3.78 ($2 \times 3 \text{ H}$, $2 \times \text{s}$, $2 \times -\text{OMe}$), 6.64 und 6.75 ($2 \times 1 \text{ H}$, $2 \times \text{s}$, $2 \times \text{arom. -H}$). Unter der Annahme (die im folgenden noch bewiesen wird), dass es sich bei A um ein Derivat des Norlichexanthons handelt und unter Berücksichtigung des Befundes, dass die beiden langwelligeren Maxima im UV-Spektrum von A auf Zusatz von AlCl_3 nach höheren Werten ($348 (\log \epsilon 4.61)$ und 405 nm ($S, \log \epsilon 4.14$); $\Delta\lambda + 31$ bzw. $+ 50 \text{ nm}$) verschoben werden, folgt Partialstruktur A mit einer freien 1-OH-Gruppe und je einem Chloratom in den Ringen A und B: (Abb. 1).

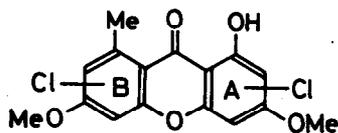


Abb. 1. Partialstruktur von A.

Da aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Stellung der beiden Chloratome nicht zweifelsfrei ermittelt werden kann, nahmen wir die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Acetylverbindung von A auf (vgl. Tabelle 1). Im ^1H -gekoppelten Spektrum erscheint das Signal bei 111.2 ppm als Dublett ($^1J_{\text{CH}} = 160 \text{ Hz}$) mit einer Quartettfeinaufspaltung von $J = 6 \text{ Hz}$, die nur von den Protonen der C-8-Methylgruppe herrühren kann. Dieses Signal muss daher C-7-zugeordnet werden, womit gleichzeitig die 5-Stellung eines der beiden Chloratome bewiesen wird. Erwartungsgemäß zeigt das Quartett ($^1J_{\text{CH}} = 129.5 \text{ Hz}$) des C-8-Methylsignals bei 23.5 ppm infolge Kopplung mit dem C-7-Proton eine Dublettfeinaufspaltung von $^3J_{\text{CH}} = 5.5 \text{ Hz}$ (vgl. auch Abb. 5).

Die Bestimmung der Stellung des Chloratoms im Ring A mit Hilfe der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren gelang zunächst nicht. Wir haben deshalb die von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum induzierten Verschiebungen herangezogen. Nach Okigawa *et al.*²⁶ werden beim 1,3,6-Trimethoxyxanthon nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (100 MHz, CDCl_3 , Molverhältnis $n = 1$) folgende Δ_{Eu} -Werte ($\Delta_{\text{Eu}} = \delta_{\text{Eu}}^{n-1} - \delta_{\text{Eu}}^{n=0}$) beobachtet (Abb. 2).

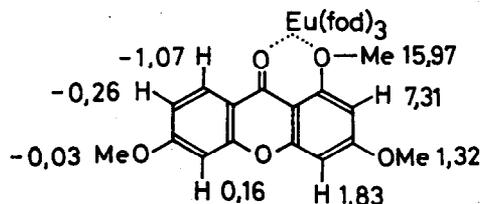


Abb. 2. Δ_{Eu} -Werte für 1,3,6-Trimethoxyxanthon nach.²⁶

Beim Methyläther der Verbindung A treten nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ bei einem Molverhältnis $n = 1$ ganz ähnliche Werte auf, bis auf das fehlende hohe Δ_{Eu} des Protons am C-2: ein Beweis für die Stellung des Chloratoms am C-2 (Abb. 3).

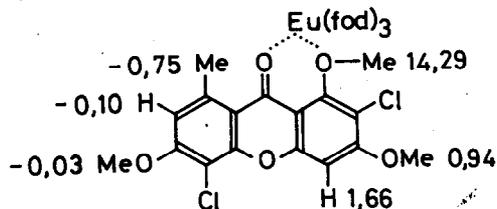
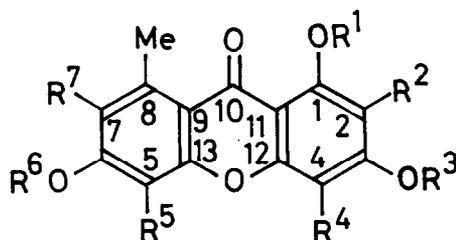


Abb. 3. Δ_{Eu} -Werte für 2,5-Dichlor-1,3,6-tri-O-methylnorlichexanthon.

Die Position des Chloratoms am C-2 wird ausserdem durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Vergleich des benzylierten Xanthon A mit 1-O-Benzyllichexanthon (3) belegt. Wie wir an 3 erstmals beobachteten, tritt zwischen den Methoxy- bzw. Benzoyloxyprotonen und den orthoständigen Protonen am C-2, C-4, C-5 und C-7 eine schwache Fernkopplung auf ($J < 0.5 \text{ Hz}$), die zu einer signifikanten Verbreiterung dieser Signale führt. Strahlt man nun im Methoxy- bzw. Methylenbereich ein, so werden nur die Signale der jeweils benachbarten Protonen verschärft. Gleichzeitig nehmen infolge des Kern-Overhauser-Effektes (NOE) die Signalintensitäten um 10–20% bzw. 34% bei der Einstrahlung der Methylenfrequenz zu. Beim benzylierten Xanthon A kommt es



	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7
1	H	Cl	H	Cl	Cl	H	Cl
2	H	H	H	H	Cl	Me	Cl
3	Bz	H	Me	H	H	Me	H
4	H	Cl	Me	H	Cl	Me	H
5	Ac	Cl	Me	H	Cl	Me	H
6	Me	Cl	Me	H	Cl	Me	H

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
<u>7</u>	Bz	Cl	Me	H	Cl	Me	H
<u>8</u>	H	Cl	H	H	Cl	H	H
<u>9</u>	Ac	Cl	Ac	H	Cl	Ac	H
<u>10</u>	H	H	H	H	H	H	H
<u>11</u>	Me	Cl	Me	Cl	H	Me	H
<u>12</u>	H	Cl	H	Cl	H	H	H
<u>13</u>	Me	Cl	Me	Cl	Cl	Me	H
<u>14</u>	H	Cl	H	Cl	Cl	H	H
<u>15</u>	Ac	Cl	Ac	Cl	Cl	Ac	H
<u>16</u>	Ac	Cl	Me	Cl	H	Me	H
<u>17</u>	Ac	Cl	Me	Cl	Cl	Me	H
<u>18</u>	H	Cl	Me	Cl	H	Me	H
<u>19</u>	H	Cl	Me	Cl	Cl	Me	H
<u>20</u>	Me	H	Me	H	H	Me	H
<u>21</u>	Ac	H	Ac	H	H	Ac	H
<u>22</u>	Me	Cl	Me	Cl	Cl	Me	Cl
<u>23</u>	Ac	Cl	Ac	Cl	Cl	Ac	Cl
<u>24</u>	Ac	Cl	Me	Cl	Cl	Ac	H
<u>25</u>	H	H	H	H	H	H	Cl
<u>26</u>	Ac	H	Ac	H	H	Ac	Cl
<u>27</u>	Me	H	Me	H	H	Me	Cl
<u>28</u>	H	Cl	Me	Cl	Cl	H	H
<u>29</u>	H	H	Me	H	Cl	H	H
<u>30</u>	Ac	H	Me	H	Cl	Ac	H
<u>31</u>	H	Cl	H	Cl	H	Me	H
<u>32</u>	Ac	Cl	Ac	Cl	H	Me	H
<u>33</u>	Bz	Cl	Me	Cl	Cl	Me	H
<u>34</u>	Ac	H	Me	H	H	Me	H
<u>35</u>	H	H	Me	H	H	Me	H
<u>36</u>	H	Cl	Ac	Cl	Cl	Ac	H

dagegen weder zu einer Verschärfung noch Intensitätszunahme, wenn man von den Methylenprotonen entkoppelt. Daraus folgt, dass das Proton im Ring A an C-4, das Chlor an C-2 stehen muss. Diese Methode zur Differenzierung von Orthopositionen in Phenolen ist unseres Wissens nach neu und dürfte allgemein anwendbar sein, falls die betreffenden Signale nicht durch zusätzliche Kopplungen stark aufgespalten sind.

Das Xanthon A ist also mit 2,5 - Dichlor - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthon (4), die Acetylverbindung mit 5, der Methyläther mit 6 und die Benzylverbindung mit 7 identisch. Nach Santesson¹⁹ kommt 4 in geringer Menge in *Lecanora behringii* Nyl., *L. populicola* (DC.) Duby und in *L. salina* H.Magn. vor. Der Methyläther 6 lässt sich mit BBr_3 zum 2,5 - Dichlornorlichexanthon (8) entmethylieren, dieses mit $\text{Ac}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ zur entsprechenden Triacetylverbindung (9) acetylieren und mit Raney-Ni zu einem Produkt enthalogenieren, das mit authentischem Norlichexanthon (10) identisch ist. Wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz, CDCl_3) von 9 bei der Me-Gruppe am C-8 entkoppelt, so steigt die Intensität des Signals bei 6.96 um 19% an, d.h. es liegt das Signal des C-7-Protons vor.

Die Mutterlaugen von A enthalten neben A zwei weitere Xanthone, die sich aber infolge ihrer schweren Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln nicht chromatographisch trennen lassen. Das Gemisch wurde daher zum einen methyliert und zum anderen acetyliert und anschließend chromatographiert.

Bei der Chromatographie des Methyläthergemisches wird zunächst ein Produkt eluiert, das sich auf Grund der nachfolgenden Daten als 2,4 - Dichlor - 1,3,6 - tri - O - methylnorlichexanthon (11) erweist. Die Intensitätsverhältnisse der Molmassenpeaks bei *m/e* 372 (38%), 370 (85%) und 368 (92%) beweisen das Vorliegen von zwei Atomen Chlor im Molekül, die UV-Maxima (in MeOH bei 209, 248, 285, 304 und 335 nm das Vorliegen eines Xanthons. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz, CDCl_3) treten folgende Signale auf: 2.83 (3 H, s, -Me), 3.91, 4.01, 4.02 (3 \times 3 H, 3 \times s, 3 \times -OMe), 6.68 (1 H, d, 7-H) und 6.77 (1 H, d, 5-H). Spreizung der Dubletts bei 6.68 und 6.77 ppm ($J = 2.2$ Hz) lässt eine weitere Aufspaltung in Quartetts mit $J = 0.9$ bzw. 0.5 Hz erkennen, die durch Fernkopplung mit der C-8-Methylgruppe hervorgerufen wird. Die angegebene Zuordnung folgt aus der Grösse der Kopplungskonstanten und wird durch ein NOE-Experiment bestätigt. Strahlt man bei 2.83 ppm ein, so wird die Intensität des Signals bei 6.68 ppm um 19% gesteigert und die Quartettfeinaufspaltung bei beiden Signalen verschwindet. Demethylierung von 11 gibt 2,4 - Dichlornorlichexanthon (12).

Nach dem 2,4 - Dichlorlichexanthonmethyläther wird ein Produkt eluiert, dem die Struktur des 2,4,5 - Trichlor - 1,3,6 - tri - O - methylnorlichexanthon (13) zukommt. Die Intensitätsverhältnisse der Molmassenpeaks bei *m/e* 408 (4%), 406 (32%), 404 (64%) und 402 (66%) entsprechen 3 Atomen Chlor pro Molekül und die UV-Maxima bei 210, 249, 305 und 343 (S) dem Vorliegen eines Xanthons. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz, CDCl_3) zeigt neben Signalen bei 2.87 (3 H, s, -Me), 4.02, 4.03 und 4.04 (3 \times 3 H, 3 \times s, 3 \times -OMe) ein relativ breites Singulett bei 6.76, das dem Proton am C-7 entspricht. Die Verbreiterung dieses Signals rührt von einer Fernkopplung mit den Protonen der C-8-Me- und der C-6-OMe-Gruppe her. Wird durch Einstrahlung bei den OMe-Signalen (4.02 bis 4.04) entkoppelt, so bleibt infolge der Kopplung mit dem C-8-Me ein Quartett ($J = 0.9$ Hz).

Dass es sich tatsächlich um das Proton an C-7 und nicht C-5 handelt, geht aus dem NOE von 15% hervor, der bei Einstrahlung am C-8-Me beobachtet wird. Entmethylierung von 13 gibt 2,4,5 - Trichlornorlichexanthon (14), das mit $\text{Ac}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ in die entsprechende Triacetylverbindung (15) übergeführt wird. Zum Schluss wird von der Säule 6 eluiert.

Bei der Chromatographie des acetylierten Gemisches wird zuerst 2,4 - Dichlor - 3,6 - di - O - methyl - 1 - O - acetylnorlichexanthon (16) eluiert, dann 2,4,5 - Trichlor - 3,6 - di - O - methyl - 1 - O - acetylnorlichexanthon (17) und schliesslich 2,5 - Dichlor - 3,6 - di - O - methyl - 1 - O - acetylnorlichexanthon (5). Verseifung von 16 liefert 2,4 - Dichlor - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthon (18) und von 17 2,4,5 - Trichlor - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthon (19).

Um die abgeleiteten Substitutionsmuster der *Pertusaria*-Xanthone zu bestätigen, haben wir zusammen mit anderen Xanthonen ^1H -breitbandentkoppelte und ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Bisher bekannt waren Daten über die chemischen Verschiebungen des unsubstituierten Xanthons sowie einiger natürlicher Xanthone.²⁷ Uns standen als Modelle Lichexanthonmethyläther (20), Triacetylnorlichexanthon (21), Thiophansäuretrimethyläther (22) und Triacetylthiophansäure (23) zur Verfügung. Die chlorierten Verbindungen 5, 6, 11, 13, 22, 23 und 24 mussten wegen der geringen Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur in CDCl_3 bei 60°C vermessen werden. Tabelle 1 fasst die Ergebnisse zusammen.

Die Zuordnung der Signale erfolgte ausser durch Lage und Berücksichtigung der Substitutionseffekte überwiegend mit Hilfe der C-H-Kopplungskonstanten über eine und mehr Bindungen. Bei tiefstem Feld erscheint in allen Verbindungen das Signal des Xanthon-Carbonyls, C-10, bei 174–177. Es zeigt keine messbare Fernkopplung mit Protonen und wird auch bei Einführung von Chloratomen in 2, 4, 5- und 7-Stellung nur geringfügig um 1–2 ppm hochfeld verschoben und ist daher für die Strukturbestimmung wertlos. Auch der Ersatz einer 1-Methoxy- durch eine 1-Acetoxygruppe führt, wie bei Naphtho- und Anthrachinonen,^{28,29} zu keiner Beeinflussung des Carbonylsignals. Die Ring-C-Atome mit Sauerstoffsubstituenten, C-1, C-3, C-6, C-12 und C-13 liegen weit gestreut im Bereich von 146–164 ppm. Ihre vollständige Zuordnung ist vor allem wegen der symmetrischen Substitution im Ring A sehr schwierig und gelingt auch mit Hilfe der C-H-Fernkopplungen nicht immer. Grundsätzlich erscheinen Methoxygruppen tragende C-Atome primär als Quartetts mit $^3J_{\text{CH}} = 4$ Hz, so z.B. C-1 in 6. Koppelt ein weiteres Proton, z.B. H-(C-4) mit C-3 der gleichen Verbindung, so ergibt sich ein Pentett, da die Kopplung ebenfalls $^2J_{\text{CH}} = 4$ Hz ist. Für C-12, das nur mit H-(C-4) koppelt, erscheint ein Dublett mit $^2J_{\text{CH}} = 2.5$ Hz. C-6 wird wie für C-3 beschrieben zunächst in ein Pentett und dann zusätzlich durch eine ca. 1 Hz-Kopplung mit der 8-Methylgruppe in ein Multiplett aufgespalten. Auch bei C-13 macht sich diese Fernkopplung zur Methylgruppe am C-8 noch in einer Verbreiterung des Singulett bemerkbar und kann zur Zuordnung herangezogen werden. C-8 kann sowohl durch die Lage bei 142–144 als auch durch die Quartettfeinaufspaltung mit $^2J_{\text{CH}} = 3$ Hz erkannt werden. Ebenso können C-7 und C-9, die im Bereich zwischen 110–127 ppm erscheinen, wegen der Quartettstruktur ($^3J_{\text{CH}} = 3$ bzw. 2 Hz) zugeordnet werden. Sind C-5 und C-7 unsubstituiert, wie z.B. in 11, so zeigt C-7 eine Pentett-

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Daten einiger Flechtenxanthone

Verb. Nr.	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>11</u>	<u>13</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>
C-1	147,6	157,2	157,0*	157,6*	164,2*	156,9*	155,8	145,8	-
C-2	114,1	114,5	119,9*	120,5*	92,3	108,3*	115,7	116,1	-
C-3	159,5	159,7	155,9*	155,9*	162,6*	154,4*	157,0	149,0	157,6
C-4	97,9	96,2	115,6*	115,2*	95,0	112,7*	115,4	116,3	-
C-5	107,0	106,7	98,4	108,0	98,0	108,4*	113,6	120,3	-
C-6	158,3	158,0	163,5	158,9	158,1*	153,9*	158,0	149,5	151,3
C-7	111,2	110,7	116,1	111,6	115,1	120,8	127,5	127,0	122,4
C-8	142,0	141,8	143,7	141,7	143,8	144,1	138,8	139,2	141,5
C-9	115,4	115,8	114,9	115,7	115,5	118,6	121,0	119,9	-
C-10	174,9	175,6	175,2	175,2	177,1	176,1	175,2	174,5	174,9
C-11	110,2	111,6	112,7*	113,5*	108,0	113,7	118,9	115,3	-
C-12	155,5	156,0	151,5	151,6	162,0*	157,4*	151,4	151,4	-
C-13	153,2	153,0	158,1	153,2	159,0*	151,1	150,5	150,5	-
C-14	23,5	23,9	23,4	23,7	23,8	23,3	18,2	18,3	23,1
C-1-O-Me	-	61,6	61,1	61,2	55,5	-	61,0	-	-
C-3-O-Me	56,5	56,6	61,8	61,9	55,6	-	61,3	-	61,4
C-6-O-Me	56,9	56,8	55,7	56,6	56,3	-	62,1	-	-
OAc	20,8	-	-	-	-	21,9	-	20,1	20,6
	-	-	-	-	-	-	-	20,2	20,8
	-	-	-	-	-	-	-	20,7	-
	168,5	-	-	-	-	167,9	-	165,9	-
	-	-	-	-	-	168,4	-	166,3	-
	-	-	-	-	-	169,4	-	167,7	-
Temp. °	60	60	60	60	32	32	60	60	60

Die mit * und • markierten Werte können jeweils vertauscht werden.

feinaufspaltung und C-9 wegen dreier unterschiedlicher Kopplungskonstanten ein Multiplett. Daraus folgt eindeutig, dass 11 im Ring B nicht weiter substituiert ist und dass 5, 6, 13 und 24 wegen der Quartettfeinstruktur von C-7 ein Chlor in 5-Stellung tragen. Dass C-7 in diesen Verbindungen ein H trägt, ergibt sich auch unabhängig von der Zuordnung der Signale aus der Dublettaufspaltung des 8-Methylsignals bei 24 ppm von $^3J_{\text{CH}} = 6$ Hz.

Die Zuordnung der Signale von C-2, C-4 und C-11, die bei 90–120 ppm liegen, ist, wie für ihre Sauerstofftragenden Nachbarn, durch die symmetrische Substitution sehr erschwert. So können z.B. C-2 und C-4 in 20 nicht unterschieden werden und bei den Dichlorxanthonen 5 und 6 kann auch aus Verschiebung und Feinaufspaltung von C-2 (bzw. C-4 und C-11) in Dubletts mit $^3J_{\text{CH}} = 4$ Hz und 2 Hz nicht auf die Stellung des Chlors im Ring A geschlossen werden. Erst die Aufspaltung von C-1 im 1-Methyläther 6 in ein Quartett, im 1-Acetat 5 ein Singulett, beweist die 2-Stellung des Chloratoms.

Einige ausgewählte C-H-Kopplungskonstanten beim 2,5-Dichlorxanthon sind in Abb. 4 eingezeichnet.

Abb. 5 zeigt ein ^1H -gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum des 2,5-Dichlorxanthons 5, das von einer 170 mg-Probe bei einer Messzeit von 10 Stunden erhalten wurde.

Bei der näheren Inspektion der chemischen Verschiebungen von Methoxy- und 8-Methylsignalen fallen bemerkenswerte Abweichungen auf. In einigen Fällen kommt es zu einer signifikanten Tieffeldverschiebung der Methoxysignale von 56 nach 61 ppm, in anderen zu einer

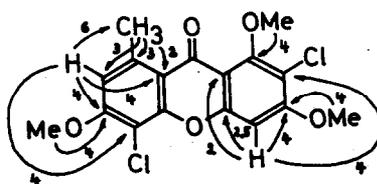


Abb. 4. Ausgewählte C-H-Kopplungskonstanten (in Hz) beim 2,5-Dichlor-1,3,6-tri-O-methylnorlichexanthon (6).

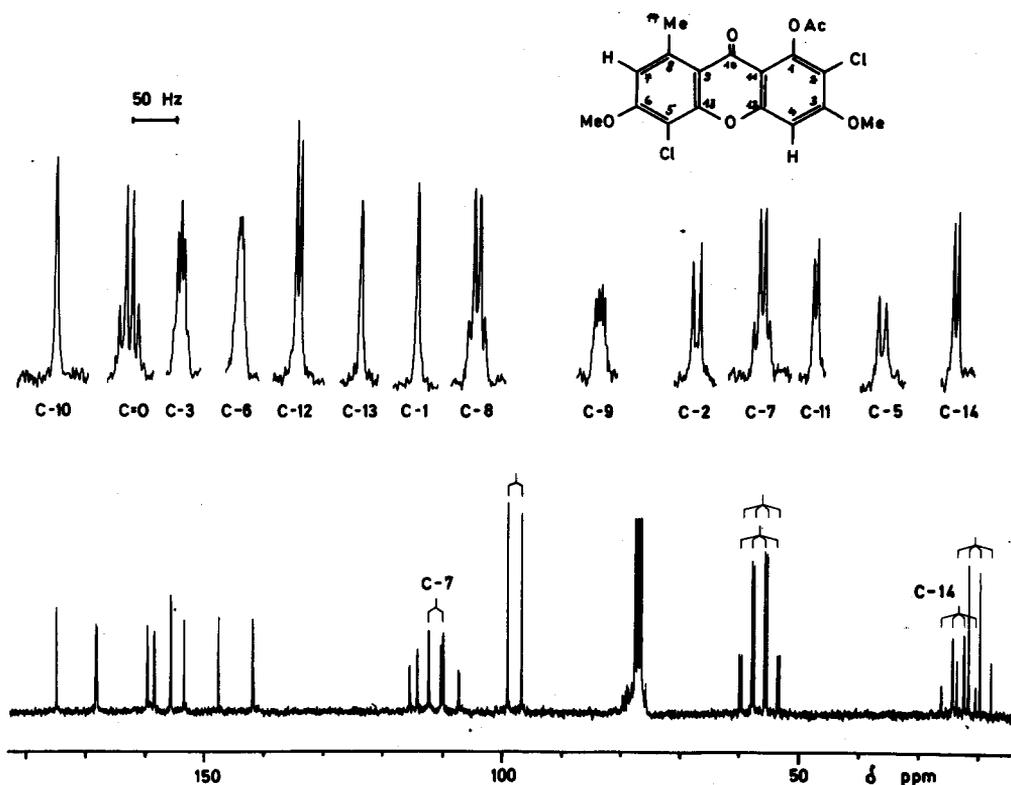


Abb. 5. ^1H -Gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum (67.88 MHz) des 2,5 - Dichlorxanthons **5** in CDCl_3 bei 80°C .

Hochfeldverschiebung des 8-Methylsignals von 23 nach 18 ppm. Wie der Vergleich von **6**, **11** und **22** zeigt, handelt es sich dabei um sterische Effekte, die nur auftreten, wenn der betreffende Substituent von zwei anderen flankiert wird. Die Hochfeldverschiebung ist als Kompressions effekt gut bekannt und zur Zuordnung verwendet worden.³⁰ Die Tieffeldverschiebung der Methoxygruppen wurde erstmals an *o,o*-dialkylierten Anisolen beobachtet.³¹ Wie aus unseren Beispielen und Trimethoxyxanthonen²⁷ zu ersehen ist, tritt die Tieffeldverschiebung unabhängig von der Natur der *ortho*-Substituenten auf und ist somit für die Bestimmung von Substitutionsmustern bei Aromaten sehr wertvoll. Abb. 6 zeigt den Einfluss der sterischen Hinderung auf die chemischen Verschiebungen von Methoxy- und Methyl-C-Atomen in **6** und **22**.

Ebenfalls auf sterischer Wechselwirkung beruht die Tatsache, dass sich die chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome nur schlecht mit Hilfe der Substituentenparameter für Chlor, Acetoxy und Methoxy miteinander korrelieren lassen. So werden bei den chlorierten Derivaten stark zu kleineren δ -Werten abweichende Signallagen gemessen. Die Verschiebung von C-8 von 144 ppm nach 139 ppm bei Einführung eines Chloratoms in 7-Stellung ist ein Beispiel, das auch analytisch verwendet werden kann. Leichter zugänglich sind jedoch die Informationen, die man aus den Verschiebungen der Methoxy- und Methylsignale und der Feinaufspaltung des 8-Methylsignals erhält, denn sie stammen von H-tragenden C-Atomen die bei grosser Pulsbreite intensive Signale liefern.

Das für NMR-spektroskopische Vergleichsmessungen benötigte 7-Chlororlichexanthon (**25**) haben wir aus 5-Chlororsellinsäure und Phloroglucin in Gegenwart von

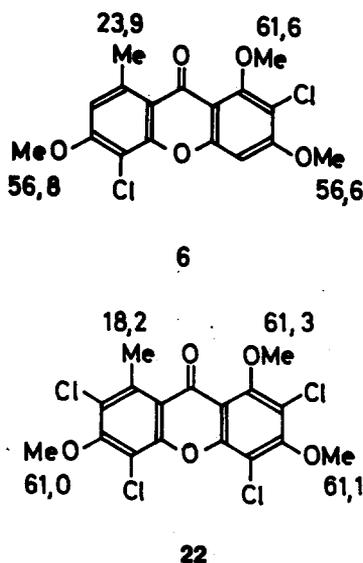


Abb. 6. Einfluss sterischer Hinderung auf die chemischen Verschiebungen (δ in ppm) von Methoxy- und Methyl-C-Atomen in **6** und **22**.

POCl_3 und ZnCl_2 dargestellt und als Triacetylverbindung (**26**) sowie als Trimethyläther (**27**) charakterisiert.

2,4,5 - Trichlor - 1,3,6 - tri - O - methylorlichexanthon ist in allen Eigenschaften (Schmp., Mischschmp., DC, IR, UV, NMR) sowohl mit Thuringiondimethyläther als auch mit Arthothelintrimethyläther identisch; es müssen also die Strukturen von Thuringion und Arthothelin wie folgt revidiert werden: Thuringion ist 2,4,5 - Trichlor -

3 - O - methylnorlichexanthon (28) und Arthothelin ist 2,4,5 - Trichlornorlichexanthon (14). Unabhängig von uns ist auch Sundholm³² zu diesem Ergebnis gekommen. Die Chlorierung von Norlichexanthon geht daher über 2,4 - Dichlor- und 2,4,5 - Trichlornorlichexanthon (nicht über 2,4,7 - Trichlornorlichexanthon⁶) zur Thiophansäure. Das von uns nach⁶ dargestellte Umsetzungsprodukt von Norlichexanthon mit 2,7 Mol Chlor besteht laut NMR-Analyse aus 67% 2,4 - Dichlornorlichexanthon und 33% 2,4,5 - Trichlornorlichexanthon.

Wie bereits erwähnt, isolierte Santesson¹⁹ aus *Lecanora behringii*, *L. populicola* und *L. salina* ein Chlorxanthon C₁₆H₁₂Cl₂O₅ vom Schmp. 290–293°C, dem er die Struktur eines 2,5 - Dichlor - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthon zuschrieb. Obwohl der Schmp. mit dem von uns aus der *Pertusaria spec.* isolierten Produkt in etwa übereinstimmt, weicht der Schmp. der von Santesson¹⁹ dargestellten Acetylverbindung (189–193°C) sehr stark von dem von uns gefundenen Schmp. des 2,5 - Dichlor - 3,6 - di - O - methyl - 1 - O - acetylnorlichexanthon (234–235°C) ab. Die von Santesson¹⁶ beschriebenen Daten für 2,4 - Dichlornorlichexanthon und 2,4 - Dichlor - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthon stimmen mit den unsrigen überein.

Für Vinetorin aus *Lecanora vinetorum* Poelt et Hun. hatten wir die Struktur eines 2 - Chlor - 6 - O - methylnorlichexanthon vorgeschlagen.¹⁷ Nach erneuter Untersuchung liegt jedoch ein 3 - O - Methylnorlichexanthon vor, das an C-5 oder C-7 durch Chlor substituiert ist. So zeigt das 270 MHz ¹H-NMR-Spektrum (in Aceton-d₆) für die C-8-Me-Gruppe ein Signal bei 2.78, das zum Signal eines aromatischen Protons bei 6.87 fernkoppelt. Bei 6.30 und 6.51 erscheinen die Dubletts von zwei *meta*-gekoppelten Protonen, deren Integrale durch einen NOE um 20% anwachsen, wenn man beim Signal der OMe-Gruppe (3.94) einstrahlt. Damit steht fest, dass die OMe-Gruppe an C-3 und das Chlor an C-5 oder C-7 steht. Strahlt man dagegen bei der Me-Gruppe (2.78) ein, so wird das Signal des isolierten aromatischen Protons bei 6.87 zwar schärfer, sein Integral aber nicht grösser. Dieser fehlende NOE deutet auf eine 5-Stellung des Protons hin. Aus der Lage des Me-Signals bei 2.78 folgt durch den Vergleich mit 8 (2.72) und 25 (2.96) jedoch, dass das Proton in 7-Stellung steht. Vinetorin ist also 5 - Chlor - 3 - O - methylnorlichexanthon (29). Auch Sundholm³³ kommt zum gleichen Schluss, da Vinetorin nicht mit dem von ihm synthetisierten 7 - Chlor - 3 - O - methylnorlichexanthon identisch ist.

Die 270 MHz ¹H-NMR-Spektren von Thiophansäure (31) und Diacetylthiophansäure (32) bestätigen die von Santesson und Wachtmeister¹⁰ aufgestellte Struktur 31.

Eine erneute Analyse von *Haematomma erythromma* (Nyl.) Zahlbr. zeigte, dass diese Lecanoracee neben Erythrommon als zweites Xanthon Arthothelin enthält. Ferner wurde die Vermutung, dass Erythrommon mit 3,6 - Diacetylarthothelin (2,4,5 - Trichlor - 3,6 - di - O - acetylnorlichexanthon 36) identisch ist,²⁰ durch Vergleich mit authentischem Material¹⁴ bestätigt.

Die 270 MHz ¹H-NMR-Daten der Xanthere 3, 5, 6–20, 23, 25–27 und 29–35 sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

EXPERIMENTELLES

Die NMR-Spektren wurden mit einem Zeiss ZKR-60, Bruker WH-270 und einem Varian CFT-20, die IR-Spektren in KBr mit einem Unicam SP-200, die UV-Spektren (log ε in Klammern) mit einem Hilger-Watts Uniscan und die Elektrotenstossmassen-

spektren soweit nicht anders vermerkt mit einem Ardenne'schem Massenspektrographen aufgenommen. Zur DC wurden Platten (20 × 20 × 0.04 bzw. 0.1 cm) mit Kieselgel PF 254 + 366 und das Lösungsmittelgemisch HCO₂H:Et₂O:Hexan = 1:4:8 benutzt; die Detektion erfolgte im UV.

Aufarbeitung der *Pertusaria spec.* 120 g *Pertusaria spec.* (Kapverden, Sao Vicente, leg. G. Follmann, 1974; Vergleichsmaterial befindet sich unter der Nummer 25520 im Naturkundemuseum der Stadt Kassel sowie im Herbar von S.H.) werden 8 Tage mit 500 ml Me₂CO extrahiert und der Extrakt eingedampft, wobei 20.5 g (17%) gelbliches kristallines Material hinterbleiben, laut DC ein Gemisch aus 2,5 - Dichlorlichexanthon, 2,4,5 - Trichlorlichexanthon und 2,4 - Dichlorlichexanthon mit den R_F-Werten 0.37, 0.43 und 0.53 sowie sehr wenig Atranorin und Chloratranorin. Das Gemisch wird dreimal aus Me₂CO und einmal aus CHCl₃-MeOH umkristallisiert und liefert als schwerlöslichen Anteil 5 g 2,5 - Dichlor - 3,6 - di - O - methylnorlichexanthon (4) in gelblichen verfilzten Nadelchen vom Schmp. 299–300°C. Gef. C, 54.18; H, 3.45; Ber. für C₁₆H₁₂Cl₂O₅ (355.2) C, 54.11; H, 3.40%. IR: 644, 710, 750, 812, 828, 840, 934, 1012, 1080, 1108, 1130, 1174, 1190, 1206, 1218, 1290, 1332, 1386, 1403, 1450, 1492, 1546, 1584, 1636, 2950, 3460 cm⁻¹. UV: λ_{max}^{MeOH} 214 (4.37), 251 (4.69), 279 (3.98), 317 (4.42), 355 nm. S (3.77); λ_{max}^{MeOH+AlCl₃} 215 (4.62), 254 (4.69), 270 (4.60), 348 (4.61), 405 nm, S (4.14). MS: *m/e* 358 (50%), 356 (90), 354 (100, M⁺), 342 (12), 340 (17), 320 (43), 313 (34), 311 (42), 290 (29), 276 (12), 254 (17), 233 (12), 199 (9), 149 (14), 127 (10).

Das Gemisch aus den Mutterlaugen von 4 ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich und konnte nicht mittels Säulenchromatographie oder präparativer DC getrennt werden. Es wurde daher methyliert bzw. acetyliert und das Gemisch der Methyläther bzw. Acetylverbindungen chromatographisch getrennt.

Lichexanthon - 1 - O - benzyläther (3). 0.1 g Lichexanthon werden in 10 ml Dimethylformamid mit 0.06 g Benzylbromid und 0.3 g frisch geglühtem K₂CO₃ 4 hr auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz von 1 ml AcOH wird mit H₂O verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Sodalösung und H₂O gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand mittels präparativer DC an 5 Platten getrennt. Die Hauptbande vom R_F-Wert 0.28 wird mit Et₂O eluiert, das Eluat mit Sodalösung gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft; nach Kristallisation aus MeOH 44 mg farblose flache Nadeln vom Schmp. 156–157°C. Gef.: C, 73.42; H, 5.36; Ber. für C₂₃H₂₀O₅ (376.4): C, 73.38; H, 5.35%. IR: 704, 748, 828, 894, 960, 990, 1058, 1074, 1114, 1142, 1160, 1208, 1266, 1288, 1372, 1410, 1438, 1450, 1488, 1564, 1600, 1620, 1632, 2950 cm⁻¹. UV: λ_{max}^{MeOH} 212 (4.56), 244 (4.67), 302 (4.38), 327 nm (4.12). MS: *m/e* 376 (86%, M⁺), 358 (47, M-H₂O), 285 (65, M-C₆H₅-CH₂-), 270 (81), 257 (18), 242 (12), 227 (9), 91 (100, C₇H₇⁺).

2,5 - Dichlor - 3,6 - di - O - methyl - 1 - O - acetylnorlichexanthon (5). Aus 0.5 g 4 und 25 ml eines Gemisches aus 30 ml Ac₂O und 3 Tropfen konz. H₂SO₄ in 24 h bei Raumtemp.; nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus CHCl₃-MeOH 0.35 g 5 in Nadelchen vom Schmp. 234–235°C. Gef.: C, 54.22; H, 3.65; Ber. für C₁₆H₁₄Cl₂O₆ (397.2): C, 54.43; H, 3.55%. IR: 660, 712, 744, 760, 808, 840, 892, 940, 970, 1018, 1080, 1100, 1124, 1160, 1200, 1218, 1272, 1300, 1336, 1380, 1390, 1444, 1550, 1590, 1610, 1648, 1758, 2950 cm⁻¹. UV: λ_{max}^{MeOH} 214 (4.17), 248 (4.56), 272 (3.84), 303 (4.19), 330 nm (3.82). MS: *m/e* 400 (9%), 398 (35), 396 (45, M⁺), 358 (61), 383 (95), 381 (100), 354 (40), 343 (42), 341 (83), 339 (90), 328 (22), 326 (60), 324 (72), 303 (47), 275 (25), 260 (22), 232 (31), 203 (20), 169 (13), 140 (16).

2,5 - Dichlor - 1,3,6 - tri - O - methylnorlichexanthon (6). Aus 0.5 g 4 in 100 ml Me₂CO und 2 ml Me₂SO₄ mit 4 g frisch geglühtem K₂CO₃ in 8 h auf dem Wasserbad unter Rückfluss. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus CHCl₃-MeOH 0.3 g 6 in Nadelchen vom Schmp. 205–206°C. Gef.: C, 55.62; H, 3.88. Ber. für C₁₇H₁₄Cl₂O₅ (369.2): C, 55.31; H, 3.82%. IR: 684, 700, 722, 770, 830, 840, 878, 918, 958, 972, 990, 1000, 1044, 1068, 1112, 1150, 1174, 1200, 1268, 1288, 1366, 1392, 1416, 1450, 1480, 1540, 1578, 1612, 1650, 2950 cm⁻¹. UV: λ_{max}^{MeOH} 216 (4.66), 250 (4.92), 277, S (4.30), 304 (4.56), 332 nm, S (4.16). MS: *m/e* 372 (46%), 370 (84), 368 (100, M⁺), 354 (61), 352 (88), 350 (100), 340 (42), 338 (52),

Tabelle 2. 270 MHz ¹H-NMR-Daten einiger Flechtenxanthone

Verb. Nr.	Lsg.-Mittel	C-1-OH	C-1-OMe	C-1-OAc	C-1-OBz	C-2-H	C-3-OH	C-3-OMe	C-3-OAc	C-4-H	C-5-H	C-6-OH	C-6-OMe	C-6-OAc	C-7-H	C-8-Me
3	CDCl ₃	-	-	-	5,30(CH ₂), 6,30 7,29 7,39 7,56	-	-	3,81	-	6,39	6,63	-	3,87	-	6,63	2,89
5	CDCl ₃	-	-	2,52	-	-	-	4,00 ^x	-	6,91	-	-	4,04 ^x	-	6,69	2,82
6	CDCl ₃	-	4,01	-	-	-	-	4,01 ^x	-	6,82	-	-	4,03 ^x	-	6,72	2,88
7	CDCl ₃	-	-	-	5,14(CH ₂)	-	-	4,01 ^x	-	6,83	-	-	4,02 ^x	-	6,72	2,90
8	Aceton-d ₆	13,90	-	-	-	-	-	-	-	6,56	-	-	-	-	6,82	2,72
9	CDCl ₃	-	-	2,53	-	-	-	-	2,40 ^x	7,40	-	-	-	2,41	6,96	2,81
10	DMSO-d ₆ - CDCl ₃	13,40	-	-	-	6,11 ^x	10,48 ^m	-	-	6,23	6,61	10,49 ^m	-	-	6,58	2,75
11	CDCl ₃	-	4,01 ^x	-	-	-	-	4,02 ^x	-	-	6,77	-	3,91	-	6,68	2,83
12	Aceton-d ₆	14,22	-	-	-	-	9,90	-	-	-	6,84	9,90	-	-	6,78	2,79
13	CDCl ₃	-	4,02 ^x	-	-	-	-	4,03 ^x	-	-	-	-	4,04 ^x	-	5,76	2,87
14	Aceton-d ₆	13,88	-	-	-	-	10,10	-	-	-	-	10,10	-	-	6,88	2,73
15	CDCl ₃	-	-	2,52	-	-	-	-	2,41 ^x	-	-	-	-	2,47 ^x	6,99	2,81
16	CDCl ₃	-	-	2,52	-	-	-	4,04	-	-	6,76	-	3,90	-	6,67	2,78

17	CDCl_3	-	2,52	-	-	-	4,03 ^x	-	-	-	4,06 ^x	-	6,75	2,82
18	CDCl_3	14,02	-	-	-	-	3,93	-	6,82	-	4,03	-	6,72	2,84
19	DMSO-d_6 - CDCl_3	13,60	-	-	-	-	4,02 ^x	-	-	-	4,06 ^x	-	7,10	2,85
20	CDCl_3	-	3,97	-	6,31 ^m	-	3,87 ^x	-	6,41 ^m	6,63	3,89 ^x	-	6,63	2,87
22	CDCl_3	-	2,46 ^x	-	-	-	-	2,47 ^x	-	-	-	2,51 ^x	-	2,92
25	Aceton- d_6	13,28	-	-	6,20 ^x	9,91	-	-	6,30 ^x	6,91	9,91	-	-	2,96
26	CDCl_3	-	2,34 ^x	-	6,80	-	-	2,40 ^x	6,18	7,16	-	-	2,47 ^x	2,96
					7,18				6,80					
27	CDCl_3	-	3,90	-	6,33 ^x	-	3,97 ^m	-	6,41 ^x	6,73	-	3,98 ^x	-	3,01
29	Aceton- d_6	13,13	-	-	6,30	-	3,94	-	6,51	-	9,67	-	6,87	2,78
20	CDCl_3	-	2,40	-	6,58	-	3,93	-	6,86	-	-	2,47	6,91	2,82
21	DMSO-d_6 - CDCl_3	13,92	-	-	-	-	-	-	-	6,92	-	3,94	6,82	2,80
22	CDCl_3	-	2,52	-	-	-	-	2,46	-	6,79	-	3,91	6,70	2,79
23	CDCl_3 CD_3OD	-	-	-	5,06(CH_2)	-	3,98	-	-	-	-	3,98	6,74	2,83
					7,33									
					7,61									
24	CDCl_3	-	2,47	-	6,52 ^x	-	3,88 ^x	-	6,72 ^x	6,66	-	3,89 ^x	6,63	2,81
25	DMSO-d_6 - CDCl_3	13,60	-	-	6,60	-	4,02 ^x	-	6,60	6,83	-	4,04 ^x	6,83	2,89

Die mit ^x bzw. ^m markierten Werte sind jeweils vertauschbar.

324 (38), 322 (42), 311 (28), 309 (59), 307 (66), 297 (36), 295 (45), 267 (24), 257 (22), 245 (17), 217 (10), 189 (10), 142 (50), 127 (21).

2,5 - Dichlor - 3,6 - di - O - methyl - 1 - O - benzyl-norlichexanthon (7). Aus 0.1 g 4 in 10 ml Dimethylformamid mit 0.048 g Benzylbromid und 0.3 g K_2CO_3 in 4 h auf dem Wasserbad. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt in C_6H_6 über 6 g Kieselgel (mit 5% H_2O) chromatographiert. 150 ml C_6H_6 eluieren 60 mg 7, aus $CHCl_3$ -MeOH farblose Nadelchen vom Schmp. 224–225°C. Gef.: C, 62.05; H, 4.10. Ber. für $C_{23}H_{18}Cl_2O_5$ (445.3): C, 62.03; H, 4.07%. IR: 710, 751, 764, 830, 920, 960, 1010, 1080, 1110, 1128, 1162, 1190, 1214, 1270, 1338, 1394, 1430, 1450, 1550, 1584, 1602, 1650, 2960 cm^{-1} . UV: λ_{max}^{MeOH} 212 (4.47), 251 (4.71), 304 (4.40), 335 nm, S (3.94). MS: *m/e* 448 (22%), 446 (53), 444 (61, M^+), 428 (25), 426 (30), 410 (21), 409 (21), 367 (15), 356 (49), 354 (57), 340 (63), 338 (71), 320 (12), 311 (17), 304 (19), 91 (100).

2,5 - Dichlornorlichexanthon (8). Eine Lösung von 0.42 g 6 in 20 ml CH_2Cl_2 wird bei 0°C mit einer Lösung von 1.5 ml BBR_3 in 8 ml CH_2Cl_2 versetzt und über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Anschliessend wird der Ansatz *i. Vac.* eingedampft, der Rückstand mit Eiswasser zersetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit H_2O gewaschen, getrocknet, in 10 ml MeOH aufgenommen, das Ungelöste abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand durch langsames Eindunsten aus MeOH umkristallisiert: 50 mg 8 in gelben prismatischen Nadeln vom Schmp. 245–247°C. Gef.: C, 51.42; H, 2.49. Ber. für $C_{14}H_8Cl_2O_5$ (327.1): C, 51.39; H, 2.46%. IR: 700, 748, 824, 840, 856, 908, 1006, 1060, 1080, 1120, 1170, 1190, 1218, 1280, 1295, 1356, 1400, 1504, 1588, 1632, 2950, 3200, 3500 cm^{-1} . UV: λ_{max}^{MeOH} 212 (4.61), 250 (4.85), 317 (4.54), 355 nm (4.12); $\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3}$ 212 (4.69), 252 (4.77), 270, S (4.61), 348 (4.67), 400 nm, S (4.19). MS: *m/e* 330 (60%), 328 (98), 326 (100, M^+), 297 (55), 291 (53), 236 (50), 235 (30), 189 (13), 149 (15), 115 (28).

2,5 - Dichlor - 1,3,6 - tri - O - acetylnorlichexanthon (9). Aus 30 mg 8 mit 1 ml Gemisch aus 5 ml Ac_2O und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 in 8 h bei 22°C. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus $CHCl_3$ -MeOH Nadelchen vom Schmp. 217–219°C. Gef.: C, 52.96; H, 3.21; Ber. für $C_{20}H_{14}Cl_2O_8$ (453.2): C, 53.00, H, 3.11. IR: 690, 744, 816, 850, 886, 904, 1018, 1070, 1110, 1180, 1262, 1374, 1400, 1436, 1480, 1562, 1600, 1652, 1768, 2960 cm^{-1} . UV: λ_{max}^{MeOH} 211 (4.69), 247 (4.95), 277 (4.41), 343 nm (4.17). MS: *m/e* 456 (2%), 454 (6), 452 (9, M^+), 414 (18), 410 (63), 384 (16), 382 (22), 370 (48), 368 (62), 354 (18), 342 (29), 340 (36), 330 (33), 328 (86), 326 (100), 292 (25), 263 (8).

Enthalogenierung von 2,5 - Dichlornorlichexanthon. Zu einer Lösung von 60 mg 8 in 2.5 ml 2n NaOH werden im Verlaufe von 30 min 1.5 g Raney-Ni-Legierung gegeben, das Ni abfiltriert, das Filtrat mit 2n HCl angesäuert, 4× mit je 20 ml eines Gemisches aus Et_2O : Me_2CO = 4:1 extrahiert und der Extrakt eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus MeOH- H_2O liefert gelbliche Nadelchen vom Schmp. 273–274°C, laut IR-Spektrum identisch mit authentischem Norlichexanthon (10). UV: λ_{max}^{MeOH} 210 (4.36), 242 (4.60), 253, S (4.41), 270, S (4.00), 312 (4.38), 342 nm, S (3.99); $\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3}$ 211 (4.57), 224 (4.57), 234 (4.60), 253 (4.55), 263 (4.54), 276, S (4.47), 342 (4.55), 385 nm (4.30).

Methylierung des Xanthongemisches und Trennung der Methyläther. 2.0 g Xanthongemisch aus der *Pertusaria spec.* werden in 200 ml Me_2CO mit 20 ml Me_2SO_4 und 40 g frisch geglühtem K_2CO_3 8 h unter Rückfluss erhitzt, das anorganische Material abgesaugt, mit Me_2CO gewaschen und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird mit Sodalösung und H_2O gewaschen und getrocknet. Er besteht laut DC aus 2,4 - Dichlor - 1,3,6 - tri - O - methylnorlichexanthon (R_f 0.43), 2,4,5 - Trichlor - 1,3,6 - tri - O - methylnorlichexanthon (R_f 0.37) und 2,5 - Dichlor - 1,3,6 - tri - O - methylnorlichexanthon (R_f 0.30). Das Gemisch wird in 50 ml C_6H_6 unter Erwärmen gelöst und über 40 g Kieselgel (mit 5% H_2O) chromatographiert. 250 ml C_6H_6 eluieren 110 mg 2,4 - Dichlor - 1,3,6 - tri - O - methylnorlichexanthon (11), das nach Kristallisation aus $CHCl_3$ -MeOH in Nadelchen vom Schmp. 193–194°C resultiert. Gef.: C, 55.35; H, 3.90. Ber. für $C_{17}H_{14}Cl_2O_5$ (369.2): C, 55.31; H, 3.82%. IR: 684, 724, 770, 830, 840, 858, 916, 956, 974, 990, 1000, 1046, 1066, 1114, 1150, 1172, 1200, 1268, 1290, 1364, 1392, 1414, 1450, 1480, 1540, 1576, 1612, 1650, 2950 cm^{-1} . UV: λ_{max}^{MeOH} 209 (4.11), 248 (4.44), 285 (3.94), 304

(4.03), 335 nm (3.69). MS: *m/e* 372, (38%), 370 (85), 368 (92, M^+), 354 (51), 352 (92), 350 (100), 339 (55), 333 (46), 324 (38), 322 (38), 309 (66), 307 (74), 297 (40), 295 (52), 267 (19), 233 (9), 142 (49), 112 (25). Weitere Elution der Säule mit 250 ml C_6H_6 liefert ein Gemisch aus 2,4 - Dichlor- und 2,4,5 - Trichlorlichexanthon-methyläther, das über einer Säule von 40 g Kieselgel (mit 5% H_2O) rechromatographiert wird. 300 ml C_6H_6 eluieren 100 mg 11 und weitere 200 ml C_6H_6 110 mg 2,4,5 - Trichlor - 1,3,6 - tri - O - methylnorlichexanthon (13), aus $CHCl_3$ -MeOH Nadelchen vom Schmp. 201–202°C. Gef.: C, 40.10; H, 3.30. Ber. für $C_{17}H_{13}Cl_3O_5$ (403.6): C, 40.19; H, 3.24%. IR: 780, 814, 862, 920, 972, 994, 1062, 1090, 1110, 1134, 1170, 1190, 1212, 1270, 1302, 1350, 1388, 1412, 1450, 1540, 1570, 1596, 1650, 2950 cm^{-1} . UV: λ_{max}^{MeOH} 214 (4.60), 249 (4.99), 305 (4.64), 342 nm, S (4.06). MS: *m/e* 406 (4%), 406 (32), 404 (64), 402 (66, M^+), 390 (14), 388 (54), 386 (96), 384 (100), 370 (62), 368 (72), 352 (78), 350 (92), 343 (50), 341 (58), 309 (40), 307 (50), 142 (56). Schliesslich werden mit 500 ml C_6H_6 als dritte Fraktion 120 mg 6 eluiert: nach zweimaliger Kristallisation aus $CHCl_3$ -MeOH Nadelchen vom Schmp. 203–205°C.

2,4 - Dichlornorlichexanthon (12). Eine Lösung von 0.1 g 11 in 6 ml CH_2Cl_2 wird bei -15°C mit einer Lösung von 1 ml BBR_3 in 4 ml CH_2Cl_2 versetzt und über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Danach wird der Ansatz *i. Vac.* eingedampft, der Rückstand mit Eiswasser zersetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit H_2O gewaschen, getrocknet, in 0.5 ml MeOH aufgenommen, der schwerlösliche Anteil abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand durch langsames Eindunsten aus EtOAc umkristallisiert: 5 mg 12 in gelben Prismen vom Schmp. 285–287°C. Gef.: C, 51.41; H, 2.40. Ber. für $C_{14}H_8Cl_2O_5$ (327.1): C, 51.39; H, 2.46%. IR: 730, 766, 850, 960, 990, 1010, 1040, 1060, 1118, 1158, 1190, 1240, 1264, 1300, 1426, 1470, 1566, 1590, 1610, 2950, 3400 cm^{-1} . UV: λ_{max}^{MeOH} 211 (4.39), 247 (4.60), 274, S (4.25), 318 (4.30), 350 nm (4.14); $\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3}$ 211 (4.62), 238, S (4.64), 270 (4.56), 283, S (4.54), 347 (4.61), 397 nm (4.27). MS: *m/e* 330 (33%), 328 (83), 326 (100, M^+), 308 (9), 306 (38), 299 (26), 297 (33), 294 (27), 292 (49), 272 (27), 258 (25), 213 (44), 137 (50).

2,4,5 - Trichlornorlichexanthon (14). Eine Lösung von 0.15 g 13 in 6 ml CH_2Cl_2 wird bei -15°C mit einer Lösung von 1 ml BBR_3 in 4 ml CH_2Cl_2 versetzt und über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Dann wird der Ansatz *i. Vac.* eingedampft, der Rückstand mit Eiswasser zersetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit H_2O gewaschen, getrocknet, in 5 ml MeOH aufgenommen, der schwerlösliche Anteil abfiltriert und das Filtrat auf 1 ml eingengt, wobei 55 mg 14 in gelben Nadeln vom Schmp. 268–269°C auskristallisieren. Gef.: C, 46.58; H, 1.91; Ber. für $C_{14}H_7Cl_3O_5$ (361.6): C, 46.56; H, 1.95%. IR: 728, 746, 784, 870, 884, 1008, 1040, 1062, 1116, 1170, 1200, 1244, 1270, 1312, 1346, 1410, 1450, 1468, 1498, 1560, 1584, 1630, 2950, 3500 cm^{-1} . UV: λ_{max}^{MeOH} 209 (4.32), 252 (4.40), 284, S (4.00), 323 (4.00), 353 nm (4.00); $\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3}$ 209 (4.62), 253 (4.62), 276, S (4.52), 350 (4.52), 400 nm, S (4.32). MS: *m/e* 366 (8%), 364 (57), 362 (97), 360 (100, M^+), 328 (27), 326 (35), 299 (13), 297 (18), 269 (7).

2,4,5 - Trichlor - 1,3,6 - tri - O - acetylnorlichexanthon (15). Aus 30 mg 14 und 1 ml Gemisch aus 10 ml Ac_2O und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 in 24 h bei Raumtemp. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus $CHCl_3$ -MeOH Nadelchen vom Schmp. 224–226°C. Gef.: C, 49.28; H, 2.39. Ber. für $C_{20}H_{13}Cl_3O_8$ (487.7): C, 49.25; H, 2.64%. IR: 680, 752, 800, 816, 870, 892, 1014, 1060, 1090, 1128, 1180, 1270, 1370, 1400, 1420, 1448, 1480, 1582, 1658, 1764, 2950 cm^{-1} . UV: λ_{max}^{MeOH} 216 (4.30), 248 (4.66), 282 (3.96), 297, S (3.69), 348 nm (3.69). MS: *m/e* 492 (12%), 490 (40), 488 (66), 486 (66, M^+), 449 (30), 447 (68), 445 (100), 443 (100), 403 (57), 401 (57), 368 (31), 366 (40), 326 (19), 324 (26), 290 (12).

Acetylierung des Xanthongemisches und Trennung der Acetylverbindungen. 3.0 g Xanthongemisch aus der *Pertusaria spec.* werden in 40 ml Pyridin mit 25 ml Ac_2O 3 h auf dem Wasserbad erhitzt, der Ansatz nach dem Abkühlen mit 500 ml H_2O verdünnt, geschüttelt, der Niederschlag nach 3 h abgesaugt, mit H_2O gewaschen und getrocknet: Gemisch aus 2,4 - Dichlor - 3,6 - di - O - methyl - 1 - O - acetylnorlichexanthon (16), 2,4,5 - Trichlor - 3,6 - di - O - methyl - 1 - O - acetylnorlichexanthon (17) und 2,5 - Dichlor - 3,6 - di - O - methyl - 1 - O - acetylnorlichexanthon (5) mit den R_f -Werten 0.70, 0.61 und 0.52. Das Gemisch wird in

50 ml C₆H₆ gelöst und über 100 g Kieselgel (mit 5% H₂O) chromatographiert:

Fraktion, Nr.	Eluens	Eluat
1	100 ml C ₆ H ₆	10 mg 18
2	100 ml C ₆ H ₆	0.44 g Gemisch aus 18 und 16
3	100 ml C ₆ H ₆	0.6g Gemisch aus 16 und 17
4	100 ml C ₆ H ₆	0.6 g Gemisch aus 17 und 5
5	200 ml C ₆ H ₆	0.44 g 5

Fraktion 2 liefert nach Rechromatographie über 30 g Kieselgel (mit 5% H₂O) 0.2 g 2.4-Dichlor-3,6-di-O-methyl-1-O-acetylnorlichexanthon (16), aus CHCl₃-MeOH Nadelchen vom Schmp. 187–189°C. Gef.: C, 54.40; H, 3.25. Ber. für C₁₈H₁₄Cl₂O₆ (397.2) C, 54.43; H, 3.55%. IR: 684, 710, 758, 780, 810, 844, 860, 888, 934, 958, 992, 1010, 1044, 1098, 1110, 1156, 1190, 1210, 1264, 1274, 1364, 1396, 1428, 1456, 1490, 1546, 1580, 1610, 1646, 1762, 2950 cm⁻¹. UV: λ_{max}^{MeOH} 210 (4.19), 247 (4.57), 282 (4.05), 303 (4.18), 335 nm, S (3.85). MS: m/e 400 (9%), 398 (20), 396 (25, M⁺), 358 (54), 356 (93), 354 (100), 342 (22), 340 (32), 313 (41), 311 (49), 290 (29), 277 (22), 256 (10), 233 (8). Von Fraktion 3 werden je 8 mg auf 5 DC-Platten getrennt. Die Bande vom R_f-Wert 0.7 liefert nach Extraktion mit Et₂O und Kristallisation aus CHCl₃-MeOH 12 mg 16. Die Bande vom R_f-Wert 0.61 liefert nach Extraktion mit Et₂O und Kristallisation aus CHCl₃-MeOH 13.4 mg 2,4,5-Trichlor-3,6-di-O-methyl-1-O-acetylnorlichexanthon (17) in Nadelchen vom Schmp. 202–203°C. Gef.: C, 50.11; H, 3.12. Ber. für C₁₈H₁₃Cl₃O₆ (431.6): C, 50.09; H, 3.03%. IR: 756, 792, 812, 852, 866, 888, 938, 968, 994, 1012, 1062, 1084, 1102, 1134, 1170, 1200, 1214, 1282, 1306, 1338, 1390, 1430, 1452, 1546, 1580, 1658, 1752, 2980 cm⁻¹. UV: λ_{max}^{MeOH} 215, S (4.47), 248 (4.88), 291, S (4.24), 307 (4.39), 343 nm, S (3.93). MS: (Varian-Mat-Gnom): m/e 432 (4%, M⁺), 392 (40), 390 (100), 388 (100), 356 (8), 354 (12), 347 (8), 345 (12).

2,4-Dichlor-3,6-di-O-methylnorlichexanthon (18). 0.1 g 16 werden in 10 ml MeOH mit 0.5 g KOH 3 h auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt, der Ansatz nach dem Abkühlen mit 10-proz. H₂SO₄ angesäuert, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit H₂O gewaschen, bei 25°C getrocknet und aus CHCl₃-MeOH unter Zusatz von 1 ml AcOH umkristallisiert: 40 mg 18 in schwach gelblichen verfilzten Nadelchen vom Schmp. 184–186°C, die mit FeCl₃ in EtOH eine rotbraune Färbung geben. Gef.: C, 54.08; H, 3.36. Ber. für C₁₆H₁₂Cl₂O₅ (355.2): C, 54.11; H, 3.40%. IR: 694, 726, 770, 844, 930, 960, 998, 1046, 1108, 1160, 1204, 1244, 1260, 1282, 1302, 1362, 1390, 1424, 1454, 1496, 1566, 1590, 1610, 1630, 2960, 3450 cm⁻¹. UV: λ_{max}^{MeOH} 210 (4.30), 243, (4.53), 273 (4.23), 308 (4.30), 360 nm (3.84); λ_{max}^{MeOH+AlCl₃} 210 (4.39), 243 (4.50), 273, S (4.31), 286 (4.32), 335 (4.31), 412 nm (3.90). MS: m/e 358 (41%), 356 (90), 354 (100, M⁺), 315 (17), 313 (44), 311 (48), 290 (30), 277 (30), 233 (14). Acetylierung von 18 mit Ac₂O-H₂SO₄ gibt 16 zurück.

2,4,5-Trichlor-3,6-di-O-methylnorlichexanthon (19). 30 mg 17 werden in 10 ml MeOH mit 0.5 g KOH 3 h unter Rückfluss erhitzt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet: 8 mg schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 221–223°C. Gef. C, 49.38; H, 2.80. Ber. für C₁₆H₁₁Cl₃O₅ (389.6): C, 49.31; H, 2.84%. IR: 748, 786, 864, 936, 970, 998, 1016, 1090, 1108, 1142, 1178, 1190, 1218, 1262, 1302, 1386, 1426, 1450, 1466, 1500, 1580, 1630, 2950, 3500 cm⁻¹. UV: λ_{max}^{MeOH} 210 (4.06), 247, S (4.38), 252 (4.39), 278, S (3.77), 320 (4.06), 360 nm (3.60); λ_{max}^{MeOH+AlCl₃} 210 (4.41), 251 (4.44), 280, S (4.33), 350 (4.33), 415 nm (4.06). MS: m/e 394 (18%), 392 (57), 390 (100), 388 (100, M⁺), 347 (41), 345 (41).

7-Chlorornorlichexanthon (25). 2.80 g 5-Chlororsellinsäure und 1.3 g wasserfreies Phloroglucin werden mit 6 g frisch geschmolzenem ZnCl₂ und 20 ml POCl₃ 3 Tage bei Raumtemp. geföhrt; dann wird der Ansatz auf 100 g Eis gegossen, der Niederschlag nach 1 h abgesaugt, mit H₂O gewaschen, bei Raumtemp.

getrocknet, in Et₂O gelöst und über 30 g Kieselgel (mit 5% H₂O) chromatographiert: nach 100 ml Et₂O eluieren weitere 200 ml Et₂O 0.7 g hellgelbes Harz, das laut DC aus zwei Produkten besteht und mittels präparativer DC getrennt wird. Die Bande vom R_f-Wert 0.48 wird mit Et₂O eluiert, das Eluat eingedampft und der Rückstand aus Me₂CO durch langsames Eindunsten umkristallisiert: 30 mg 25 in hellgelben Plättchen vom Schmp. 285–286°C. Gef.: C, 57.46; H, 3.13; Ber. für C₁₄H₉ClO₅ (292.7): C, 57.43; H, 3.09%. IR: 700, 714, 770, 808, 840, 930, 1000, 1038, 1066, 1098, 1160, 1266, 1298, 1350, 1382, 1420, 1450, 1512, 1600, 1638, 2950, 3400 cm⁻¹. UV: λ_{max}^{MeOH} 210 (4.56), 243 (4.76), 254, S (4.65), 270, S (4.30), 312 (4.51), 345 nm, S (4.25); λ_{max}^{MeOH+AlCl₃} 210 (4.78), 235 (4.79), 265 (4.77), 342 (4.76), 392 nm (4.47). MS: m/e 294 (64%), 292 (100, M⁺), 257 (29), 229 (14), 158 (48).

7-Chlor-1,3,6-tri-O-acetylnorlichexanthon (26). Aus 10 mg 25 und 1 ml Gemisch aus 10 ml Ac₂O und 1 Tropfen konz. H₂SO₄ in 8 h bei 22°C. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus CHCl₃-MeOH prismatische Nadeln vom Schmp. 187–188°C. Gef.: C, 57.41; H, 3.48. Ber. für C₂₀H₁₅ClO₈ (418.8): C, 57.35; H, 3.61%. IR: 690, 758, 818, 860, 904, 1036, 1058, 1088, 1130, 1180, 1256, 1290, 1370, 1440, 1476, 1590, 1620, 1650, 1660, 2960 cm⁻¹. UV: λ_{max}^{MeOH} 212 (4.75), 245 (4.99), 271 (4.57), 342 nm (4.19). MS: m/e 420 (11%), 418 (32, M⁺), 378 (32), 376 (62), 336 (30), 334 (61), 294 (61), 292 (100).

7-Chlor-1,3,6-tri-O-methylnorlichexanthon (27). Aus 20 mg 25 und 0.5 ml Me₂SO₄ in 2 ml Me₂CO mit 0.5 g K₂CO₃ in 7 h unter Rückfluss. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Me₂CO-MeOH Nadelchen vom Schmp. 200–202°C. Gef.: C, 61.08; H, 4.57. Ber. für C₁₇H₁₃ClO₅ (334.7): C, 61.01; H, 4.51%. IR: 720, 830, 958, 1040, 1066, 1120, 1150, 1156, 1216, 1256, 1262, 1358, 1416, 1450, 1566, 1590, 1620, 1650, 2960 cm⁻¹. UV: λ_{max}^{MeOH} 213 (4.74), 247 (4.90), 302 (4.62), 333 nm (4.40). MS: m/e 336 (55%), 334 (100, M⁺), 318 (52), 316 (95), 305 (27), 304 (28), 288 (27), 273 (42), 261 (15).

2,4,5-Trichlor-3,6-di-O-methyl-1-O-benzyl-norlichexanthon (33). Aus 50 mg 19 und 50 mg Benzylbromid in 5 ml Dimethylformamid mit 0.15 g K₂CO₃ in 4 h auf dem Wasserbad. Nach der bei 3 beschriebenen Aufarbeitung und Chromatographie über 3 g Kieselgel (mit 5% H₂O) sowie dreimaliger Kristallisation aus C₆H₆ gelbliche Plättchen vom Schmp. 210–211°C. Gef.: C, 57.55; H, 3.51. Ber. für C₂₃H₁₇Cl₃O₅ (479.7): C, 57.58; H, 3.57%. IR: 660, 698, 720, 744, 756, 770, 804, 850, 862, 908, 946, 976, 1008, 1030, 1054, 1078, 1108, 1140, 1165, 1182, 1210, 1270, 1300, 1342, 1392, 1440, 1500, 1546, 1574, 1600, 1634, 3000 cm⁻¹.

Anmerkung bei der Korrektur: Nach brieflicher Mitteilung von Prof. G. Follmann vom 14.9.1977 handelt es sich bei der hier untersuchten Flechte um *Pertusaria aleianta* Nyl.

Danksagung—Dem Direktor des Naturkundemuseums in Kassel, Herrn Prof. Dr. G. Follmann, danken wir für die Überlassung des Flechtenmaterials und Herrn DC. J. Schmidt vom Institut für Biochemie der Pflanzen der A.d.W. in Halle für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

- O. Hesse, *J. Prakt. Chem.* **58**, 465 (1898).
- W. Zopf, *Liebigs Ann. Chem.* **327**, 317 (1903).
- S. Huneck, *Tetrahedron Letters* 3547 (1966).
- S. Huneck und J. Santesson, *Z. Naturforsch.* **24b**, 750 (1969).
- V. Jayalakshmi, S. Neelakantan und T. R. Seshadri, *Curr. Sci. (India)* **37**, 196 (1968).
- J. Santesson und G. Sundholm, *Ark. Kemi* **30**, 427 (1969).
- M. Arshad, J. P. Devlin und W. D. Ollis, *J. Chem. Soc. (C)*, 1324 (1971).
- S. Neelakantan und N. Thillaichidambaram, *Curr. Sci. (India)* **42**, 21 (1973).
- W. Zopf, *Die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer, pharmakologischer und technischer Beziehung* S. 123. G. Fischer, Jena (1907).
- J. Santesson und C. A. Wachtmeister, *Ark. Kemi* **30**, 445 (1969).
- J. Breen, J. Keane und T. J. Nolan, *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. (N.S.)* **21**, 587 (1937).

- ¹²S. Huneck und J. Santesson, *Z. Naturforsch.* **24b**, 756 (1969).
¹³S. Huneck und G. Follmann, *Ibid.* **22b**, 461 (1967).
¹⁴J. Santesson, *Ark. Kemi* **30**, 449 (1969).
¹⁵J. Santesson, *Ibid.* **30**, 455 (1969).
¹⁶J. Santesson, *Ibid.* **30**, 461 (1969).
¹⁷J. Poelt und S. Huneck, *Österr. Bot. Z.* **115**, 411 (1968).
¹⁸J. Santesson, *Ark. Kemi* **31**, 57 (1969).
¹⁹J. Santesson, *Ibid.* **31**, 121 (1969).
²⁰S. Huneck und G. Follmann, *J. Hattori Bot. Lab.* **35**, 319 (1972).
²¹C. Leuckert und A. Mathey, *Herzogia* **3**, 461 (1975).
²²C. Leuckert, K. Guse und J. Poelt, *Ibid.* **1**, 159 (1969).
²³C. Leuckert und B. Redlich, *Österr. Bot. Z.* **117**, 258 (1969).
²⁴C. Leuckert, J. Poelt und G. Schulz, *Dtsch. Bot. Ges. NF* **4**, 45 (1970).
²⁵J. Santesson, Chemical Studies on Lichens. Inaugural Dissertation, S. 20. Uppsala (1969).
²⁶M. Okigawa, N. U. Khan, N. Kawano und W. Rahman, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1563 (1975).
²⁷J. F. Castelao Jr., O. R. Gottlieb, R. A. De Lima, A. A. L. Mesquita, H. E. Gottlieb und E. Wenkert, *Phytochemistry* **16**, 735 (1977).
²⁸G. Höfle, *Tetrahedron* **32**, 1431 (1976).
²⁹G. Höfle, *Ibid.* **33**, 1963 (1977).
³⁰J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. S. 202. Academic Press, New York (1972); vgl. auch H. Besel, G. Höfle, B. Jendry, E. Jäger und W. Steglich, *Chem. Ber.* im Druck.
³¹K. S. Dhami und J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **44**, 2855 (1966).
³²G. Sundholm, briefliche Mitteilung an S. H. vom 17.1.1977.
³³G. Sundholm, *Tetrahedron* **34**, 577 (1978).