

## 3,5-DICHLOR-2'-O-METHYLANZIASÄURE, EIN NEUES DEPSID AUS *LECANORA SULPHURELLA\**

SIEGFRIED HUNECK\*†, GERHARD HÖFLE‡ und CHICITA F. CULBERSON

†Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-401 Halle/Saale, Weinberg; ‡Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1 Berlin (West) 12; §Department of Botany, Duke University, Durham, North Carolina 27706, U.S.A.

(Eingegangen 14 Dezember 1976)

**Key Word Index**—*Lecanora sulphurella*; Lecanoraceae; 3,5-dichloro-2'-O-methylaziac acid; depside.

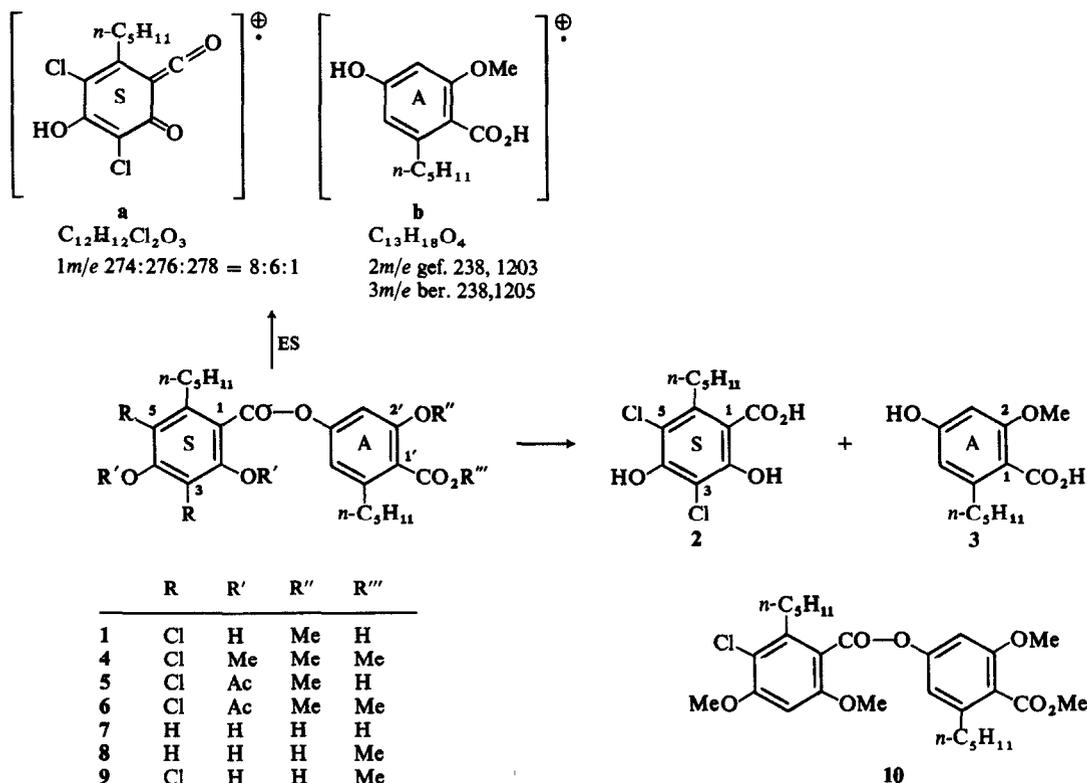
**Abstract**—3,5-Dichloro-2'-O-methylaziac acid is a new depside from the lichen *Lecanora sulphurella* Hepp; its structure was elucidated by spectroscopic data and by partial synthesis of methyl 3,5-dichloro-2,2'-tri-O-methylaziate.

Follmann und Huneck [1] isolierten kürzlich aus der gelben Krustenflechte *Lecanora sulphurella* Hepp (Lecanoraceae) neben Atranorin, Chloratranorin, Calycin und einem nicht identifizierten gelben Farbstoff eine Verbindung vom Schmp. 150–151°, die sie Sulphurellin nannten. Wir haben nunmehr auf Grund der nach-

stehend mitgeteilten spektroskopischen und chemischen Daten gefunden, daß es sich bei Sulphurellin um das neue Depsid 3,5-Dichlor-2'-O-methylanziasäure (1) handelt.

Sowohl die Elektronenstoß- als auch die Elektronenlagerungsmassenspektren von 1 ergeben lediglich Fragmentationen; erst die Anwendung der Felddesorptionsmassenspektrometrie [2] liefert die Molekülmassenpeaks bei  $m/e$  512, 514 und 516, woraus in Verbindung mit der Elementaranalyse die Summenformel  $C_{25}H_{30}$ -

\* Mitt. 115 'Flechteninhaltsstoffe'. Mitt. 114: Huneck, S. und Follmann, G. (1976) *Philippia* 3, 73.



Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> folgt. Das UV-Spektrum (in MeOH) mit Maxima (log ε) bei 207,5 (4,78), 276 (4,07) und 318 nm (3,54) weist ein Depsid aus, das wegen der roten Färbung mit NaOCl zwei meta-ständige Hydroxylgruppen hat. Das 270 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, TMS, ppm in δ-Werten) von **1** zeigt folgende Signale: 0,88 (3H, t, J = 6 Hz, aliph. —Me), 0,90 (3H, t, J = 6 Hz, aliph. —Me), 1,36 (8H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Me), 1,66 (4H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2,76 (2H, t, J = 8 Hz, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring A), 3,20 (2H, t, J = 8 Hz, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring S), 3,90 (3H, s, 2'-OMe), 6,66 (1H, d, J = 2 Hz, 3'-H), 6,71 (1H, d, J = 2 Hz, 5'-H) und 11,64 (3H, bs, 2 × —OH, —CO<sub>2</sub>H). Die Zuordnung des Dubletts bei 6,71 ppm zum 5'-H wird durch ein Kern-Overhauser-Experiment bewiesen: Einstrahlung bei 2,76 ppm erhöht die Intensität des Dubletts bei 6,71 um 20% in Bezug auf die Intensität des Dubletts bei 6,66 ppm und der übrigen Signale. Dies beweist umgekehrt die Zuordnung des Triplets bei 2,76 ppm zur benzylischen —CH<sub>2</sub>—Gruppe am Ring A. Die beiden Schlüsselionen im Elektronenstoßmassenspektrum von **1** sind a und b: danach müssen beide Chloratome im Ring S vorliegen. Der endgültige Beweis für Struktur **1** wird durch Hydrolyse mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 3,5-Dichlorolivetocarbonsäure (**2**) und 2-O-Methylolivetocarbonsäure (**3**) geführt. Das zum Vergleich benötigte **2** wurde durch Chlorierung von Olivetocarbonsäure mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> synthetisiert und erwies sich in allen Eigenschaften mit dem Produkt der Hydrolyse identisch.

**1** wird bei längerer Einwirkung von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zu 3,5-Dichlor-2,4,2'-tri-O-methylanziensäuremethylester (**4**) methyliert und gibt mit Ac<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,5-Dichlor-2'-O-methyl-di-O-acetylanziensäure (**5**), die mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 3,5-Dichlor-2'-O-methyl-di-O-acetylanziensäuremethylester (**6**) liefert. Schließlich haben wir **4** partialsynthetisch aus Anziensäure (**7**) über Anziensäuremethylester (**8**), Chlorierung von **8** mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 24 hr zu 3,5-Dichloranziensäuremethylester (**9**) und Methylierung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zu **4** gewonnen. Die so erhaltene Verbindung war im Schmp., Mischschmp. und IR-Spektrum mit dem permethylierten Sulphurellin identisch. Dagegen resultiert bei der Chlorierung von **8** mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 3 hr und anschließender Methylierung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ein Gemisch, das nach präparativer DC 5-Chlor-2,4,2'-tri-O-methylanziensäuremethylester (**10**) liefert.

3,5-Dichlor-2'-O-methylanziensäure ist das erste chlorhaltige Depsid mit längeren Seitenketten an den Ringen S und A. Bisher waren lediglich 3,5-Dichlorlecanorsäuremethylester und Chloratranorin als Chlordepside aus Flechten bekannt [3]. Die chlorfreie Verbindung, 2'-O-Methylanziensäure wurde von Culberson und Hertel [4] in *Lecidea diducens* Nyl. und *L. speirodes* Nyl. gefunden.

#### EXPERIMENTELLES

Die 270 MHz NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WH-270, die Felddesorptionsmassenspektren mit dem Varian MAT 311 A, die Elektronenstoßmassenspektren mit einem Varian MAT 711 und die Elektronenanlagerungsmassenspektren mit dem Ardenne' schem Massenspektrographen aufgenommen. T<sub>v</sub> ist die Verdampferemperatur und t<sub>E</sub> die Expositionszeit. Die NMR-Daten sind ppm der δ-Skala.

*Aufarbeitung von Lecanora sulphurella.* Die mit etwa 10 g Flechte bewachsenen Steine (Spanien, Almeria, Cabo de Gata, leg. et det. G. Follmann, 1975; Vergleichsmaterial befindet sich unter der Nr. 25860 im Naturkundemuseum der Stadt Kassel

und im Herbar des einen Autors [S.H.]) werden auf Erbsengröße zerkleinert, in einem 2-l-Kolben 3 × mit je 500 ml Me<sub>2</sub>CO jeweils 30 min unter Rückfluß ausgekocht und die vereinigten Extrakte *in vacuo* eingedampft, wobei 1,62 g Rückstand hinterbleiben. Dieser Rückstand wird in 50 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen, der schwerlösliche Anteil (A) abgesaugt und das Filtrat 20 min mit 10-proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt. Nach dem Ansäuern der wässrigen Phase wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit H<sub>2</sub>O gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird zunächst zweimal aus MeOH—H<sub>2</sub>O und dann aus Me<sub>2</sub>CO—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> umkristallisiert; 0,29 g (2,9%) 3,5-Dichlor-2'-O-methylanziensäure (**1**) in Nadelchen vom Schmp. 154–155° (Zers.), die mit NaOCl eine rote und mit FeCl<sub>3</sub> in EtOH eine rotbraune Färbung geben, eine positive Beilsteinreaktion zeigen und den R<sub>f</sub>-Wert 0,35 haben (Kieselgel PF 254 + 366, HCO<sub>2</sub>H: Et<sub>2</sub>O:Hexan (3:12:20) UV). Gef. C, 58,32; H, 5,75. Ber. für C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (513,40): C, 58,47; H, 5,89. IR, ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup>: 700, 750, 774, 808, 840, 920, 964, 990, 1090, 1120, 1148, 1240, 1298, 1380, 1420, 1464, 1560, 1586, 1646, 1690, 2950, 3460 cm<sup>-1</sup>. NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,58–1,07 (6H, bt, 2 × —Me), 1,07–2,00 (12H, m, 2 × —(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—), 2,70 (2H, t, J = 7 Hz, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring A), 3,15 (2H, t, J = 7 Hz, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring S), 3,88 (3H, s, —OMe), 6,84 (1H, d, J = 2 Hz, 3'-H), 6,93 (1H, d, J = 2 Hz, 5'-H). MS (⊕): m/e 279 (3%), 278 (6), 277 (2), 276 (36), 275 (6), 274 (48), 238 (84), 221 (15), 192 (21), 182 (100), 177 (66), 157 (12), 138 (48), 123 (15), 106 (9). Der in Et<sub>2</sub>O schwerlösliche Anteil (A, 0,95 g, 9,5%) besteht laut DC aus einem Gemisch von Atranorin und Chloratranorin.

*Hydrolyse von 3,5-Dichlor-2'-O-methylanziensäure.* 32 mg **1** werden bei 0° in 1 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, 10 min bei dieser Temperatur aufbewahrt, die orange Lösung auf 5 g Eisgegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit H<sub>2</sub>O gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und der Rückstand auf 2 Kieselgel PF 254 + 366-Platten (20 × 20 × 0,1 cm) mit HCO<sub>2</sub>H—Et<sub>2</sub>O—Hexan (6:25:40) chromatographisch getrennt. Die Bande vom R<sub>f</sub>-Wert 0,57 (Detektion im UV) liefert nach Extraktion mit Et<sub>2</sub>O und Kristallisation aus Hexan 7 mg 3,5-Dichlorolivetocarbonsäure (**2**) in Nadelchen vom Schmp. 130–131°, die mit NaOCl eine violette und mit FeCl<sub>3</sub> in EtOH eine blauviolette Färbung geben. Gef. C, 49,18; H, 4,85. Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (293,14): C, 49,16; H, 4,81. IR, ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup>: 692, 780, 820, 1088, 1118, 1144, 1210, 1260, 1322, 1370, 1410, 1464, 1580, 1650, 2950, 3250, 3450 cm<sup>-1</sup>. NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,92 (3H, t, aliph. —Me), 1,39 (4H, m, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Me), 1,58 (2H, m, —CH<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 3,15 (2H, t, benzyl. —CH<sub>2</sub>—), 6,50 (3H, bs, 2 × —OH, —CO<sub>2</sub>H). MS (⊕): m/e 296 (2%), 294 (7), 292 (14, M<sup>+</sup>), 278 (12), 276 (29), 274 (43, [n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>—C<sub>7</sub>HCl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 252 (5), 250 (14), 248 (29, [M—CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 196 (16), 194 (67), 192 (100, [Me—C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 159 (12), 157 (42, [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ClO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>). Die Bande vom R<sub>f</sub>-Wert 0,36 liefert nach Extraktion mit Et<sub>2</sub>O und Kristallisation aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 4 mg 2-O-Methylolivetocarbonsäure (**3**) in flachen Nadeln vom Schmp. 103–104°, im IR-Spektrum identisch mit authentischem Material. NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,88 (3H, t, aliph. —Me), 1,35 (4H, m, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Me), 1,59 (2H, m, —CH<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2,88 (2H, t, benzyl. —CH<sub>2</sub>—), 3,92 (3H, s, —OMe), 6,39 (2H, s, 2 × arom. —H).

*Synthese von 3,5-Dichlorolivetocarbonsäure (2).* Eine Lösung von 0,17 g Olivetocarbonsäure in 2 ml abs. Et<sub>2</sub>O wird bei 0° mit einer Lösung von 0,34 ml SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 1 ml abs. Et<sub>2</sub>O versetzt, 2 hr bei 20° aufbewahrt, 5 min unter Rückfluß erhitzt, mit H<sub>2</sub>O gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft; das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Verreiben mit Hexan. Die Kristalle werden auf einem Tonteller abgepreßt, mit Pentan gewaschen und aus Et<sub>2</sub>O—Hexan umkristallisiert: 50 mg **2** in Nadelchen vom Schmp. 131–132° und dem R<sub>f</sub>-Wert 0,36 (Kieselgel PF 254 + 366, HCO<sub>2</sub>H—Et<sub>2</sub>O—Hexan (3:12:20), UV). Dagegen hat Olivetocarbonsäure unter den gleichen Bedingungen den niederen R<sub>f</sub>-Wert von 0,30.

*3,5-Dichlor-2,4,2'-tri-O-methylanziensäuremethylester (4).* Aus 0,1 g **1** in Et<sub>2</sub>O mit überschüssigem CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in 24 hr bei 20° Das resultierende Öl wird in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> über 8 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II, neutral) filtriert, wobei 100 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 60 mg Öl eluiert, das beim Aufbewahren über Nacht bei 20° in Nadelchen vom Schmp.

50–51° kristallisiert. Gef. C, 60.51; H, 6.23. Ber. für  $C_{28}H_{36}Cl_2O_7$  (555,48): C, 60.54; H, 6.53. IR,  $\nu_{\max}^{KBr}$ : 750, 795, 836, 904, 950, 965, 990, 1092, 1112, 1140, 1190, 1230, 1270, 1325, 1392, 1426, 1460, 1590, 1718, 1734, 2880, 2950  $cm^{-1}$ . NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ): 0,89 (3H, t, aliph. —Me), 0,90 (3H, t, aliph. —Me), 1,24–1,45 (8H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Me), 1,53–1,72 (4H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2,58 (2H, t, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring A), 2,80 (2H, m, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring S), 3,84, 3,91, 3,94, 3,97 (4 × 3H, 4 × s, 3 × —OMe, —CO<sub>2</sub>Me), 6,63 (1H, d, 3'-H), 6,70 (1H, d, 5'-H). Bei der Einstrahlung bei 1,6 ppm gehen die Triplets bei 2,58 und 2,80 ppm in breite Singulets über, d.h. das Multipl. bei 1,6 ppm gehört zu den —CH<sub>2</sub>-Gruppen, die den benzylischen —CH<sub>2</sub>-Gruppen benachbart sind. Einstrahlung bei 2,58 ppm führt zu einer Intensitätssteigerung des Dubletts bei 6,70 ppm um 25% in Bezug auf die Intensität des Dubletts bei 6,63 ppm, d.h. das Dublett bei 6,70 ppm gehört zum 5'-H. NMR (270 MHz,  $C_6D_6$ ): 0,84 (3H, t, aliph. —Me), 0,82 (3H, t, aliph. —Me), 1,13–1,43 (8H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Me), 1,63 (2H, m, —CH<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1,80 (2H, m, —CH<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2,62 (2H, t, J = 8,8 Hz, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring A), 2,89 (2H, t, J = 8,8 Hz, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring S), 3,17, 3,58, 3,63, 3,77 (4 × 3H, 3 × —OMe, —CO<sub>2</sub>Me), 6,65 (1H, d, J = 2 Hz, 3'-H), 6,95 (1H, d, J = 2 Hz, 5'-H). Einstrahlung bei 3,17 ppm führt zu einer Intensitätserhöhung des Dubletts bei 6,65 ppm um 13% in Bezug auf das Dublett bei 6,95 ppm, d.h. das Singulett bei 3,17 ppm gehört zur 2'-OMe-Gruppe. MS ( $\oplus$ ,  $T_V$  90°,  $t_E$  25 sec): m/e 558 (5%), 556 (23), 554 ( $M^{\oplus}$  für  $C_{28}H_{36}^{35}Cl_2O_7$ ), 525 (17), 523 (21), 333 (60), 331 (70), 319 (38), 317 (52), 307 (81), 306 (86), 305 (91), 303 (92), 303 ( $n-C_5H_{11}-C_9H_6Cl_2O_3^{\oplus}$ ), 100, 269 (64), 267 (47), 252 ( $[n-C_5H_{11}-C_9H_6O_4]^{\oplus}$ ), 38, 250 (35), 247 (32), 219 (15), 196 (14), 177 (10). MS ( $\ominus$ ,  $T_V$  90°,  $t_E$  25 sec): m/e 558 (31%), 554 ( $M^{\ominus}$  für  $C_{28}H_{36}^{35}Cl_2O_7$ ), 546 (29), 522 (36), 520 (74), 518 ( $[M-HCl]^{\ominus}$ ), 80, 498 (59), 482 (72), 426 (57), 287 (52), 263 (77), 262 (85), 252 (86), 251 ( $n-C_5H_{11}-C_9H_6O_4^{\ominus}$ ), 100, 233 (41), 219 (33), 205 (27), 191 (15), 163 (14).

**3,5-Dichlor-2'-O-methyl-di-O-acetylanziensäure (5).** Aus 50 mg 1 und 1 ml Gemisch aus 5 ml  $Ac_2O$  und 1 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  in 3 hr bei 20°. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus  $MeOH-H_2O$  35 mg Nadelchen vom Schmp. 78–79°. Gef. C, 58.32; H, 5.72. Ber. für  $C_{29}H_{34}Cl_2O_9$  (597,47): C, 58,29; H, 5,73. IR,  $\nu_{\max}^{KBr}$ : 770, 880, 910, 950, 1008, 1060, 1090, 1112, 1140, 1170, 1246, 1370, 1420, 1460, 1590, 1690, 1734, 1770, 2950, 3450  $cm^{-1}$ .

**3,5-Dichlor-2'-O-methyl-di-O-acetylanziensäuremethylester (6).** Aus 30 mg 5 und ätherischer  $CH_2N_2$ -Lösung in 3 min bei 20°; nach Kristallisation aus  $MeOH-H_2O$  20 mg Nadelchen vom Schmp. 86–87°. Gef. C, 58,12; H, 5,90. Ber. für  $C_{30}H_{36}Cl_2O_9$  (611,50): C, 58,92; H, 5,93. IR,  $\nu_{\max}^{KBr}$ : 776, 798, 850, 890, 916, 958, 1010, 1094, 1118, 1142, 1174, 1198, 1232, 1280, 1375, 1425, 1460, 1590, 1720, 1748, 1778, 2900, 2960  $cm^{-1}$ .

**3,5-Dichloranziensäuremethylester (9).** 30 g *Hypotrachyna rachista* (Hale) Hale (U.S.A., Yancey Country, Mt. Mitchell, auf *Abies fraseri*, 1980 m ü.M., leg. et det. W. L. Culberson et Ch. F. Culberson, Juli 1976, Duke University Herbarium Nr. 16536) werden mit  $Et_2O$  extrahiert, der Extrakt mit 10-proz.  $NaHCO_3$ -Lösung geschüttelt, die wässrige Phase abgetrennt, mit 10-proz.  $H_2SO_4$  angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit  $H_2O$  gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft; der verbleibende Rückstand (0,9 g) wird in  $C_6H_6$  gelöst und über 40 g Kieselgel (mit 5%  $H_2O$ ) chromatographiert. Nach 300 ml  $C_6H_6$  eluieren 2000 ml Gemisch aus  $C_6H_6-Et_2O$  (4:1) 0,27 g.

**Anziensäure (7),** die nach langsamer Kristallisation aus  $MeOH-H_2O$  in Nadelchen vom Schmp. 118–120° resultiert. NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ): 0,89 (6H, 2 × t, 2 × aliph. —Me), 1,34 (8H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Me), 1,63 (4H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2,98 (4H, 2 × t, 2 × benzyl. —CH<sub>2</sub>—), 6,33 (2H, 2 × d, 2 × arom. —H), 6,63 (1H, d, 3'-H), 6,75 (1H, d, 5'-H). MS ( $\oplus$ ,  $T_V$  80°,  $t_E$  10 sec): m/e 224 (54%),  $[n-C_5H_{11}-C_7H_5O_4]^{\oplus}$ , 206 (56,  $[n-C_5H_{11}-C_7H_5O_3]^{\oplus}$ ), 180 (56,  $[n-C_5H_{11}-C_6H_5O_2]^{\oplus}$ ), 178 (48), 168 (52), 150 (52), 138 (50), 128 (100,  $[Me-C_6H_5O_2]^{\oplus}$ ). MS ( $\ominus$ ,  $T_V$  95°,  $t_E$  25 sec): m/e 411 (30%,  $n-C_5H_{11}-C_6H_5O_2-$

$CO-O-C_7H_2O_2-nC_5H_{11}$ ), 206 (100,  $[n-C_5H_{11}-C_7H_5O_3]^{\oplus}$ ). 0,27 g 7 werden in 10 ml  $Et_2O$  bei -10° innerhalb von 0,5 min mit einer ätherischen  $CH_2N_2$ -Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, die Lösung in *vacuo* eingedampft und der Rückstand in  $C_6H_6$  über 6 g Kieselgel (mit 5%  $H_2O$ ) chromatographiert. 500 ml  $C_6H_6$  eluieren ein Öl, das beim Verreiben mit wenig Hexan kristallisiert: 0,15 g **Anziensäuremethylester (8)** vom Schmp. 90–92°. NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ): 0,88 (6H, 2 × t, 2 × aliph. —Me), 1,33 (8H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Me), 1,61 (4H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2,93 (4H, 2 × t, 2 × benzyl. —CH<sub>2</sub>—), 3,98 (3H, s, —CO<sub>2</sub>Me), 5,30 (3H, bs, 3 × —OH), 6,31 (2H, 2 × d, 2 × arom. —H), 6,57 (1H, d, 3'-H), 6,70 (1H, d, 5'-H). MS ( $\oplus$ ,  $T_V$  85°,  $t_E$  25 sec): m/e 238 (91%), 206 (98), 182 (99), 178 (86), 163 (88), 150 (100,  $[Me-C_7H_5O_3]^{\oplus}$ ), 136 (48), 122 (94), 107 (52). MS ( $\ominus$ ,  $T_V$  105°,  $t_E$  25 sec): m/e 426 (12%,  $[n-C_5H_{11}-C_6H_4O_2-CO-O-C_6H_4O_2-nC_5H_{11}]^{\oplus}$ ), 412 (16, 384 (4), 206 (100,  $[n-C_5H_{11}-C_7H_5O_3]^{\oplus}$ )) 0,13 g 8 werden in 5 ml abs.  $Et_2O$  mit 85 mg  $SO_2Cl_2$  in 2 ml  $Et_2O$  24 hr bei 20° aufbewahrt und nach dem Eindampfen in *vacuo* in  $C_6H_6$  über 6 g Kieselgel (mit 5%  $H_2O$ ) chromatographiert. 300 ml  $C_6H_6$  eluieren 100 mg Öl, das allmählich kristallisiert; nach dem Abpressen auf einem Tonteller und Waschen mit wenig Pen tan Nadelchen vom Schmp. 73–74°. Gef. C, 58,41; H, 5,85. Ber. für  $C_{22}H_{30}Cl_2O_7$  (513,40): C, 58,47; H, 5,89. IR,  $\nu_{\max}^{KBr}$ : 680, 750, 784, 804, 960, 1022, 1086, 1148, 1240, 1292, 1380, 1420, 1440, 1584, 1658, 2950, 3450  $cm^{-1}$ . NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ): 0,87 (3H, t, aliph. —Me), 0,91 (3H, t, aliph. —Me), 1,35 (8H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Me), 1,60 (4H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2,93 (2H, t, J = 8 Hz, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring A), 3,18 (2H, t, J = 8 Hz, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring S), 3,99 (3H, s, —CO<sub>2</sub>Me), 6,50 (1H, s, 4-OH), 6,57 (1H, d, J = 2 Hz, 3'-H), 6,71 (1H, d, J = 2 Hz, 5'-H), 11,49, 11,61 (2 × 1H, 2 × s, 2 × —OH). MS ( $\oplus$ ): m/e 278 (1%), 277 (2), 276 (1), 275 (4), 238 (44), 205 (80), 182 (72), 178 (28), 163 (26), 150 (100), 122 (26), 94 (12), 69 (22).

**Methylierung von 3,5-Dichloranziensäuremethylester.** 30 mg 9 werden 3 Tage mit überschüssiger ätherischer  $CH_2N_2$ -Lösung bei 20° aufbewahrt, der Ansatz eingedampft und der Rückstand auf 2 Kieselgel PF 254 + 366-Platten (20 × 20 × 0,1 cm) mit  $Et_2O$ -Hexan (1:1) chromatographisch getrennt. Die Bande vom  $R_f$ -Wert 0,53 (Detektion im UV) liefert nach Extraktion mit Äther ein Öl, das allmählich kristallisiert: 5 mg Nadelchen vom Schmp. 48–49°, laut IR-Spektrum identisch mit 3,5-Dichlor-2,4,2'-tri-O-methylanziensäuremethylester (4).

**5-Chlor-2,4,2'-tri-O-methylanziensäuremethylester (10).** 0,12 g 8 in 5 ml abs.  $Et_2O$  werden mit 85 mg  $SO_2Cl_2$  versetzt und die Lösung 3 hr bei 20° aufbewahrt; anschließend wird der Ansatz in *vacuo* eingedampft und der Rückstand in  $C_6H_6$  über 6 g Kieselgel (mit 5%  $H_2O$ ) chromatographiert. Die mit 300 ml  $C_6H_6$  eluierte Fraktion wird mit überschüssigem  $CH_2N_2$  in  $Et_2O$  2 Tage bei 20° aufbewahrt und nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand auf 6 Kieselgel PF 254 + 366-Platten (20 × 20 × 0,1 cm) mit  $Et_2O$ -Hexan (4:5) getrennt. Die Bande vom  $R_f$ -Wert 0,10 (Detektion im UV) liefert nach Extraktion mit Äther ein Öl, das nach kurzer Zeit kristallisiert: 8,5 mg 10 vom Schmp. 61–62°. Gef. C, 64,50; H, 7,06. Ber. für  $C_{28}H_{37}ClO_7$  (521,02): C, 64,55; H, 7,15. IR,  $\nu_{\max}^{KBr}$ : 735, 830, 902, 958, 994, 1064, 1080, 1106, 1142, 1188, 1212, 1246, 1334, 1426, 1436, 1462, 1590, 1730, 2900, 2960  $cm^{-1}$ . NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ): 0,89 (6H, t, 2 × aliph. —Me), 1,34 (8H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Me), 1,62 (4H, m, 2 × —CH<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2,57 (2H, t, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring A), 2,82, t, benzyl. —CH<sub>2</sub>— am Ring S), 3,83 (3H, s, —OMe), 3,91 (6H, s, 2 × —OMe), 3,95 (3H, s, —OMe), 6,45 (1H, s, 3-H), 6,64 (1H, d, 3'-H), 6,69 (1H, d, 5'-H).

**Danksagung**—Dem Direktor des Naturkundemuseums in Kasel, Herrn Prof. Dr. Gerhard Follmann, danken wir sehr herzlich für die Überlassung von *Lecanora sulphurella* und den Herren Dr. D. Spitzner und G. Schwinger von der Universität Hohenheim für die Aufnahme von FD-Massenspektren.

## LITERATUR

1. Follmann, G. und Huneck, S. (1976) *Philippia* 3, 9.

2. Beckey, H. D. und Schulten, H.-R. (1975) *Angew. Chem.* **87**, 425.
  3. Culberson, Ch.F. (1969) *Chemical and Botanical Guide to*
  4. Culberson, Ch.F. und Hertel, H. (1972) *The Bryologist* **75**, 372.
- Lichen Products*. The University of North Carolina Press, Chapel Hill und Supplement (1970) *The Bryologist* **73**, 177.