

## INHALTSSTOFFE VON PYXINE COCCIFERA\*

SIEGFRIED HUNECK

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

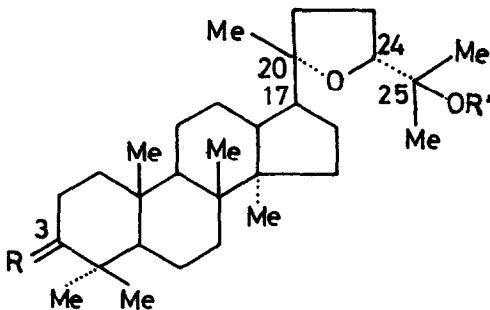
(Received 20 November 1975)

**Key Word Index**—*Pyxine coccifera*; Physciaceae; chiodectonic acid; naphthoquinone derivative;  $3\beta$ -hydroxy-25-acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-dammarane; 25-acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-3-oxo-dammarane; methyl pyxinate; triterpenes; atranorin; chloroatranorin; depsides.

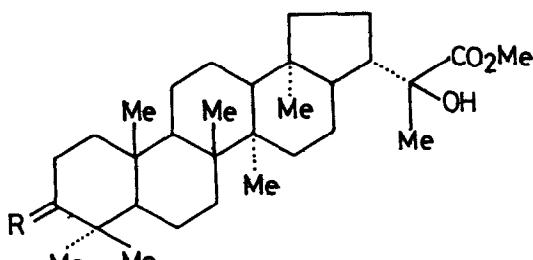
**Abstract**—The red pigment pyxiferin from *Pyxine coccifera* (Fée) Nyl. is identical with chiodectonic acid, a naphthoquinone derivative. The lichen further contains  $3\beta$ -hydroxy-25-acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-dammarane, 25-acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-3-oxo-dammarane, methyl pyxinate, atranorin, and chloroatranorin.

Vor 10 Jahren berichteten Chandrasenan und Mitarbeiter [1] über die Isolierung eines roten Farbstoffes, Pyxiferin, aus der Physciacee *Pyxine coccifera* (Fée) Nyl. und postulierten die Biphenylchinon-Struktur 1 für dieses Pigment. Bei Untersuchungen zur Struktur der Chiodectonsäure beobachtete Steglich [2], daß der Farbstoff aus *P. coccifera* im DC den gleichen  $R_f$ -Wert hat wie Chiodectonsäure aus *Chiodecton sanguineum* (Sw.) Vain. (Lecanactidaceae). Der damals zur Verfügung stehende winzige Flechtenthallus erlaubte jedoch keine weitere Identifizierung. Durch das Entgegenkommen indischer Kollegen gelangte ich in den Besitz einer größeren Menge *P. coccifera* und konnte die Identität von Pyxiferin mit Chiodectonsäure bestätigen. Da Chiodectonsäure bereits 1904 von Hesse [3] beschrieben wurde, hat dieser Name den Vorrang und "Pyxiferin" kann aus der Literatur gestrichen werden. Die aus *P. coccifera* isolierte Chiodectonsäure hat in Übereinstimmung mit dem aus *C. sanguineum* gewonnenen Produkt die Summenformel  $C_{15}H_{10}O_9$  und nicht, wie Chandrasenan *et al.* [1] für Pyxiferin angeben,  $C_{13}H_8O_8$ . Chiodectonsäure ist ein Naphthochinon-Derivat, über dessen Struktur wir demnächst berichten [4]; die von Chandrasenan *et al.* [1] vorgeschlagene Struktur 1 ist nicht länger haltbar.

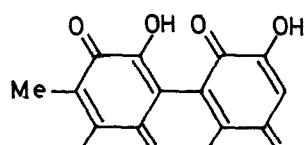
*P. coccifera* enthält neben Atranorin, Chloroatranorin und Pyxinsäuremethylester noch zwei neue Triterpene vom Dammaran-Typ: 25-Acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-3-oxo-dammaran (2) und  $3\beta$ -Hydroxy-25-acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-dammaran (3), das mit Jones'-Reagens zu 2



	R	R'
2	O	Ac
3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{H} \end{array}$	Ac
4	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \searrow \\ \text{H} \end{array}$	H
5	O	H
6	NOH	Ac
7	$\begin{array}{c} \text{OAc} \\ \swarrow \\ \text{H} \end{array}$	Ac



	R
8	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{H} \end{array}$
9	O



1

\*Mitt. 111 "Flechteninhaltsstoffe". Mitt. 110: Huneck, S. und Follmann, G. (1975) *Philippia* 2, 276.

oxydiert wird. **3** gibt beim Verseifen mit KOH-MeOH das Diol **4**, welches von Yosioka *et al.* [5] aus  $3\beta,25$ -Diacetoxy- $12\beta$ -hydroxy- $20(S),24(R)$ -epoxy-dammaran (= Diacetylpyxinol) dargestellt wurde. Diacetylpyxinol kommt neben  $3\beta,12\beta,25$ -Trihydroxy- $20(S),24(R)$ -epoxy-dammaran (= Pyxinol),  $3\beta,25$ -Diacetoxy- $20(S),24(R)$ -epoxy-dammaran (= 12-Desoxydiacetylpyxinol),  $12\beta,25$ -Dihydroxy- $3\beta$ -acetoxy- $20(S),24(R)$ -epoxy-dammaran (=  $3-O$ -Acetylpyxinol), Pyxinsäure, Pyxinsäure-methylester und Acetylpyxinsäuremethylester in einer anderen Pyxine-Art, *P. endochryssina* Nyl. vor [5, 6]. **2** gibt beim Verseifen mit KOH-MeOH den Ketoalkohol **5** und mit NH<sub>2</sub>OH-Py das Oxim **6**. **3** lässt sich mit Ac<sub>2</sub>O-Py zu **7** acetylieren, identisch mit 12-Desoxy-diacetylpyxinol [5].

Pyxinsäuremethylester (**8**) wird mit Jones'-Reagens zum Keton **9** oxydiert.

### EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren wurden in KBr und die NMR-Spektren bei 60 MHz in CDCl<sub>3</sub> mit TMS als innerem Standard aufgenommen; die chemischen Verschiebungen sind in ppm der  $\delta$ -Skala. Die ORD-Kurven und UV-Spektren wurden in MeOH gemessen.

*Aufarbeitung von Pyxine coccifera.* 107 g lufttrockene und gemahlene Flechte (im Februar 1975 von A. Singh und M. Ranjan von Baumrinde in Indien, Kerala, Quilan, Mayangapally gesammelt; Beleg befindet sich im Herbar des Verfassers) werden jeweils 8 Stdn. mit 500 ml Et<sub>2</sub>O und 500 ml Me<sub>2</sub>CO extrahiert. Der Et<sub>2</sub>O-Extrakt wird vom ausgeschiedenen Produkt (A) abgesaugt, nacheinander mit 10-proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und 2-proz. NaOH geschüttelt und eingedampft, wobei ein zähes Öl (5,54 g) hinterbleibt, das in 25 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> gelöst und mit 30 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. II, neutral) gemischt wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf eine Säule von 250 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. II, neutral) gegeben und wie folgt eluiert:

Faktion	Eluens	Eluat
1	500 ml Hexan	Spur Öl
2	500 ml Hexan	wenig Wachs
3	1000 ml Hexan-Et <sub>2</sub> O (9:1)	Spur Öl
4	1000 ml Hexan-Et <sub>2</sub> O (43:7)	0,9 g Kristalle vom Schmp. 173–175°
5	2000 ml Hexan-Et <sub>2</sub> O (17:3)	2,2 g Kristalle vom Schmp. 172–174°
6	500 ml Et <sub>2</sub> O	wenig Öl
7	500 ml Et <sub>2</sub> O-MeOH (1:1)	0,08 g Kristalle vom Schmp. 226–228°

Faktion 4 gibt nach Kristallisation aus MeOH 0,86 g (0,9%)  $25$ -Acetoxy- $20(S),24(R)$ -epoxy- $3$ -oxo-dammaran (**2**) in Blättchen vom Schmp. 188–190° und  $[\alpha]_D^{23} + 97,3^\circ$  (c 1,32, CHCl<sub>3</sub>). C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> (500). MS: m/e 500, 3859 (1%, M<sup>+</sup>, ber. 500, 3865), 485 (49, C<sub>31</sub>H<sub>49</sub>O<sub>4</sub>), 467 (3, C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>O<sub>3</sub>), 425 (27, C<sub>29</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>), 398 (40, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>), 356 (25, C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O), 315 (10, C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>O), 313 (17, C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O), 300 (21, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>), 273 (10, C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>O), 245 (100, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O), 205 (90, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O), 185 (100, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>), 125 (62, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O). IR: 998, 1028, 1112, 1122, 1218, 1250, 1372, 1460, 1696, 1710, 2950 cm<sup>−1</sup>. NMR: 0,88, 0,93, 1,01, 1,06, 1,18, 1,24 (6 × 3 H, 6 × s); C-10 $\beta$ , C-14 $\alpha$ , C-8 $\beta$ , C-4 $\beta$ , C-4 $\alpha$ , C-20-Me, 1,44 (6 H, bs); 2 × C-25-Me, 2,06 (3 H, s); C-25-OAc. ORD:  $[\Phi]$  (nm) + 1270° (400), + 4445° (306), + 710° (272), + 6190° (220). Fraktion 5 gibt nach Kristallisation aus MeOH 2,1 g (2,2%)  $3\beta$ -Hydroxy- $25$ -acetoxy- $20(S),24(R)$ -epoxy-dammaran (**3**) in Nadeln vom Schmp. 178–180° und  $[\alpha]_D^{23} + 55,0^\circ$  (c 1,424, CHCl<sub>3</sub>). C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub> (502). MS: m/e 502, 4013 (1%, M<sup>+</sup>, ber. 502, 4021, 48<sup>+</sup> (35, C<sub>31</sub>H<sub>51</sub>O<sub>4</sub>), 442 (4, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>), 398 (4, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>), 383 (12, C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O).

358 (7, C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O), 251 (14, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>), 248 (20, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O), 247 (18, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O), 245 (10, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O), 207 (44, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O), 185 (100, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>). IR: 890, 930, 968, 1000, 1030, 1075, 1126, 1240, 1260, 1376, 1450, 1700, 2950, 3550 cm<sup>−1</sup>. NMR: 0,85, 0,89, 0,93, 0,98, 1,08, 1,18 (6 × 3 H, 6 × s); C-10 $\beta$ , C-14 $\alpha$ , C-8 $\beta$ , C-4 $\beta$ , C-4 $\alpha$ , C-20-Me, 1,25, 1,38 (2 × 3 H, 2 × s); 2 × C-25-Me, 2,06 (3 H, s); C-25-OAc. ORD:  $[\Phi]$  (nm) + 582 (400), + 1420 (300), + 3052 (230). Fraktion 7 gibt nach dreimaliger Kristallisation aus CHCl<sub>3</sub>-MeOH 0,08 g (0,08%) Pyxinsäuremethylester (**8**) in Nadeln vom Schmp. 245–246° und  $[\alpha]_D^{23} + 23,3^\circ$  (c 1,16, CHCl<sub>3</sub>). C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> (488). MS: m/e 488, 3871 (92%, M<sup>+</sup>, ber. 488, 3865), 470 (100, C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>), 455 (77, C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>O<sub>3</sub>), 437 (20, C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>), 429 (67, C<sub>29</sub>H<sub>49</sub>O<sub>2</sub>), 411 (36, C<sub>29</sub>H<sub>47</sub>O), 385 (15, C<sub>37</sub>H<sub>45</sub>O), 367 (34, C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>), 251 (92, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>), 233 (28, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>), 207 (59, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O), 189 (87, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>). IR: 940, 966, 1000, 1072, 1120, 1170, 1216, 1250, 1384, 1450, 1710, 2940, 3500 cm<sup>−1</sup>. NMR: 0,75 (6 H, s), 0,92 (6 H, s), 1,27 (6 H, s), 1,37 (3 H, s); 7 × Me, 3,69 (3 H, s); CO<sub>2</sub>Me. ORD:  $[\Phi]$  (nm) + 341 (400), + 566 (300), + 1815 (226), + 1474 (220). Das im Et<sub>2</sub>O-Extrakt der Flechte ausgeschiedene Produkt A wird mit 100 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ausgekocht, vom ungelösten Material (B) abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand 2 × aus CHCl<sub>3</sub>-MeOH umkristallisiert: 0,78 g (0,8%) Prismen vom Schmp. 189–192° und einer positiven Beilsteinreaktion: laut DC liegt ein Gemisch aus *Atranorin* und *Chloratranorin* vor. Der in Et<sub>2</sub>O und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> schwerlösliche Anteil B liefert nach Kristallisation aus Me<sub>2</sub>CO und Me<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O 0,32 g *Chiodectonsäure* in dunkelroten rhombischen Blättchen vom Schmp. 294–296° (Zers.) und dem R<sub>f</sub>-Wert 0,55 (Kieselgel H mit 0,5% Äthylendiamintetraessigsäure, HCO<sub>2</sub>H-HCO<sub>2</sub>Et-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 1:5:5 [V/V/V]). C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub> (334). MS: m/e 334 (100%, M<sup>+</sup>), 319 (5), 316 (5), 306 (3), 291 (12), 288 (27), 287 (14), 273 (19), 263 (25), 245 (5), 207 (31), 192 (3), 64 (7), 43 (27). IR: 736, 800, 816, 828, 854, 944, 970, 1008, 1042, 1076, 1120, 1176, 1290, 1410, 1456, 1534, 1590, 1624, 1658, 3000, 3340 cm<sup>−1</sup>. UV:  $\lambda_{max}$  (log ε) 287 (4,33), 510 (4,01), 538 nm (4,00). Acetylierung mit Ac<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 20° liefert nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH Tetraacetylchiodectonsäure in gelben präzischen Nadeln vom Schmp. 184–185°. C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>13</sub> (502). MS: m/e 502 (1%, M<sup>+</sup>), 460 (6), 418 (20), 376 (22), 348 (5), 334 (100), 318 (5), 288 (6), 277 (7), 174 (8), 159 (8), 43 (66). NMR: 2,36 (3 H, s); OAc, 2,44 (6 H, s); COMe, OAc, 2,49 (3 H, s); OAc, 2,57 (3 H, s); OAc, 3,95 (3 H, s); OMe. IR: 704, 790, 882, 980, 1018, 1070, 1130, 1180, 1264, 1314, 1362, 1422, 1464, 1568, 1590, 1666, 1770 cm<sup>−1</sup>. UV:  $\lambda_{max}$  (log ε) 214 (4,33), 290 (4,55), 400 nm (3,72). Aus dem Me<sub>2</sub>CO-Extrakt der Flechte werden nach Kristallisation aus Me<sub>2</sub>CO weitere 2,4 g *Chiodectonsäure* vom Schmp. 294–296° (Zers.) gewonnen; Gesamtausbeute: 2,72 g (2,8%).

*Oxydation von  $3\beta$ -Hydroxy- $25$ -acetoxy- $20(S),24(R)$ -epoxy-dammaran (**3**) zu  $25$ -Acetoxy- $20(S),24(R)$ -epoxy- $3$ -oxo-dammaran (**2**).* 0,1 g **3** werden in 10 ml Me<sub>2</sub>CO gelöst und bei 20° mit Jones'-Reagens oxydiert. Nach üblicher Aufarbeitung wird das rohe Reaktionsprodukt in CHCl<sub>3</sub> über 5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. II, neutral) filtriert und aus CHCl<sub>3</sub>-MeOH umkristallisiert sechs-eckige Blättchen vom Schmp. 190–191°, im Mischschmp. und IR-Spektrum mit natürlichem **2** identisch.

*$3\beta,25$ -Dihydroxy- $20(S),24(R)$ -epoxy-dammaran (**4**).* Aus 0,1 g **3** in 10 ml MeOH und 0,5 g KOH in 3 Stdn. unter Rückfluß und üblicher Aufarbeitung. Aus CHCl<sub>3</sub>-MeOH Nadeln vom Schmp. 198–199° und  $[\alpha]_D^{24} + 27,5^\circ$  (c 1,44, CHCl<sub>3</sub>). Yosioka *et al.* [5] geben den Schmp. 197–198° und  $[\alpha]_D + 30,4^\circ$  an. C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub> (460). MS: m/e 460, 3920 (2%, M<sup>+</sup>, ber. 460, 3916), 445 (30, C<sub>19</sub>H<sub>49</sub>O<sub>3</sub>), 442 (12, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>), 402 (25, C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>), 383 (38, C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O), 341 (12, C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>), 315 (12, C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>O), 247 (28, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O), 207 (80, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O), 191 (72, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>), 190 (95, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>), 189 (85, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>), 143 (100, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>). IR: 874, 940, 990, 1020, 1044, 1070, 1112, 1132, 1224, 1306, 1380, 1460, 2950, 3460 cm<sup>−1</sup>. ORD:  $[\Phi]$  (nm) + 460° (400), + 1012° (300), + 1827° (230).

*25*-Hydroxy- $20(S),24(R)$ -epoxy- $3$ -oxo-dammaran (**5**). Aus 0,1 g **2** in 10 ml MeOH und 0,5 g KOH in 6 Stdn. unter Rückfluß und üblicher Aufarbeitung. Aus MeOH wetzsteinförmige

flache Nadeln vom Schmp. 152–154°.  $C_{30}H_{50}O_3$  (458). MS:  $m/e$  458, 3748 (1%,  $M^+$ , ber. 458, 3760), 456 (1,  $C_{30}H_{48}O_3$ ), 443 (49,  $C_{29}H_{47}O_3$ ), 425 (13,  $C_{29}H_{45}O_2$ ), 398 (53,  $C_{27}H_{42}O_2$ ), 370 (4,  $C_{26}H_{42}O$ ), 357 (53,  $C_{25}H_{41}O$ ), 339 (10,  $C_{22}H_{39}$ ), 313 (30,  $C_{22}H_{34}O$ ), 300 (21,  $C_{21}H_{32}O$ ), 285 (7,  $C_{20}H_{29}O$ ), 273 (10,  $C_{19}H_{19}O$ ), 271 (10,  $C_{19}H_{27}O$ ), 245 (93,  $C_{17}H_{25}O$ ), 232 (25,  $C_{16}H_{24}O$ ), 205 (100,  $C_{14}H_{21}O$ ), 143 (99,  $C_8H_{15}O_2$ ), 125 (63,  $C_8H_{13}O$ ). IR: 820, 854, 926, 990, 1030, 1080, 1220, 1240, 1278, 1302, 1378, 1456, 1690, 2950,  $3500\text{ cm}^{-1}$ . ORD:  $[\Phi]$  (nm) +916° (400), +3847° (340), ±0° (284), -916° (272), +2015° (228).

*25-Acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-3-oximino-dammaran* (**6**). Aus 0,1 g **2** und 0,1 g  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  in 1 ml Py in 24 Stdn. bei 20°; nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Aceton flache prismatische Nadeln vom Schmp. 238–239°.

*3 $\beta$ ,25-Diacetoxy-20(S),24(R)-epoxy-dammaran* (**7**). Aus 0,1 g **3** und 0,5 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  in 0,5 ml Py in 24 Stdn. bei 20°; nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$  perlmuttglänzende Blättchen vom Schmp. 189–191° und  $[\alpha]_D^{24}$  +31,7° ( $c$  1,108,  $\text{CHCl}_3$ ). Yosioka *et al.* [5] geben den Schmp. 190–193° und  $[\alpha]_D$  +37,5° an.  $C_{34}H_{56}O_5$  (544). MS:  $m/e$  544 (1%,  $M^+$ ), 529 (13,  $C_{33}H_{53}O_5$ ), 469 (6,  $C_{31}H_{49}O_3$ ), 340 (3,  $C_2H_{40}$ ), 290 (6,  $C_{19}H_{30}O_2$ ), 249 (2,  $C_{16}H_{25}O_2$ ), 229 (3,  $C_{17}H_{25}$ ), 203 (5,  $C_{11}H_{26}O_2$ ), 185 (100,  $C_{10}H_{17}O_3$ ), 143 (59,  $C_8H_{15}O_2$ ), 125 (59,  $C_8H_{13}O$ ). IR: 826, 894, 934, 950, 970, 996, 1026, 1060, 1122, 1178, 1248, 1372, 1450, 1622, 2950  $\text{cm}^{-1}$ . ORD:  $[\Phi]$  (nm) +462° (400), +984° (300), +2638° (230).

*Oxydation von Pyxinsäuremethylester* (**8**) *zum Keton* **9**. Aus 0,1 g **8** in 10 ml Aceton mit Jones'-Reagens; nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$  prismatische Nadeln vom Schmp. 268–270°.  $C_{31}H_{50}O_4$  (486). MS:

$m/e$  486, 3736 (36%,  $M^+$ , ber. 486, 3708), 471 (7,  $C_{30}H_{47}O_4$ ), 427 (18,  $C_{29}H_{47}O_3$ ), 383 (100,  $C_{27}H_{43}O$ ), 251 (100,  $C_{15}H_{23}O_3$ ), 233 (53,  $C_{15}H_{21}O_2$ ), 205 (42,  $C_{14}H_{21}O$ ), 163 (75,  $C_{12}H_{19}$ ), 145 (14,  $C_{11}H_{13}$ ). IR: 748, 770, 842, 878, 946, 970, 987, 1000, 1018, 1050, 1082, 1116, 1170, 1216, 1254, 1382, 1450, 1694, 1710, 2950,  $3550\text{ cm}^{-1}$ . ORD:  $[\Phi]$  (nm) +734° (400), +2993° (305), ±0° (270), +2993° (230).

*Anmerkungen*—Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. G. Misra, T. N. Ghoshoo, A. Singh und M. Ranjan (National Botanic Gardens, Lucknow) für das in einer speziellen Exkursion gesammelte Material von *Pyxine coccifera*. Den Herren Prof. Dr. W. Steglich (Organischchemisches Institut der Universität Bonn) und Dr. P. Franke (Methodisches Zentrum der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Buch) danke ich für die Aufnahme von Massenspektren.

#### LITERATUR

- Chandrasenan, K., Neelakantan, S. und Seshadri, T. R. (1965) *Bull. Natl. Inst. Sci. India* **28**, 92.
- Steglich, W. Privatmitteilung an den Autor.
- Hesse, O. (1904) *J. Prakt. Chem.* **73**, 449.
- Steglich, W., Höfle, G. und Huneck, S. Publikation in Vorbereitung.
- Yosioka, I., Yamauchi, H. und Kitagawa, I. (1972) *Chem. Pharm. Bull. (Japan)* **20**, 502.
- Yosioka, I., Matsuda, A. und Kitagawa, I. (1966) *Tetrahedron Letters* **6**, 613.