

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

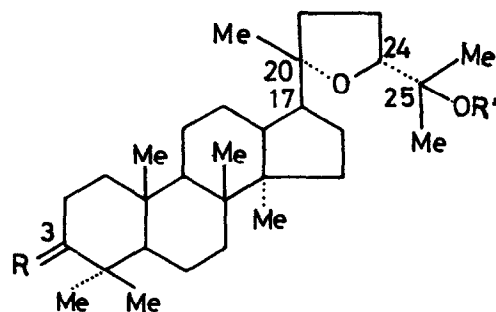
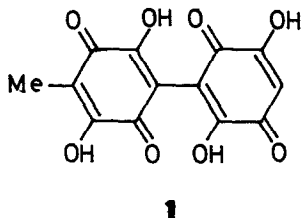
(Received 20 November 1975)

Key Word Index—*Pyxine coccifera*; Physciaceae; chiodectonic acid; naphthoquinone derivative; 3 β -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.

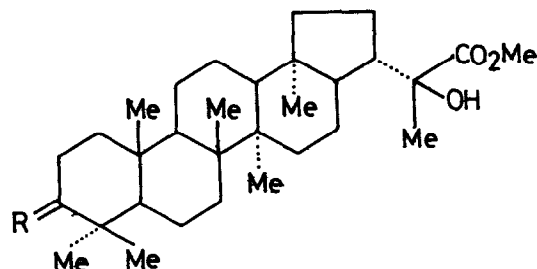
Abstract—The red pigment pyxiferin from *Pyxine coccifera* (Fée) Nyl. is identical with chiodectonic acid, a naphthoquinone derivative. The lichen further contains 3 β -hydroxy-25-acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-dammarane, 25-acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-3-oxo-dammarane, methyl pyxinate, atranorin, and chloroatranorin.

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, Chloratranorin und Pyxinsäuremethylester noch zwei neue Triterpene vom Dammaran-Typ: 25-Acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-3-oxo-dammaran (2) und 3 β -Hydroxy-25-acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-dammaran (3), das mit Jones'-Reagens zu 2



	R	R'
2	O	Ac
3		Ac
4		H
5	O	H
6	NOH	Ac
7		Ac



	R
8	
9	O

*Mitt. 111 "Flechteneinhaltsstoffe". 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 β ,25-Diacetoxy-12 β -hydroxy-20(S),24(R)-epoxy-dammaran (= Diacetylpyxinol) dargestellt wurde. Diacetylpyxinol kommt neben 3 β ,12 β ,25-Trihydroxy-20(S),24(R)-epoxy-dammaran (= Pyxinol), 3 β ,25-Diacetoxy-20(S),24(R)-epoxy-dammaran (= 12-Desoxydiacetylpyxinol), 12 β ,25-Dihydroxy-3 β -acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-dammaran (= 3-O-Acetylpyxinol), Pyxinsäure, Pyxinsäure-methylester und Acetylpyxinsäuremethylester in einer anderen *Pyxine*-Art, *P. endochrysin* Nyl. vor [5, 6]. 2 gibt beim Verseifen mit KOH-MeOH den Ketoalkohol 5 und mit NH₂OH-Py das Oxim 6. 3 läßt sich mit Ac₂O-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 CDCl₃ mit TMS als innerem Standard aufgenommen; die chemischen Verschiebungen sind in ppm der δ -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 Et₂O und 500 ml Me₂CO extrahiert. Der Et₂O-Extrakt wird vom ausgeschiedenen Produkt (A) abgesaugt, nacheinander mit 10-proz. NaHCO₃-Lsg. und 2-proz. NaOH geschüttelt und eingedampft, wobei ein zähes Öl (5,54 g) hinterbleibt, das in 25 ml C₆H₆ gelöst und mit 30 g Al₂O₃ (Akt. II, neutral) gemischt wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das Al₂O₃ auf eine Säule von 250 g Al₂O₃ (Akt. II, neutral) gegeben und wie folgt eluiert:

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

Fraktion 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 $[\alpha]_D^{25} + 97,3^\circ$ (c 1,32, CHCl₃). C₃₂H₅₂O₄ (500). MS: *m/e* 500,3859 (1%, M⁺, ber. 500,3865), 485 (49, C₃₁H₄₉O₄), 467 (3, C₃₁H₄₇O₃), 425 (27, C₂₉H₄₅O₂), 398 (40, C₂₇H₄₂O₂), 356 (25, C₂₅H₄₀O), 315 (10, C₂₂H₃₅O), 313 (17, C₂₂H₃₃O), 300 (21, C₂₁H₃₃O), 273 (10, C₁₉H₂₉O), 245 (100, C₁₇H₂₅O), 205 (90, C₁₄H₂₁O), 185 (100, C₁₀H₁₇O₃), 125 (62, C₈H₁₃O). IR: 998, 1028, 1112, 1122, 1218, 1250, 1372, 1460, 1696, 1710, 2950 cm⁻¹. NMR: 0,88, 0,93, 1,01, 1,06, 1,18, 1,24 (6 \times 3 H, 6 \times s); C-10 β , C-14 α , C-8 β , C-4 α , C-20-Me, 1,44 (6 H, bs); 2 \times 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 β -Hydroxy-25-acetoxy-20(S),24(R)-epoxy-dammaran (3) in Nadeln vom Schmp. 178–180° und $[\alpha]_D^{25} + 55,0^\circ$ (c 1,424, CHCl₃). C₃₂H₅₄O₄ (502). MS: *m/e* 502,4013 (1%, M⁺, ber. 502,4022), 487 (35, C₃₁H₅₁O₄), 442 (4, C₃₀H₅₀O₂), 398 (4, C₂₇H₄₂O₂), 383 (12, C₂₇H₄₃O),

358 (7, C₂₅H₄₂O), 251 (14, C₁₅H₂₃O₃), 248 (20, C₁₇H₂₈O), 247 (18, C₁₇H₂₇O), 245 (10, C₁₇H₂₅O), 207 (44, C₁₄H₂₃O), 185 (100, C₁₀H₁₇O₃). IR: 890, 930, 968, 1000, 1030, 1075, 1126, 1240, 1260, 1376, 1450, 1700, 2950, 3550 cm⁻¹. NMR: 0,85, 0,89, 0,93, 0,98, 1,08, 1,18 (6 \times 3 H, 6 \times s); C-10 β , C-14 α , C-8 β , C-4 α , C-20-Me, 1,25, 1,38 (2 \times 3 H, 2 \times s); 2 \times 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 CHCl₃-MeOH 0,08 g (0,08%) Pyxinsäuremethylester (8) in Nadelchen vom Schmp. 245–246° und $[\alpha]_D^{25} + 23,3^\circ$ (c 1,16, CHCl₃). C₃₁H₅₂O₄ (488). MS: *m/e* 488,3871 (92%, M⁺, ber. 488,3865), 470 (100, C₃₁H₅₀O₃), 455 (77, C₃₀H₄₇O₃), 437 (20, C₃₀H₄₅O₂), 429 (67, C₂₉H₄₉O₂), 411 (36, C₂₉H₄₇O), 385 (15, C₂₇H₄₅O), 367 (34, C₂₇H₄₃), 251 (92, C₁₅H₂₃O₃), 233 (28, C₁₅H₂₁O₂), 207 (59, C₁₄H₂₃O), 189 (87, C₁₄H₂₁), IR: 940, 966, 1000, 1072, 1120, 1170, 1216, 1250, 1384, 1450, 1710, 2940, 3500 cm⁻¹. NMR: 0,75 (6 H, s), 0,92 (6 H, s), 1,27 (6 H, s), 1,37 (3 H, s); 7 \times Me, 3,69 (3 H, s); CO₂Me. ORD: $[\Phi]$ (nm) +414 (400), +566 (300), +1815 (226), +1474 (220). Das im Et₂O-Extrakt der Flechte ausgeschiedene Produkt A wird mit 100 ml C₆H₆ ausgekocht, vom ungelösten Material (B) abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand 2 \times aus CHCl₃-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 Et₂O und C₆H₆ schwerlösliche Anteil B liefert nach Kristallisation aus Me₂CO und Me₂CO-H₂O 0,32 g Chiodectonsäure in dunkelroten rhombischen Blättchen vom Schmp. 294–296° (Zers.) und dem R_f-Wert 0,55 (Kieselgel H mit 0,5% Äthylendiamintetraessigsäure, HCO₂H-HCO₂Et-C₆H₆ = 1:5:5 [V/V/V]). C₁₅H₁₀O₉ (334). MS: *m/e* 334 (100%, M⁺), 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⁻¹. UV: λ_{\max} (log ϵ) 287 (4,33), 510 (4,01), 538 nm (4,00). Acetylierung mit Ac₂O-H₂SO₄ bei 20° liefert nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus CH₂Cl₂-MeOH Tetraacetylchiodectonsäure in gelben prismatischen Nadeln vom Schmp. 184–185°. C₂₃H₁₈O₁₃ (502). MS: *m/e* 502 (1%, M⁺), 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 (3H, s); OAc, 2,44 (6H, s); COMe, OAc, 2,49 (3H, s); OAc, 2,57 (3H, s); OAc, 3,95 (3H, s); OMe. IR: 704, 790, 882, 980, 1018, 1070, 1130, 1180, 1264, 1314, 1362, 1422, 1464, 1568, 1590, 1666, 1770 cm⁻¹. UV: λ_{\max} (log ϵ) 214 (4,33), 290 (4,55), 400 nm (3,72). Aus dem Me₂CO-Extrakt der Flechte werden nach Kristallisation aus Me₂CO weitere 2,4 g Chiodectonsäure vom Schmp. 294–296° (Zers.) gewonnen: Gesamtausbeute: 2,72 g (2,8%).

Oxydation von 3 β -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 Me₂CO gelöst und bei 20° mit Jones'-Reagens oxydiert. Nach üblicher Aufarbeitung wird das rohe Reaktionsprodukt in CHCl₃ über 5 g Al₂O₃ (Akt. II, neutral) filtriert und aus CHCl₃-MeOH umkristallisiert) sechseckige Blättchen vom Schmp. 190–191°, im Mischschmp. und IR-Spektrum mit natürlichem 2 identisch.

3 β ,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 CHCl₃-MeOH Nadelchen vom Schmp. 198–199° und $[\alpha]_D^{25} + 27,5^\circ$ (c 1,44, CHCl₃). Yosioka *et al.* [5] geben den Schmp. 197–198° und $[\alpha]_D^{25} + 30,4^\circ$ an. C₃₀H₅₂O₃ (460). MS: *m/e* 460,3920 (2%, M⁺, ber. 460,3916), 445 (30, C₁₉H₄₉O₃), 442 (12, C₃₀H₅₀O₂), 402 (25, C₂₇H₄₆O₂), 383 (38, C₂₇H₄₃O), 341 (12, C₂₅H₄₁), 315 (12, C₂₂H₃₅O), 247 (28, C₁₇H₂₇O), 207 (80, C₁₄H₂₃O), 191 (72, C₁₄H₂₃), 190 (95, C₁₄H₂₂), 189 (85, C₁₄H₂₁), 143 (100, C₈H₁₅O₂). IR: 874, 940, 990, 1020, 1044, 1070, 1112, 1132, 1224, 1306, 1380, 1460, 2950, 3460 cm⁻¹. 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, $C_{29}H_{45}O_3$), 398 (53, $C_{27}H_{42}O_2$), 370 (4, $C_{26}H_{42}O$), 357 (53, $C_{25}H_{41}O$), 339 (10, $C_{25}H_{39}$), 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 cm^{-1} . ORD: $[\Phi]$ (nm) +916° (400), +3847° (340), $\pm 0^\circ$ (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 $NH_2OH \cdot HCl$ in 1 ml Py in 24 Stdn. bei 20°; nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Aceton flache prismatische Nadeln vom Schmp. 238–239°.

3 β ,25-Diacetoxy-20(S),24(R)-epoxy-dammaran (7). Aus 0,1 g **3** und 0,5 ml Ac_2O in 0,5 ml Py in 24 Stdn. bei 20°; nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus $CHCl_3$ -MeOH perlmuttglänzende Blättchen vom Schmp. 189–191° und $[\alpha]_D^{25} +31,7^\circ$ (c 1,108, $CHCl_3$). Yosioka *et al.* [5] geben den Schmp. 190–193° und $[\alpha]_D +37,5^\circ$ 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, $C_{25}H_{40}$), 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 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 $CHCl_3$ -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, $C_{29}H_{47}O_2$), 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 cm^{-1} . ORD: $[\Phi]$ (nm) +734° (400), +2993° (305), $\pm 0^\circ$ (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 (Organisch-chemisches 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

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