

FLECHTENINHALTSSTOFFE—XXXI*

MASSENSPEKTROMETRIE UND IHRE ANWENDUNG AUF STRUKTURELLE UND STEREOCHEMISCHE PROBLEME—CXXIII† MASSENSPEKTROMETRIE VON DEPSIDEN, DEPSIDONEN, DEPSONEN, DIBENZOFURANEN UND DIPHENYLBUTADIENEN MIT POSITIVEN UND NEGATIVEN IONEN‡

S. HUNECK,

Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden, Tharandt

C. DJERASSI, D. BECHER und M. BARBER,

Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California

und

M. VON ARDENNE, K. STEINFELDER und R. TÜMLER

Forschungsinstitut M. von Ardenne, Dresden-Weisser Hirsch

(Received in Germany 26 September 1966, accepted for publication 10 October 1967)

Zusammenfassung— Es wird erstmalig über die vergleichende Massenspektrometrie von Depsiden, Depsidonen, Depsonen, Dibenzofuranen und Diphenylbutadienen mit positiven und negativen Ionen berichtet. Beide Methoden liefern, wenn auch von Fall zu Fall verschieden, Aussagen über die Molekülmasse. Wegen der oft unterschiedlichen Fragmentierung ergänzen sich beide Verfahren und erlauben Rückschlüsse, besonders bei Depsiden, auf die Struktur der Verbindungen.

Abstract—For the first time the comparative mass spectrometry with positive and negative ions of depsides, depsidones, depsones, dibenzofuranes and diphenylbutadienes are reported. Both methods in most cases give the mole mass and are supplementary because of the different fragmentation. Especially in depsides it is possible to make structural assignments to the S and A parts of the molecule

A. EINLEITUNG

OBWOHL von nahezu allen Naturstoffklassen aus den letzten Jahren massenspektrometrische Untersuchungen (vorzugsweise mit positiven Ionen) vorliegen,¹⁻³ fehlen diesbezügliche zusammenfassende Darstellungen von Messungen an aromatischen Flechteninhaltsstoffen. Da sich die Massenspektrometrie bei der Strukturaufklärung von Flechteninhaltsstoffen ausgezeichnet bewährt hat,⁴⁻⁸ berichten wir nachstehend über vergleichende Untersuchungen an Depsiden, Depsidonen, Depsonen, Dibenzofuranen und Diphenylbutadienen mit Ionisierung durch Elektronenstoß (positive Ionen) und Ionisierung durch Elektronenanlagerung (negative Ionen). Über die vergleichende Massenspektrometrie liegen bisher nur wenige Arbeiten vor; die umfangreichste stammt von Aplin *et al.*⁹ und behandelt einfache organische Verbindungen.

* XXX. Mitteilung: S. Huneck und G. Follmann, *Z. Naturforsch.* **21b**, 715 (1966).

† CXXII. Mitteilung: J. K. MacLeod, J. B. Thompson und C. Djerassi, *Tetrahedron*, im Druck.

‡ Auszugsweise von S. Huneck auf dem 4. IUPAC-Symposium über Naturstoffchemie am 1.7.1966 in Stockholm (Abstract Book, S. 118) und anlässlich eines Kolloquiums am Institut für Organische Chemie der Universität Uppsala am 4.7.1966 vorgetragen.

B. MOLEKÜL-MASSENSPEKTROMETRIE

Bei der Molekül-Massenspektrometrie^{10 13} werden im Gegensatz zu den herkömmlichen Methoden vorwiegend die Massenspektren negativer Ionen aufgenommen. Durch einfaches Umschalten können auch die unter gleichen Bedingungen gebildeten positiven Ionen registriert werden. Eine vergleichende Betrachtung der so gewonnenen Spektren ist zur Zeit in Arbeit. In der vorliegenden Veröffentlichung werden Elektronenstoss-Spektren mit Elektronenanlagerungsspektren verglichen.

Die Bildung der negativen Ionen erfolgt in einer besonders konstruierten Ionenquelle¹⁴ durch Anlagerung energiearmer negativer Ladungsträger an die Testdampfmoleküle. Als Ladungsträger kommen vorwiegend Elektronen in Frage, deren Häufigkeitsmaximum bei einer Energie von 3 bis 4 eV liegt. Diese Elektronen werden in einer Niederspannungsgasentladung mit Argon als Hilfsgas in der erforderlichen hohen Dichte erzeugt. Ionisierung durch Anlagerung von negativen Ionen ist ebenfalls möglich und wird besonders bei gesättigten Kohlenwasserstoffen angewendet, weil bei dieser Stoffgruppe die Elektronenanlagerungsquerschnitte so gering sind, dass keine auswertbaren Spektren resultieren.

Zur Untersuchung einer Substanz werden 0.1 bis 1 mg benötigt. Leicht flüchtige Stoffe werden ausserhalb, schwer flüchtige innerhalb der Ionenquelle verdampft. Bei hitzeempfindlichen Verbindungen muss die Verdampfer Temperatur möglichst niedrig gehalten werden, um thermische Fragmentierungsprozesse zu unterdrücken.¹⁵ Der Gesamtdruck in der Ionenquelle liegt bei 10^{-2} Torr, der Partialdruck der Substanz beträgt 10^{-4} bis 10^{-6} Torr. Mit Aussicht auf Erfolg können alle Substanzen untersucht werden, die sich ohne merkliche thermische Zersetzung so weit erwärmen lassen, dass sich dieser Partialdruck einstellt. Meist reichen hierzu bei festen Stoffen Temperaturen aus, die 50 bis 100° unter dem Schmelzpunkt liegen. Die Verdampfer Temperatur ist bis maximal 400° einstellbar.

Die im Anlagerungsraum der Ionenquelle gebildeten Ionen werden durch ein Spaltsystem in den Analysatorraum abgesaugt und mit 40 kV beschleunigt. Der Druck im Analysatorraum liegt bei etwa 10^{-5} Torr. Die Auftrennung des beschleunigten Ionenstrahls in die einzelnen Massen erfolgt beim Durchlaufen des parallelbegrenzten Magnetfeldes. Das so entstehende Linienspektrum kann auf dem Fluoreszenzschirm eines Ionenbildwandlers visuell beobachtet werden. Die Registrierung erfolgt auf einer ORWO-Schumann-Platte vom Format 6 mal 18 cm. Auf einer solchen Platte können bis zu 21 Spektren untereinander aufgenommen werden. Die Expositionszeiten (t_E) liegen zwischen 0.5 und 180 s.

Zusammen mit der Verdampfungszeit t_v , die von Beginn des Verdampfungsprozesses an gerechnet wird, stellen die T_v (Verdampfer Temperatur) und t_E -Werte für die jeweils untersuchten Substanzen charakteristische Aufnahmedaten dar und werden deshalb bei jedem Spektrum mit angegeben.

Für die weitere Auswertung werden die erhaltenen Spektren mittels Tintenschreiber fotometrisch registriert. Besondere Bedeutung kommt der genauen Massenzuordnung zu, weil die Massenskala nicht linear ist. Mit Hilfe einer Interpolationsformel kann diese Bestimmung durchgeführt werden, wenn die genauen Massenzahlen von drei Bezugslinien bekannt sind.

C. DARSTELLUNG DER SPEKTREN

Die Spektren werden wie in der Arbeit von Aplin *et al.*⁹ in der "Eiszapfen-Form"

dargestellt, d.h. die positiven Peaks im $+x +y$ -Quadranten und die negativen Peaks im $+x -y$ -Quadranten. Die ursprünglich logarithmischen Fragmentintensitäten bei den negativen Spektren (Der Kürze wegen werden die Spektren mit negativen Ionen als "negative Spektren" und die mit positiven Ionen als "positive Spektren" bezeichnet.) wurden in lineare Relativwerte umgerechnet. Auf den Beginn der Registrierung der negativen Spektren weist ein schräger Pfeil an der Nulllinie hin.

Das Fragmentierungsverhalten der untersuchten Verbindungen ist in Schemata zusammengefasst. Bruchstücke, die sowohl unter positiven wie unter negativen Bedingungen auftreten, tragen beide Ladungszeichen (\oplus). Von mehreren möglichen Schreibweisen für ein Fragment ist jeweils nur eine aufgeführt, wenn dies zum Verständnis des weiteren Abbaus ausreicht.

Metastabile Peaks sind in den einzelnen Schemata durch einen Stern über den Pfeil gekennzeichnet, der den gegebenen Übergang zeigt.

Das Zeichen $\times A$ in den Spektren bedeutet, dass die Peak-Höhe mit dem Faktor A multipliziert wurde.

D. AUFNAHME DER SPEKTREN

Alle negativen Spektren wurden mit dem Dresdner Molekülmassenspektrographen aufgenommen. Die positiven Spektren wurden bis auf Nr. 1 und Nr. 6 mit einem A.E.I.-MS-9 Massenspektrometer bei 70 eV unter direkter Einführung der Proben in die Ionenquelle bei Temperaturen zwischen 200 und 300° registriert. Spektrum Nr. 1 wurde an einem C.E.C. 21-103- und Spektrum Nr. 6 an einem Atlas CH-4-Gerät gemessen.

E. DISKUSSION DER SPEKTREN

a. Benzoessäurephenylester

Den Spektren des Benzoessäurephenylesters (1) (Abb. 1) kommt insofern besondere Bedeutung zu, als diese Verbindung der Grundkörper aller Depside ist. Das positive Spektrum von 1 steht im bemerkenswerten Gegensatz zum negativen: zwar liefern

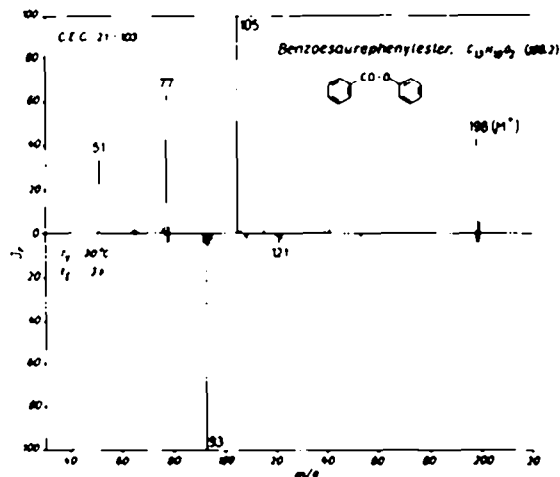
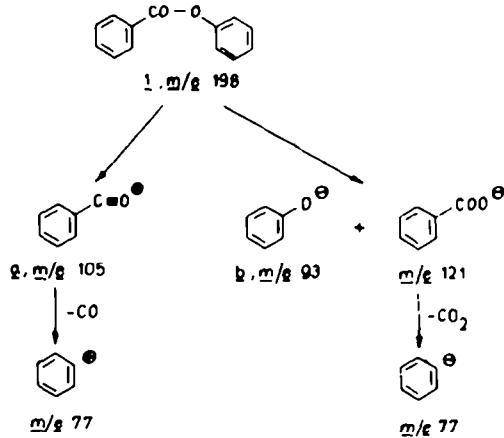


Abb. 1.

beide die Molmassenpeaks, wenn auch in unterschiedlicher Intensität, aber während der positive Hauptpeak bei m/e 105 liegt, entspricht der negative Hauptpeak der Masse m/e 93, sodass folgendes Fragmentierungsschema resultiert: Schema 1. Bei Elektronenabspaltung wird also ganz bevorzugt das Ion *a* und bei Elektronenanlagerung das Phenolation *b* gebildet.



SCHEMA 1

b. Orsellinsäure und Derivate

Zahlreiche Depside und Depsidone enthalten Orsellinsäure (2) oder O-methylierte Derivate davon als Bausteine; aus diesem Grunde wurden die Massenspektren von 2 (Abb. 2), Orsellinsäuremethylester (3) (Abb. 3), Everninsäure, Orsellinsäuredimethyläther und Orsellinsäuremethylesterdimethyläther aufgenommen. Die positiven und negativen Spektren von 2 und 3 entsprechen sich weitgehend; für 2 und 3 gilt folgendes Fragmentierungsschema: Schema 2. Der Abbau erfolgt in erster Linie

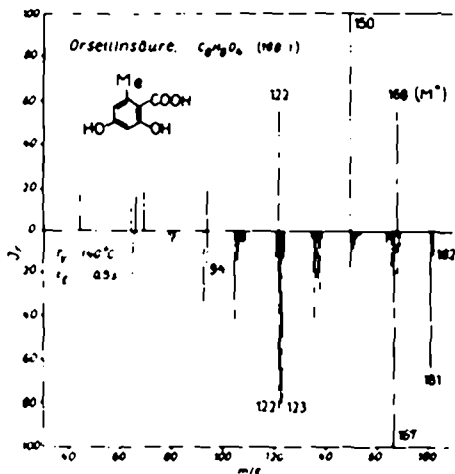


ABB. 2.

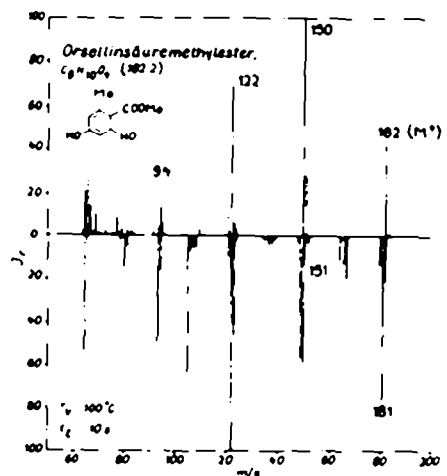
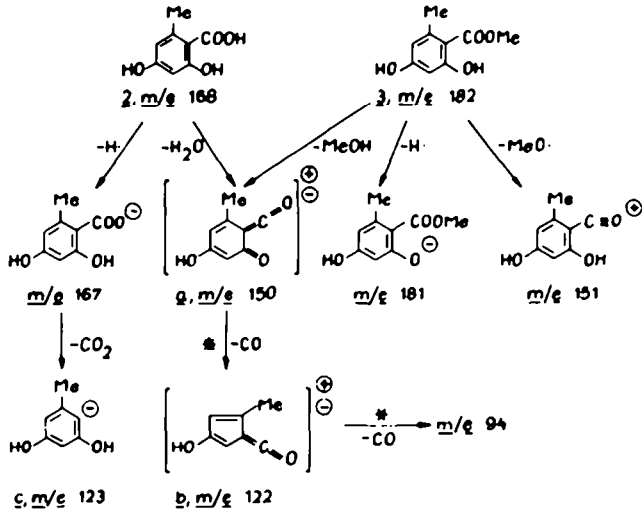


ABB. 3.



SCHEMA 2

durch Abspaltung von Wasser bzw. Methanol (*a*, *m/e* 150) vom MolekÜlion und nachfolgende Eliminierung von CO (*b*, *m/e* 122). In den negativen Spektren von 2 und 3 finden sich starke Spitzen bei M-1; das im Falle von 2 entstandene Carboxylatanion verliert CO₂ (*c*, *m/e* 123).

Bei der Everminsäure (4) bildet im positiven Spektrum (Abb. 4) das durch Decarboxylierung entstandene Orcinmonomethylätherion *a* (*m/e* 138) (Schema 3) den Hauptpeak, während im negativen Spektrum das Ion *b* (*m/e* 136) den intensivsten Peak zeigt. Durch Verlust der Methylgruppe entsteht im negativen Spektrum das Phenolation *c* (*m/e* 167).

Die positiven Spektren von Orsellinsäuredimethyläther (5) und Orsellinsäuremethylesterdimethyläther (6) sind einfach: Abb. 5 und 6. Verlust eines Hydroxy- bzw.

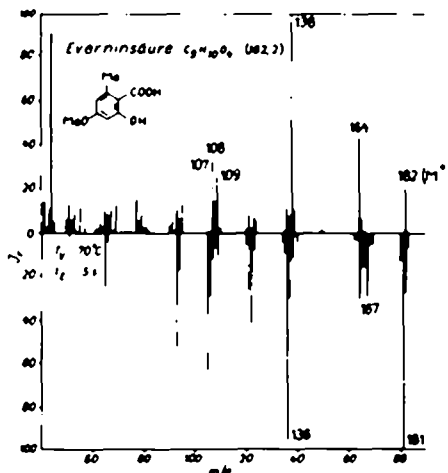
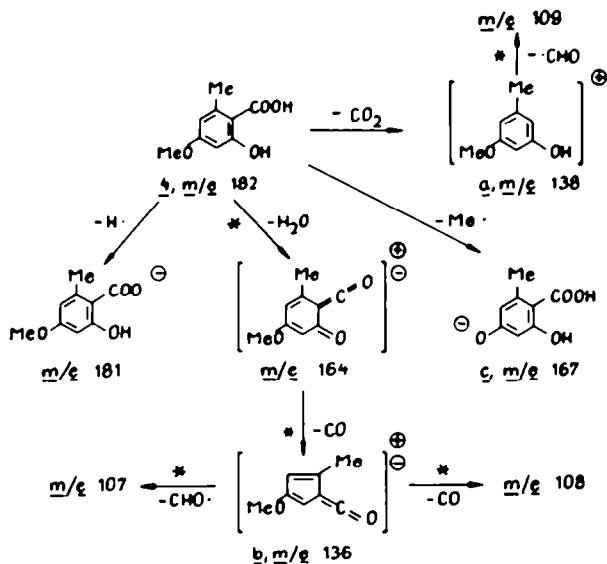


Abb. 4.



SCHEMA 3

Methoxyradikals führt zum Oxoniumion *a* (m/e 179); Abspaltung von Wasser bzw. Methanol zum Ion *b* (m/e 178). Das Fragment *b* tritt auch als Spitze in den negativen Spektren auf und zerfällt weiter unter Ausbildung des Phenolations *c* (m/e 163); Phenolat- und Carboxylationen leiten den Zerfall bei Elektronenanlagerung ein. Die Möglichkeiten zur Lokalisierung der negativen Ladung sind vielfältig, was auch die Anzahl der Fragmente im negativen Spektrum widerspiegelt. Das Schema 4 nennt mögliche Schreibweisen für die wesentlichsten Bruchstücke.

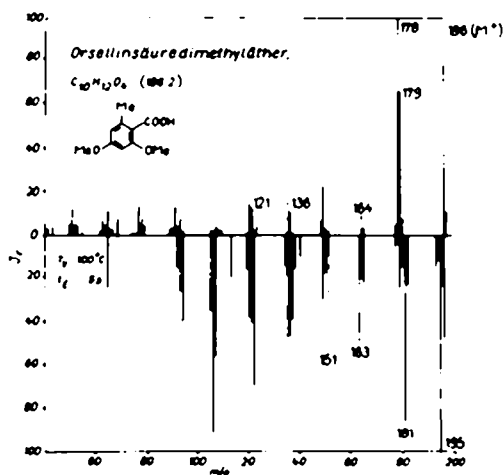


Abb 5

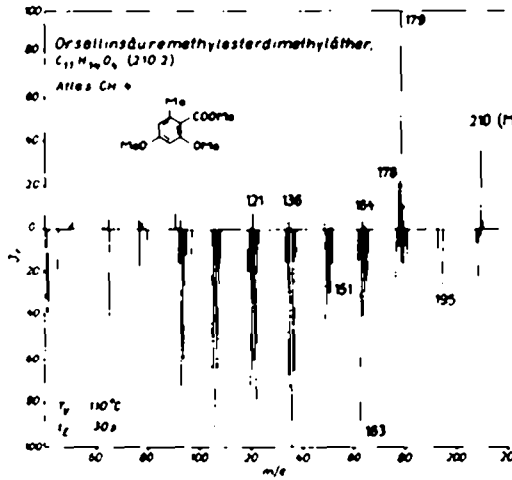
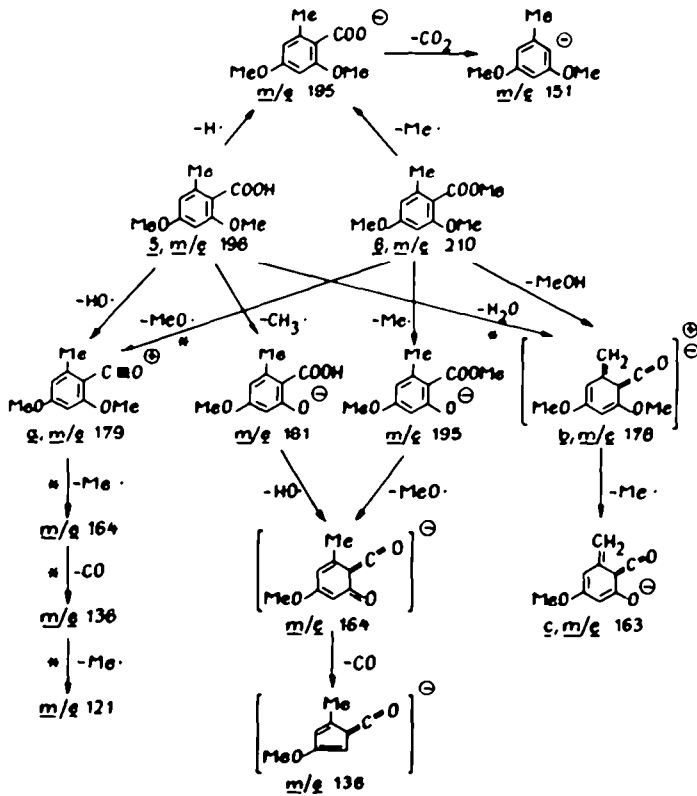


ABB. 6.



SCHEMA 4

C. Depside

1. Lecanorsäure-Typ. Lecanorsäure (7), ein unter den Flechten weitverbreitetes Depsid, zeigt im negativen Spektrum (Abb. 7) den Molmassenpeak und einen

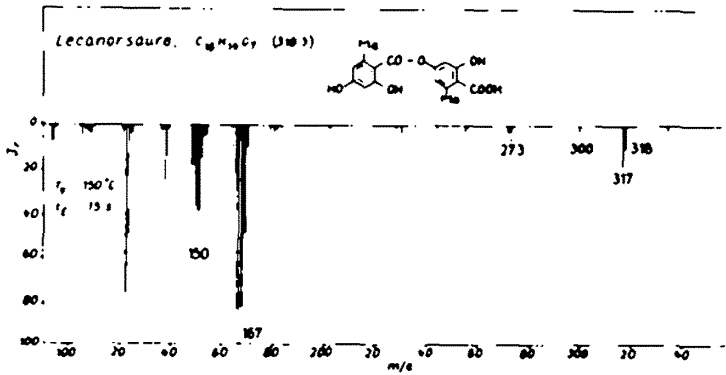
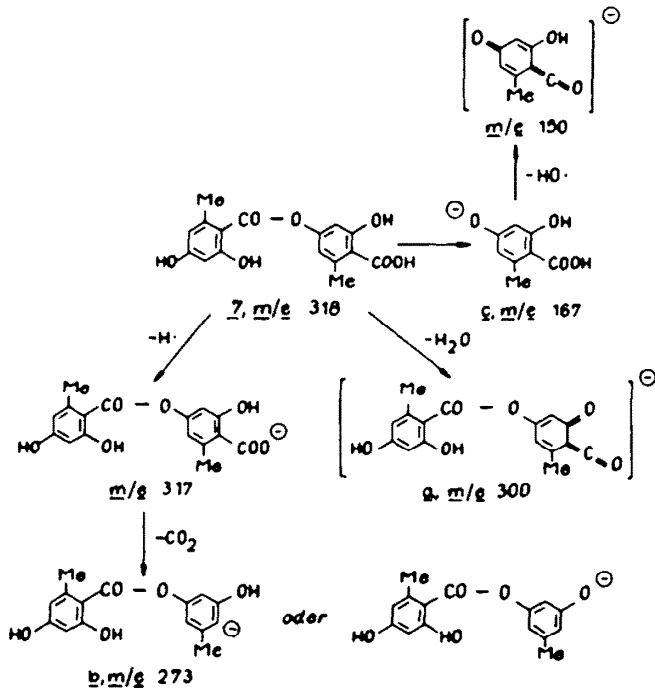


Abb 7

intensiveren M- H-Peak. Sehr schön sind die dem Säure (S)- bzw. Phenol(A)-Teil zuzuordnenden Peaks bei m/e 150 bzw. 151 und m/e 167 zu sehen, wobei das Phenolation den Hauptpeak c (m/e 167) liefert. Die Masse 300 gehört zum Ion a und die Masse 273 zum decarboxylierten Ion b (Schema 5). Der weitere Abbau entspricht dem Fragmentierungsschema der Orsellinsäure (Schema 2).



SCHEMA 5

Evernsäuremethylester (8), der durch kurze Methylierung sowohl von Evernsäure als auch von Lecanorsäure mit Diazomethan erhalten wird, gibt in beiden Spektren die Molekülmassenpeaks. Während im Falle des positiven Spektrums (Abb. 8) das Säure-Fragmentation *a* (*m/e* 165) den intensivsten Peak liefert, wird bei Elektronen-anlagerung das Phenolation *b* (*m/e* 181) bevorzugt gebildet: Schema 6. Spaltung der Esterbrücke unter gleichzeitiger Übertragung des phenolischen Protons vom Säure-auf den Phenolat-Teil liefert die Fragmente *c* (*m/e* 182) und *d* (*m/e* 164), die in beiden Spektren Aussagen über die für die Ladungsstabilisierung weniger günstige Molekülhälfte ermöglichen.

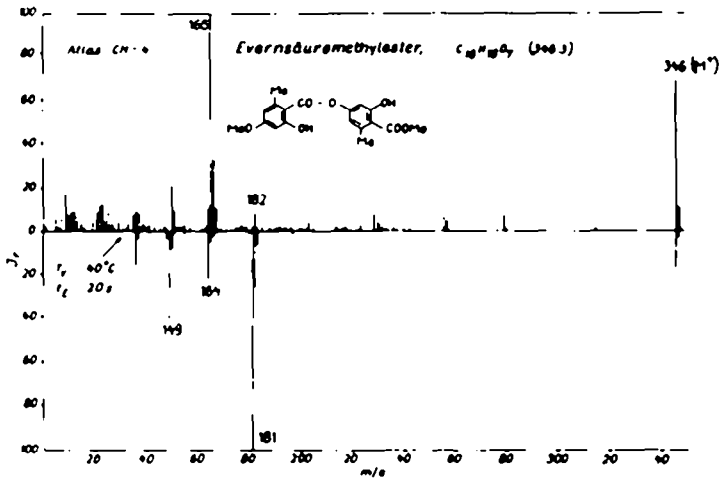
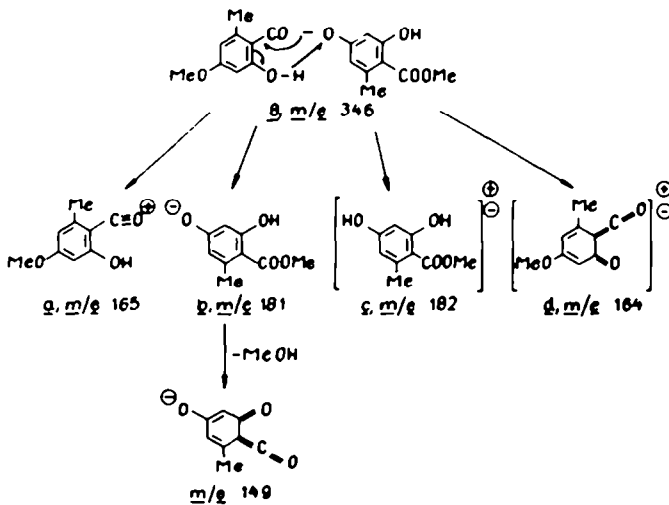
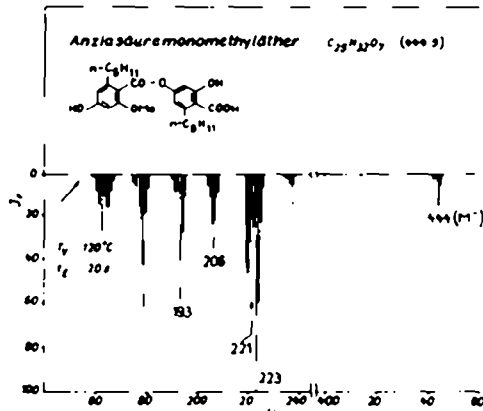


Abb. 8

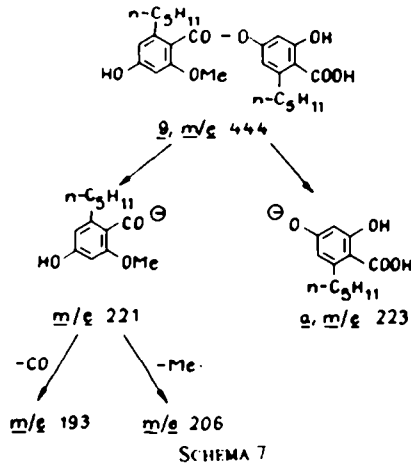


SCHEMA 6



ABR. 9.

Beim Anziasäuremonomethyläther (9) liefert nur das negative Spektrum (Abb. 9) die Molmasse. Der Hauptpeak bei m/e 223 entspricht wiederum dem Phenolation *a*. Im übrigen verläuft die Fragmentierung nach Schema 7.



Cryptochlorophaesäure (10), ein erst kürzlich in seiner Struktur aufgeklärtes Depsid aus *Cladonia cryptochlorophaea* Asahina¹⁶ und *Parmelia cryptochlorophaea* Hale¹⁷ decarboxyliert offenbar sehr leicht, sodass im negativen Spektrum (Abb. 10) nur das der Decarboxycryptochlorophaesäure entsprechende Ion mit m/e 416 auftritt. Interessanterweise ist hier im Gegensatz zu den bisher besprochenen Depsiden der dem Phenolation *a* zukommende Peak bei m/e 239 (Schema 8) von viel geringerer Intensität als der vom S-Teil abgeleitete Peak *b* bei m/e 220. Das Ion der Masse 195 entsteht durch Decarboxylierung des Ions *a*. Wie zu erwarten, ist im positiven Spektrum das dem S-Teil entsprechende Ion *a* am intensivsten.

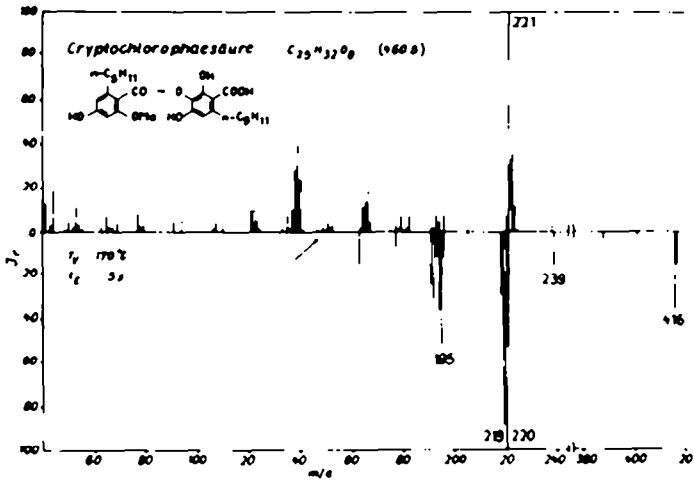
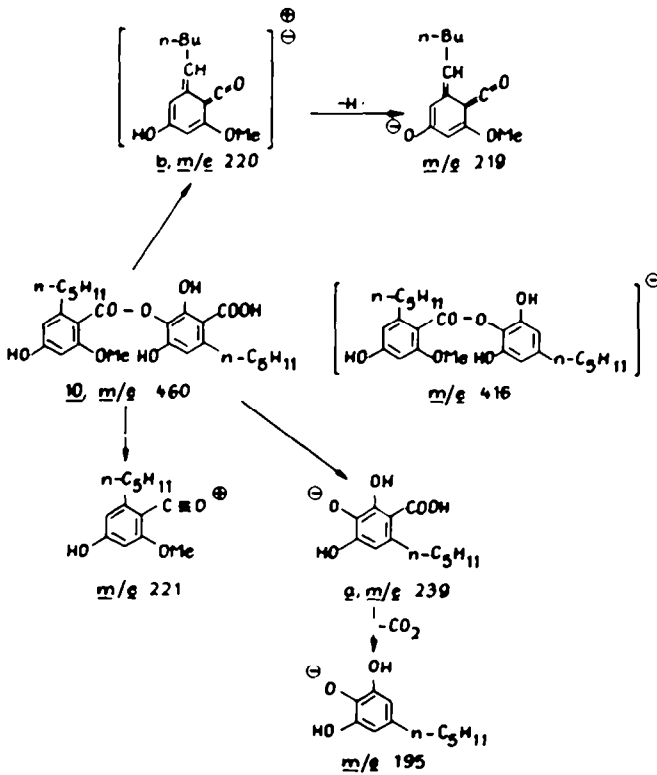


Abb 10.



SCHEMA 8

Bei der Strukturaufklärung der Planasäure (11),⁶eines neuen Depsides aus *Lecidea plana* (Lahm ex Koerb.) Nyl. und *Lecidea lithophila* (Ach.) Ach.¹⁸ wurde in erster Linie die Massenspektrometrie herangezogen. Im negativen Spektrum (Abb. 11) erkennt man bei m/e 471 den dem Planasäureanion entsprechenden Peak; die Peaks bei m/e 237 und wahrscheinlich auch 235 sind dem A-bzw. S-Teil (Schema 9) zuzuordnen. Wiederum ist hier der A-Peak am intensivsten. m/e 193 entsteht aus dem A-Teil durch Decarboxylierung.

Beim Planasäuremthylester (12) liefern beide Spektren (Abb. 12) die Molmasse. Erwartungsgemäß ist im positiven Spektrum der S-Ionen-Peak (m/e 235) ausserordentlich intensiv, während im negativen Spektrum die Peaks beider Bruchstücke auftreten, jedoch mit dem A-Teil als Hauptpeak (m/e 251): Schema 10.

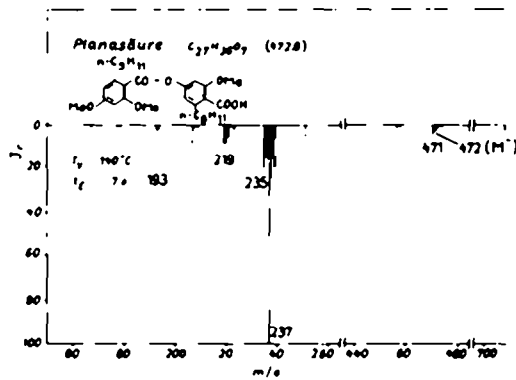
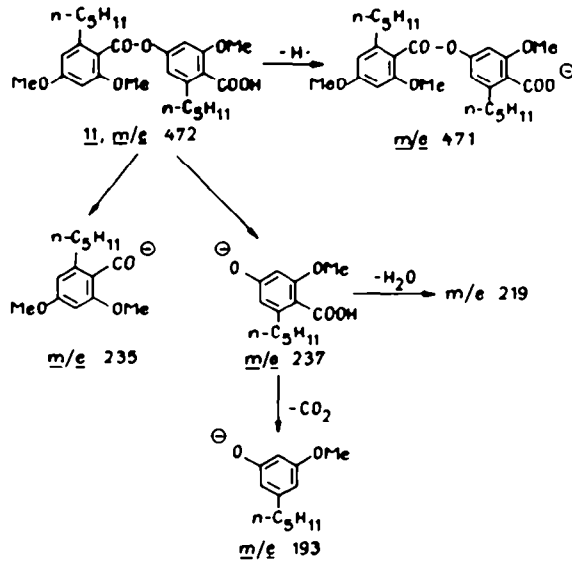


ABB. 11.



SCHEMA 9

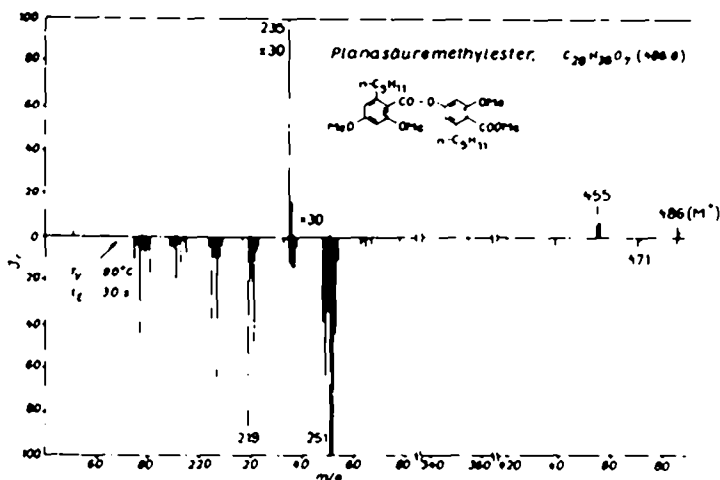
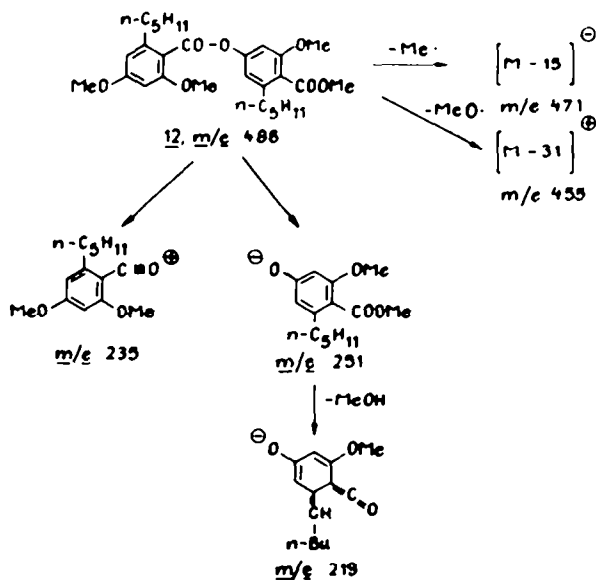


Abb. 12

Ein weiteres Beispiel für den hohen Wert von Massenspektren bei der Struktur-
 aufklärung von Depsiden bildet das Tumidulin (13), über dessen Konstitution
 kürzlich berichtet wurde^{7, 19} und das aus verschiedenen südamerikanischen
Ramalina-Arten isoliert wurde.^{5, 20} 13 enthält zwei Atome Chlor im S-Teil: dementspre-
 chend stehen die Molmassenpeaks im positiven Spektrum bei m/e 400, 402 und
 404 im Intensitätsverhältnis 9:6:1 (Abb. 13). Als höchste Werte treten im negativen
 Spektrum die Massen m/e 367, 365 und 363 auf, die durch Abspaltung eines Chlor-
 atoms aus dem Tumidulin entstehen. Die Chlorabspaltung bei der Elektronen-



SCHEMA 10

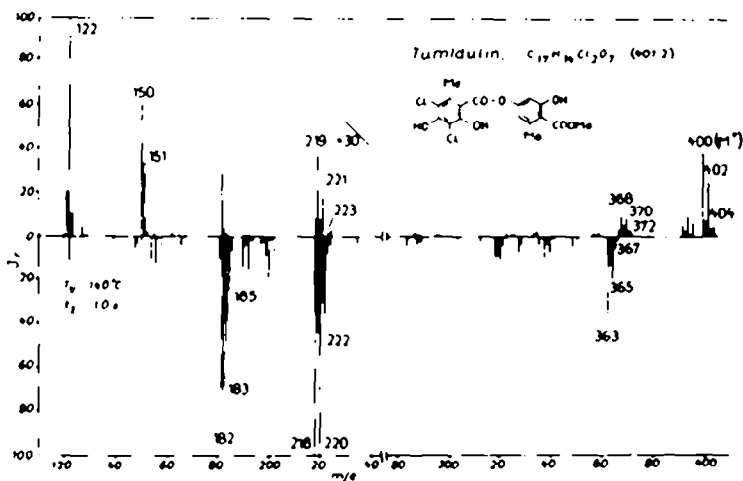
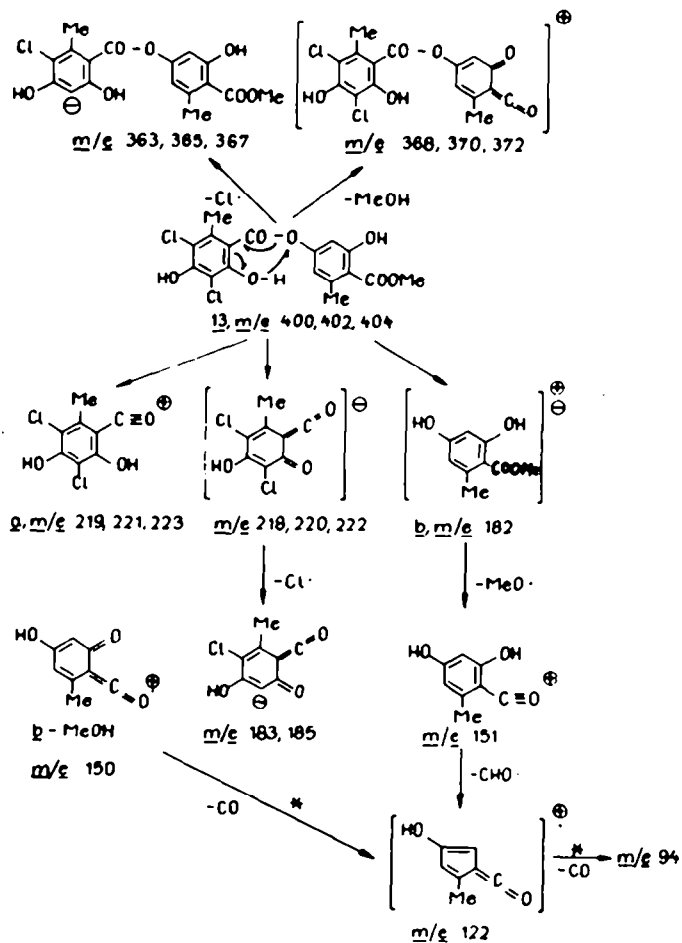


ABB 13.



SCHEMA 11

anlagerung wird begünstigt durch die hohe Bildungstendenz der Halogenanionen. In beiden Spektren sind die sich vom S-Teil ableitenden Spitzen am intensivsten. In dem übersichtlicheren positiven Spektrum stehen die Intensitäten der Linien des Ions *a* bei *m/e* 219, 221 und 223 wiederum im Verhältnis 9:6:1, ein Beweis dafür, dass beide Chloratome im S-Teil lokalisiert sind. Im Zuge einer Wasserstoffübertragung vom S- auf den A-Teil durch einen sechsgliedrigen Übergangszustand wird aus dem A-Teil unter Spaltung der Esterbrücke positiv oder negativ geladene Orsellinsäure (*b*, *m/e* 182) gebildet, die dann weiter nach Schema 2 zerfällt.

Um die phenolischen Flechteninhaltsstoffe leichter verdampfbar zu machen, können sie entweder methyliert oder acetyliert werden. Allerdings verläuft die Methylierung, insbesondere von Hydroxylgruppen, die zu einer -COOR-Gruppe ortho-ständig sind, in manchen Fällen langsam und unvollständig, sodass Gemische von Methylierungsprodukten entstehen, die sich oft schwer trennen lassen und die Deutung der Massenspektren komplizieren. Dagegen gelingt die Acetylierung mit Acetanhydrid/konzentrierter Schwefelsäure schnell und führt zu einheitlichen Produkten. Das aus diesem Grunde massenspektrometrisch untersuchte Triacetyl-tumidulin (14) zeigt in beiden Spektren (Abb. 14) die Molekülmassenpeaks bei *m/e* 526 und 528. Die weitere Fragmentierung unter positiven Bedingungen ist durch wiederholte Abspaltung von Acetylgruppen als CH_3CO bzw. als Keten gekennzeichnet: Schema 12.

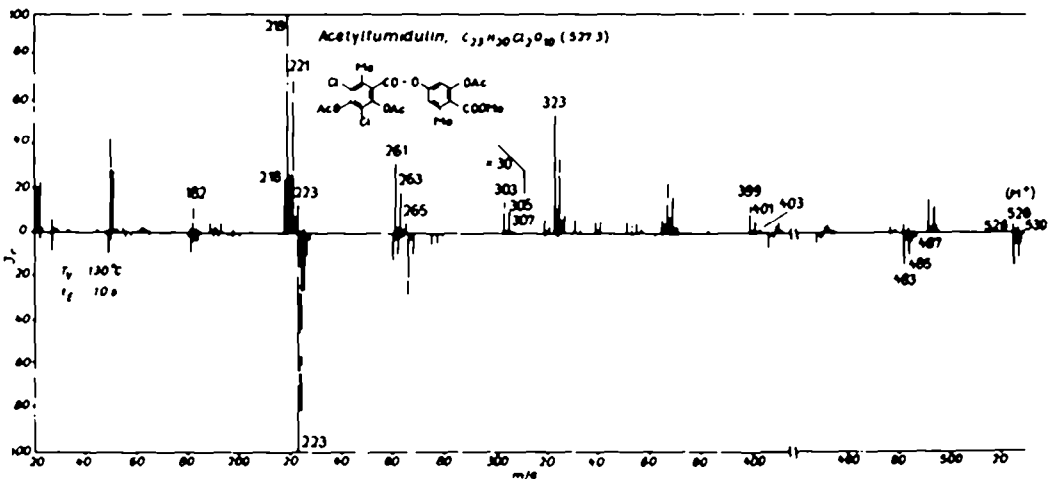
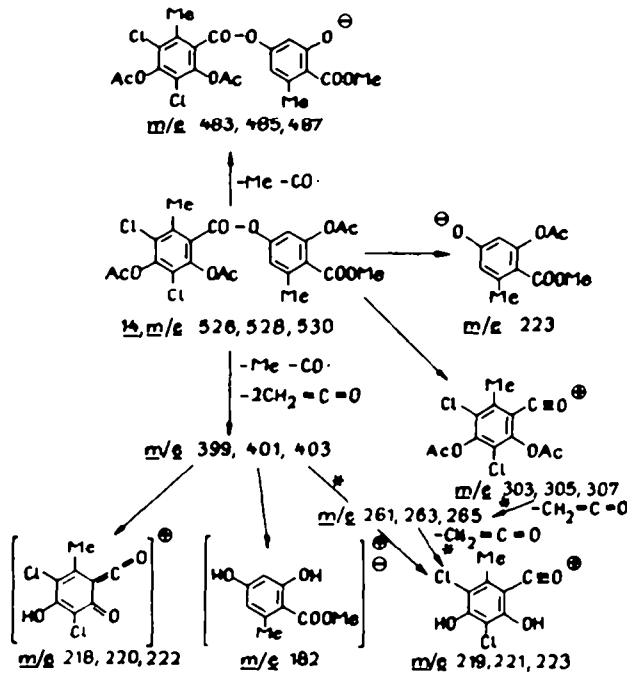


ABB. 14.

2. *Olivetorsäure*-Typ. Von diesem Depsid-Typ, der durch eine aliphatische Seitenkette mit einer zum Aromaten β -ständigen Ketogruppe im S-Teil gekennzeichnet ist, wurden Olivetorsäure, Olivetorsäuremethylester, Confluentinsäure und Confluentinsäuremethylester untersucht.

Bei Olivetorsäure (15) wird unter den Bedingungen der Elektronenanlagerung der Molekülmassenpeak bei *m/e* 472 und der M-H-Peak beobachtet, während das positive Spektrum innerhalb des Temperaturbereiches von 100 bis 300° nur Fragmente zeigt, z.B. bei einer Verdampfungstemperatur von 120° (Abb. 15, Schema 13).



SCHEMA 12

Auch beim Olivetorsäuremethylester (16) gibt nur das negative Spektrum (Abb. 16) die Molmasse bei *m/e* 486. Der Abbau des Molekülions verläuft übersichtlicher unter positiven Bedingungen. Bemerkenswert ist, dass das Oxoniumion, das man durch Auflösung der Esterbrücke für den Säureteil erwartet, in beiden Spektren nicht in nennenswertem Masse zur Gesamtionisation beiträgt. Das folgende Spektrum

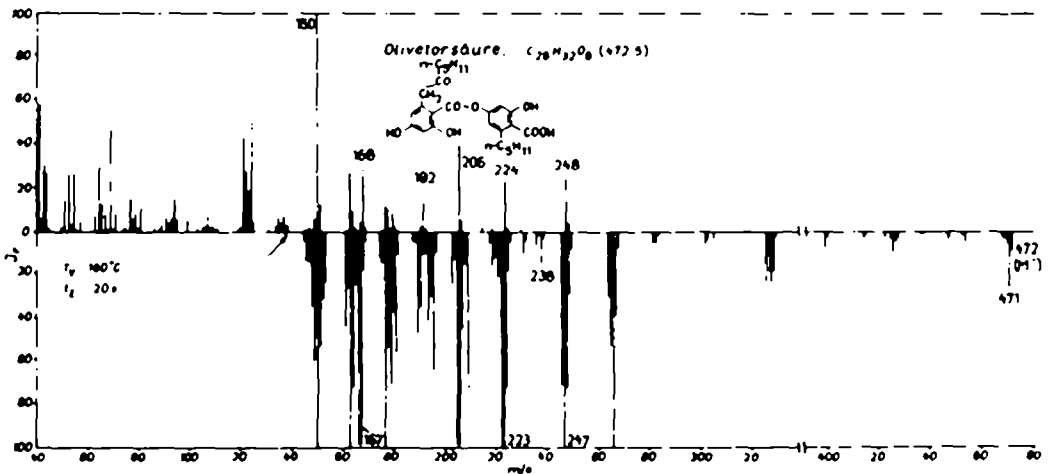


Abb. 15.

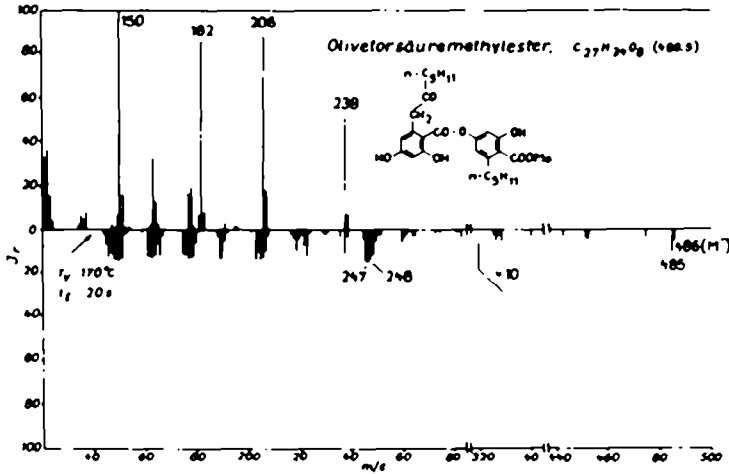
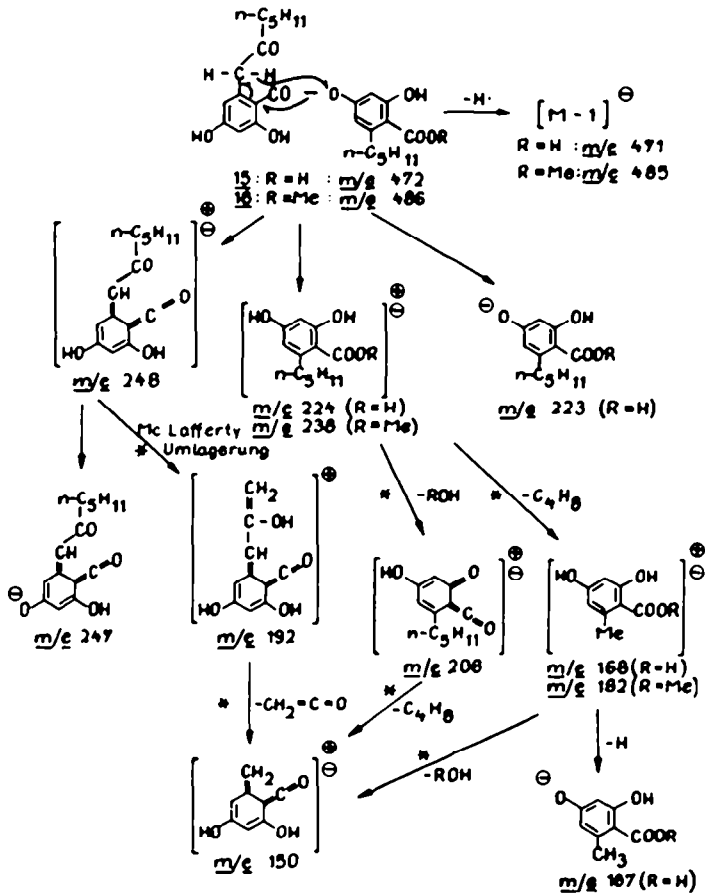


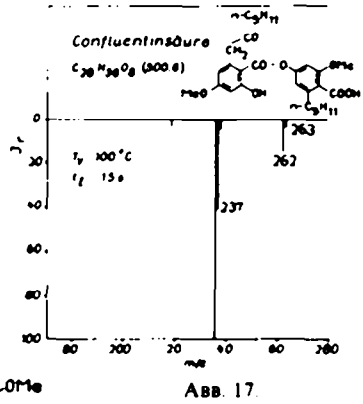
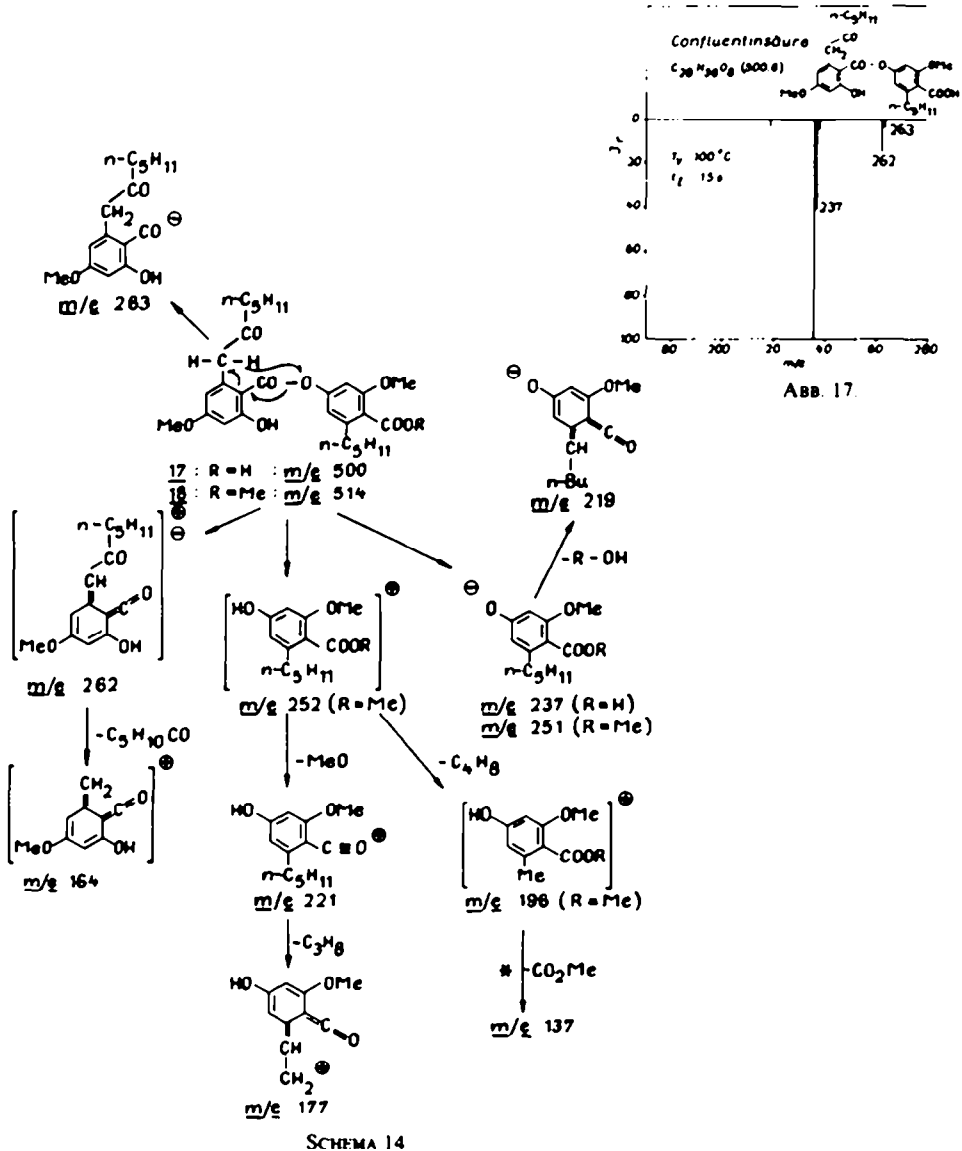
Abb. 16.



SCHEMA 13

des Confluentinsäuremethylesters wiederholt diese Beobachtung. Die Spaltung der Esterbrücke verläuft im Wesentlichen unter Wasserstoffübertragung vom S- auf den A-Teil, wofür vermutlich die starke Aktivierung des Methylenprotons der Seitenkette des S-Teils durch die benachbarte Carbonylgruppe verantwortlich ist. Bemerkenswerterweise haftet die positive Ladung im Zuge dieser Umlagerung hauptsächlich am A-Teil des Moleküls, was besonders im positiven Spektrum von 16 zum Ausdruck kommt. Das Schema 13 fasst das Fragmentierungsverhalten von 15 und 16 zusammen.

Confluentinsäure (17) zeigt weder im positiven noch im negativen Spektrum (Abb. 17) den Molmassenpeak. Die beiden Linien bei m/e 262 und m/e 237 entsprechen dem S-bzw. A-Teil: Schema 14.



SCHEMA 14

Beim Confluentinsäuremethylester (18) gibt nur das negative Spektrum (Abp. 18) den Molmassenpeak (m/e 514). Während jedoch bei 17 unter negativen Bedingungen der intensivere Peak dem A-Teil zugehört, sind bei 18 die Verhältnisse gerade umgekehrt, d.h. der S-Teil mit m/e 263 liefert den intensivsten Peak. Die Zuordnung der Linien des positiven Spektrums erfolgt analog zum Olivetorsäuremethylester (16) nach Schema 14.

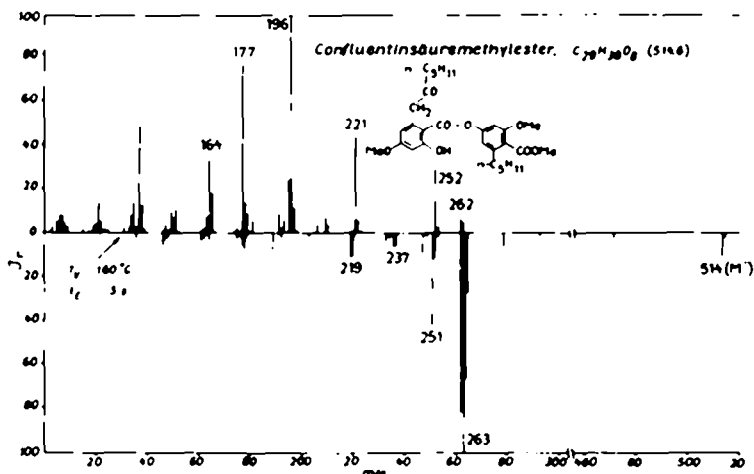


ABB. 18

Offenbar spiegelt sich die hohe Empfindlichkeit der Depsid-Bindung — Vertretern des Olivetorsäure-Typs auch in der starken Tendenz zur Fragmentierung bei der Massenspektrometrie wider.

3. *Sekikasäure-Typ*. Als einzige Vertreter dieser Gruppe wurden Sekikasäure (19) und ihr Methylester untersucht.

Nur das negative Spektrum von 19 (Abb. 19) zeigt den Molmassenpeak bei m/e 418; der Hauptpeak bei m/e 225 entspricht dem Phenolation *a*: Schema 15.

Beide Spektren des Sekikasäuremethylesters (20) (Abb. 20) sind einander sehr ähnlich und liefern klare Aussagen über beide Molekülhälften. Im positiven Spektrum ist die direkte Spaltung der Esterbrücke (*b*, m/e 193) wieder gegenüber der Auflösung der Bindung unter Wasserstoffübertragung bevorzugt; im zweiten Fall haftet die positive Ladung am A-Teil (*c*, m/e 240), durch dessen weiteren Zerfall unter Elektronenbeschuss die übrigen wesentlichen Bruchstücke des Spektrums entstehen. Im negativen Spektrum dominiert dagegen erwartungsgemäss das Phenolation *a* (m/e 239). Interessant ist die Bildung des Carboxylatansions *d* (m/e 209), das CO_2 abspaltet: *e* (m/e 165): Schema 15.

4. *Gyrophorsäure-Typ*. Von den Tridepsiden wurden in dieser Arbeit Gyrophorsäure und Gyrophorsäuremethylestertetramethyläther untersucht. Über die Strukturaufklärung des Peltigerins mittels Molekülmassenspektrometrie wurde bereits an anderer Stelle⁴ berichtet.

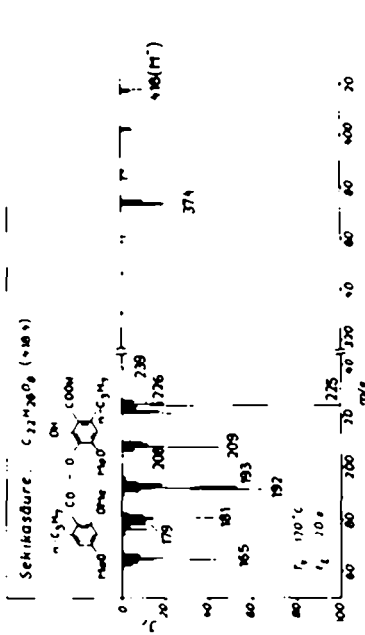


Abb. 19.

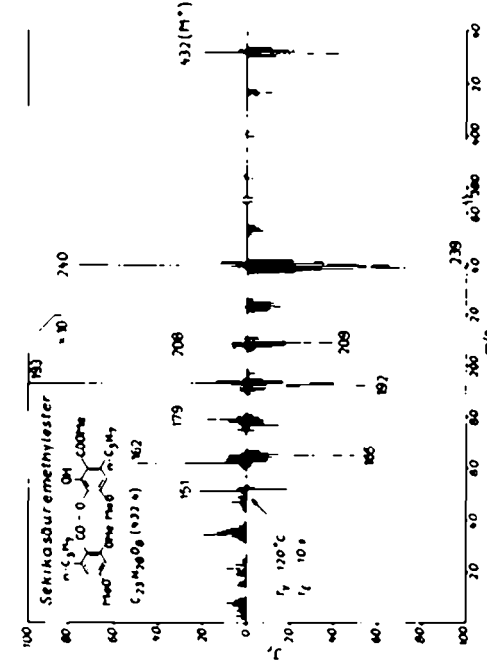
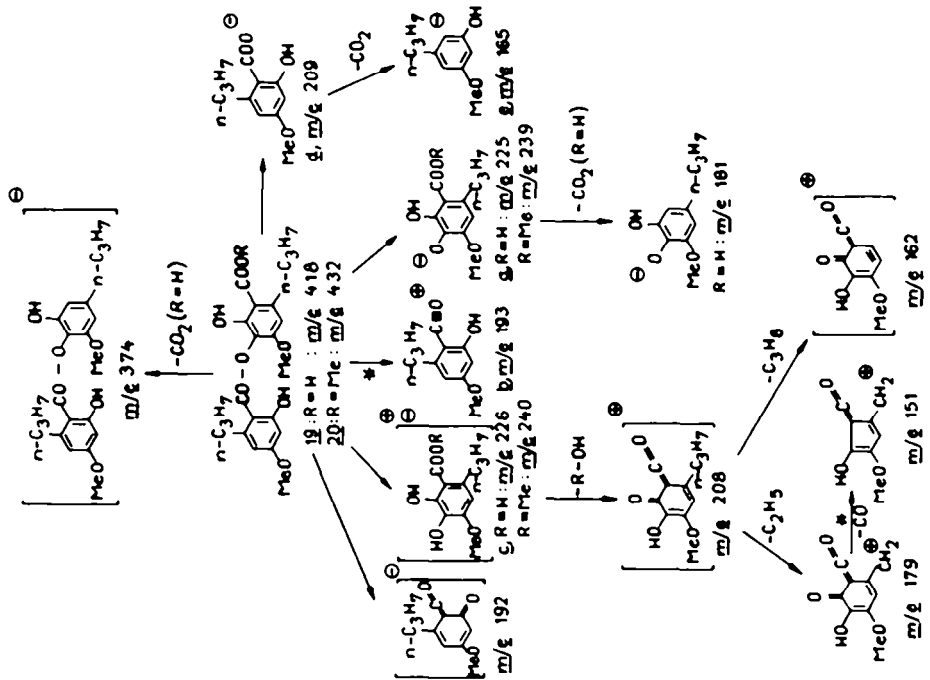
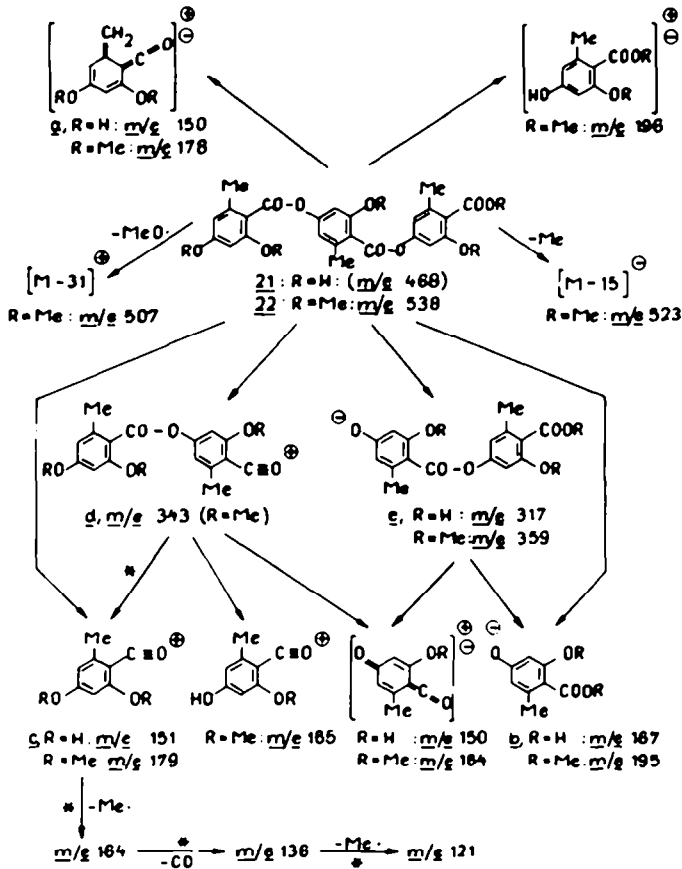


Abb. 20.



SCHEMA 15

Das positive Spektrum der Gyrophorsäure (21) wurde bei 220, 275 und 325^o aufgenommen, wobei sich die Peakintensitäten mit der Temperatur ändern; so ist der Peak bei *m/e* 151 (*c*, R = H) bei 220^o klein und wächst mit steigender Temperatur ausserordentlich stark an. Da die Molekülmasse in keinem Falle beobachtet wurde, wird das Spektrum nicht wiedergegeben. Der Peak *a* (R = H) (*m/e* 150) im negativen Spektrum von 21 zeigt ein ähnliches Verhalten bei Erhöhung der Verdampfer-temperatur: während bei *T_v* = 250^o die dem Phenolation *b* entsprechende Masse 167 den Hauptpeak darstellt, geht die Intensität dieses Ions bei *T_v* = 310^o zugunsten der Intensität des Ions *a* stark zurück. Die einzelnen Linien entsprechen den im Schema 16 aufgeführten Fragmenten.



SCHEMA 16

Gyrophorsäuremthylestertetramethyläther (22) zeigt im positiven Spektrum (Abb. 22) den Molmassenpeak bei *m/e* 538, während im negativen Spektrum als höchste Masse *M* - Me (*m/e* 523) auftritt. Hauptpeak im positiven Spektrum ist das Dimethylätherorsellyl-Ion *c* (R = Me) (*m/e* 179), im negativen das Ion *b* (R = Me) (*m/e* 195). Weitere Peaks sind dem Schema 16 zu entnehmen.

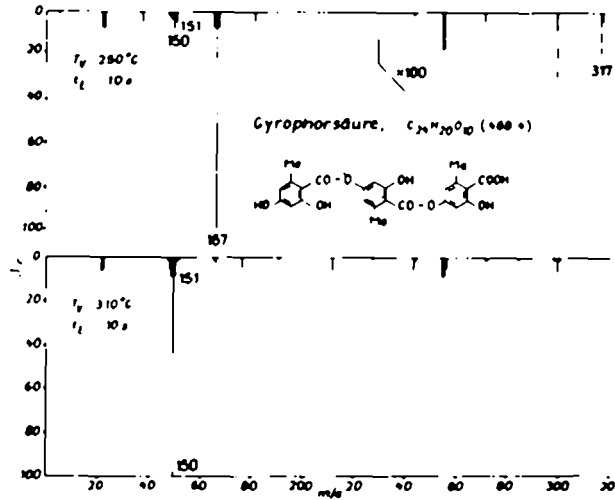


ABB. 21

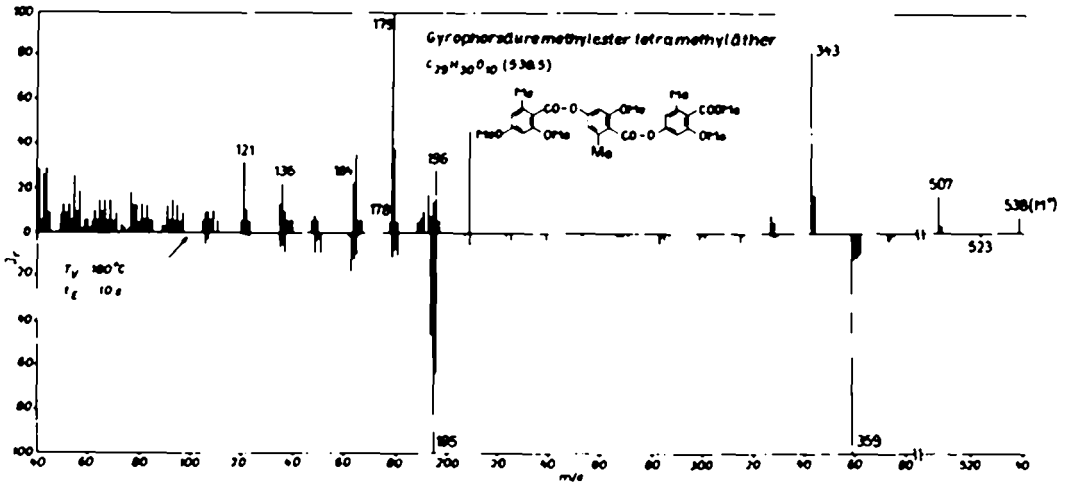


ABB. 22

Wertvoll für die Strukturermittlung ist, dass sich sowohl in den positiven wie in den negativen Spektren neben der Molekülmasse Depsidfragmente (*d* und *e* in Schema 16) finden, die über die Verknüpfung der Bruchstücke im Molekülverband Aufschluss geben.

5. *Barbatinsäure-Typ.* Von den Vertretern der Barbatinsäure-Gruppe wurden Atranorin (23), Chloratranorin und Squamatsäure untersucht, von denen besonders 23 in zahlreichen Flechten vorkommt.

Sowohl das positive als auch das negative Spektrum (Abb. 23) von 23 geben den Molmassenpeak bei m/e 374. Bemerkenswert ist, dass die Spaltung der Esterbrücke

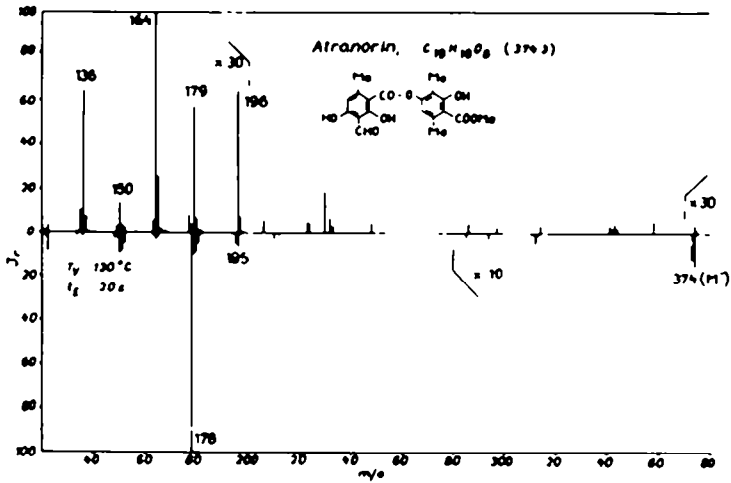
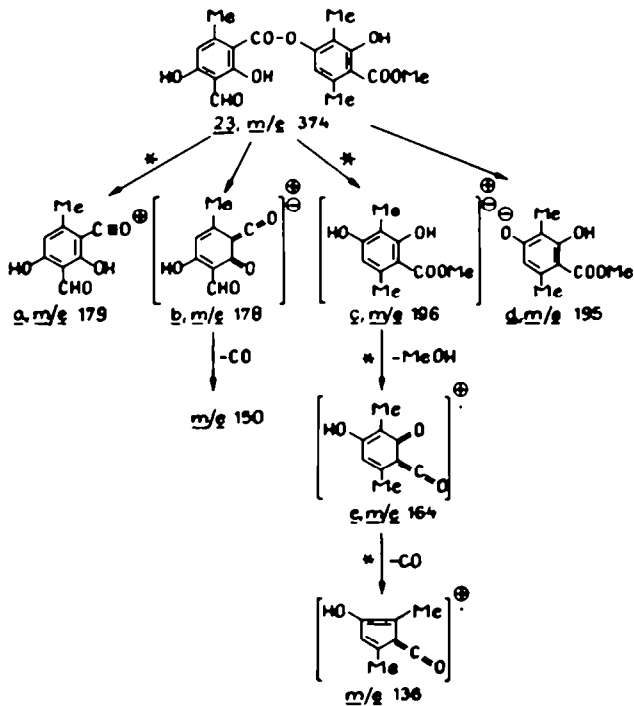


ABB. 23.

unter Wasserstoffübertragung hier sowohl unter positiven wie unter negativen Bedingungen gegenüber der einfachen Auflösung der Bindung abläuft; das Oxoniumion *a* (*m/e* 179) und das Phenolation *d* (*m/e* 195) in Schema 17 geben jeweils nur schwache Spitzen. Dagegen findet man im negativen Spektrum das Ion *b* (*m/e* 178)



SCHEMA 17

als einziges wesentliches Bruchstück. Seine Aussage über den S-Teil des Moleküls ergänzt das positive Spektrum durch die Fragmente *c* (*m/e* 196) und *e* (*m/e* 164), die sich aus dem A-Teil herleiten lassen.

Chloratranorin (**24**) zeigt im positiven Spektrum (Abb. 24) die Molmasse (*m/e* 408), im negativen einen Peak bei *m/e* 407. Die Spektren bestätigen die für Atranorin aufgefundenen Richtlinien: Schema 18.

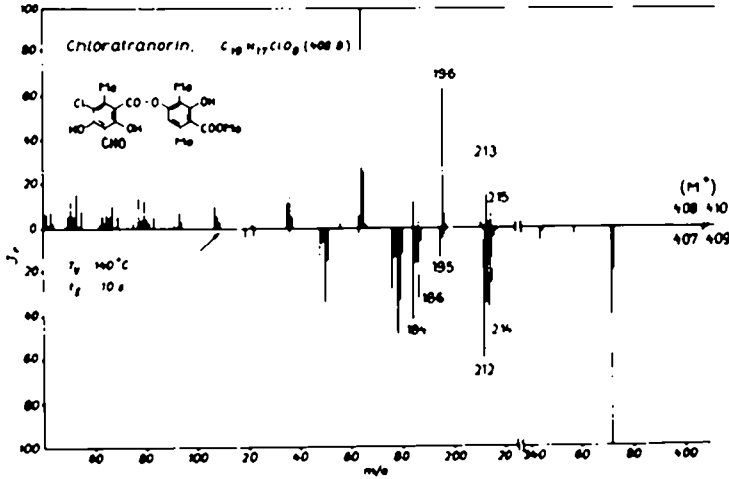
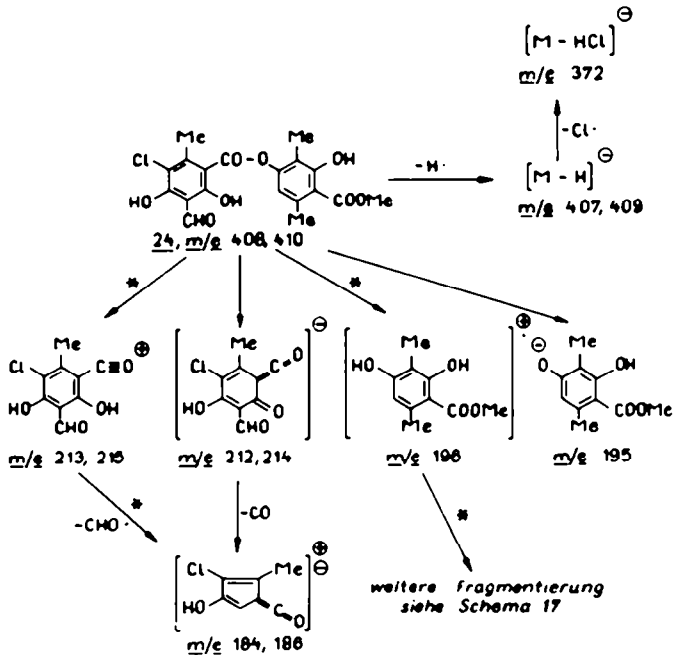


ABB. 24.



SCHEMA 18

Das negative Spektrum der Squamatsäure (25) (Abb. 25) zeigt das Säureion bei m/e 389, während im positiven nur Fragmente auftreten: Schema 19. In beiden Spektren des Squamatsäuredimethylesterdimethyläthers (26) (Abb. 26) wird der Molmassenpeak bei m/e 446 registriert. Bis auf den Peak bei m/e 211 im negativen Spektrum von 25, für den keine Erklärung gegeben werden kann, entsprechen die restlichen Linien der üblichen Fragmentierung (Schema 19).

6. *Barbatolsäure-Typ*. Der einzige bisher bekannte Vertreter dieses Depsid-Typs ist die Barbatolsäure (27) selbst, die bisher zweifelsfrei nur aus *Alectoria implexa* (HOFFM.) NYL. f. *fuscidula* ARN.²¹ und *Himantormia lugubris* (HUE) LAMB²² bekannt ist. Das negative Spektrum von 27 (Abb. 27) zeigt keine Linien im Molmassenbereich, dagegen Peaks, die den Fragmenten laut Schema 20 zugeordnet werden können.

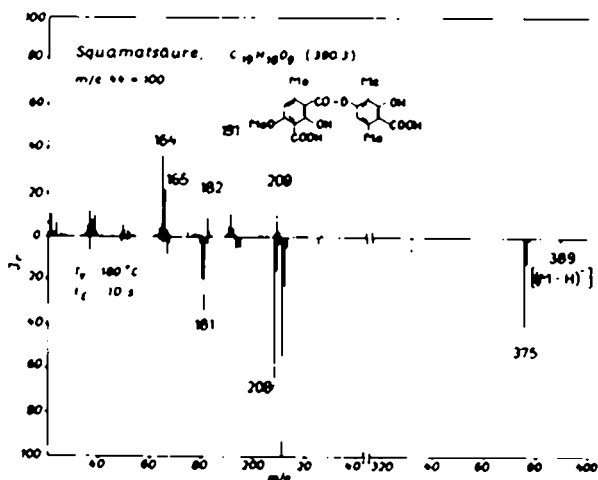


Abb. 25.

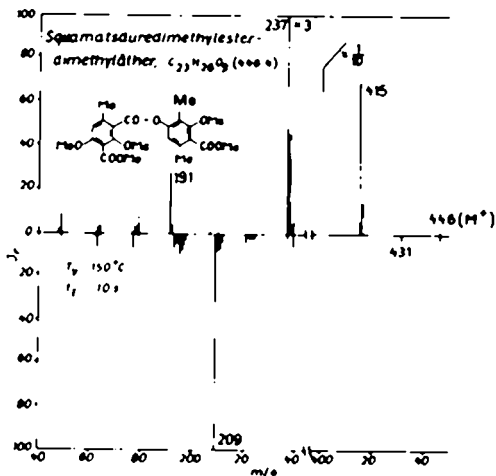
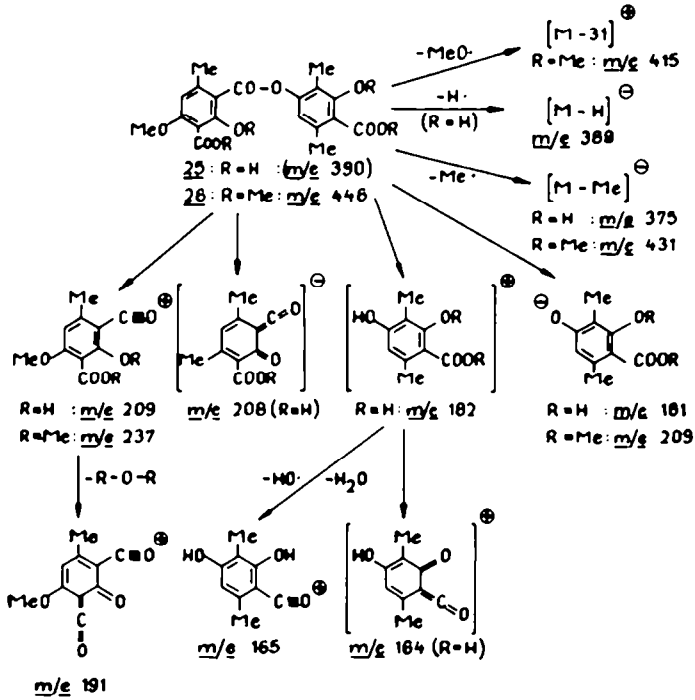
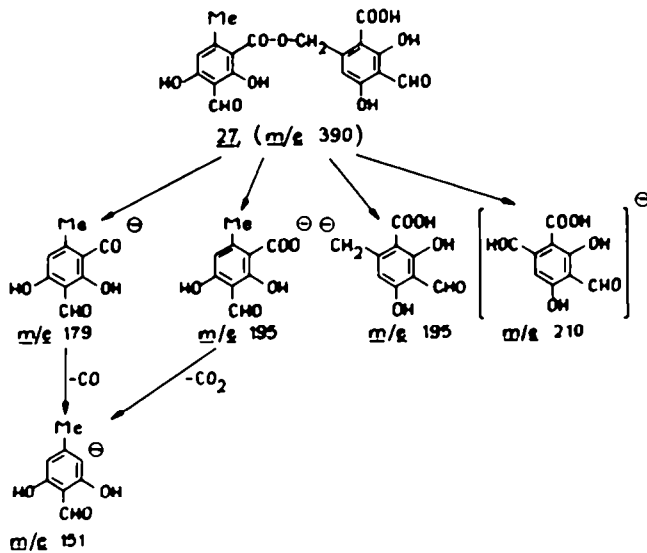


Abb. 26.



SCHEMA 19



SCHEMA 20

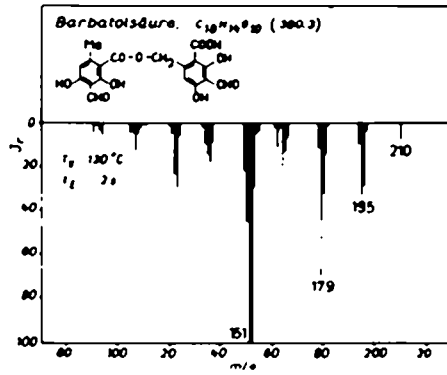


ABB. 27.

d. Depsidone

1. *Physodsäure-Typ.* Von den Depsidonen der Physodsäure-Reihe wurden Physodsäure, Lobarsäure, Diploicin und Diploicinmethylether untersucht.

Physodsäure (28) zeigt im positiven Spektrum (Abb. 28) die Molmasse bei m/e 470, im negativen die Masse des Säureanions (m/e 469). Decarboxylierung liefert in beiden Spektren das Ion *a* (m/e 426) in Schema 21, das sich unter positiven Bedingungen durch Abspaltung eines Protons zum Oxoniumion *b* (m/e 425) stabilisiert. Dass das phenolische Proton des S-Teiles wahrscheinlich verloren wird, legt das Spektrum der Lobarsäure (Abb. 29) nahe, in dem der entsprechende Peak fehlt. Basepeak des positiven Spektrums ist die Spitze bei m/e 124, der vermutlich die Konstitution *c* zukommt. Übersichtlicher verläuft der Abbau von 28 unter negativen Bedingungen. Nach einer intramolekularen Umlagerung unter Spaltung der Esterbrücke liefert die Auflösung der Ätherbrücke des decarboxylierten Ions *a* die Fragmente *d*, *e* und

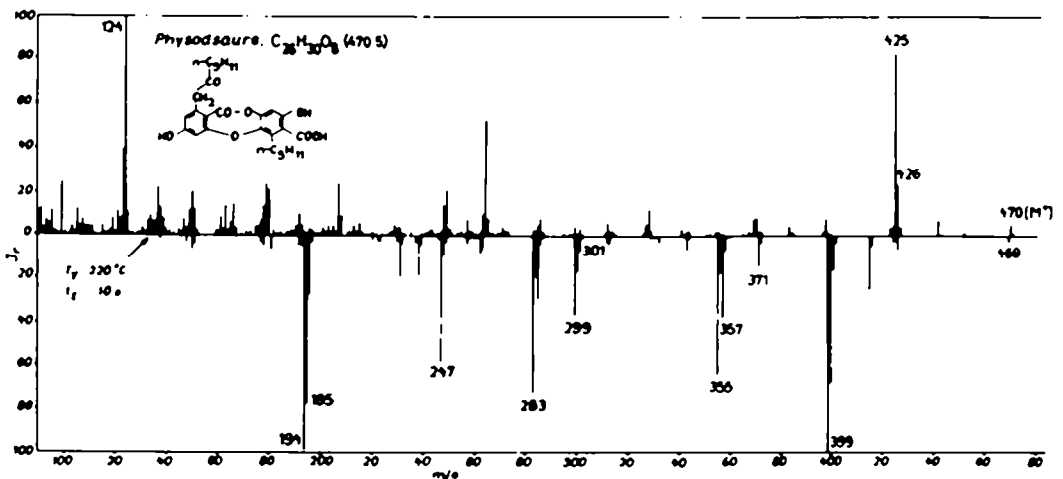
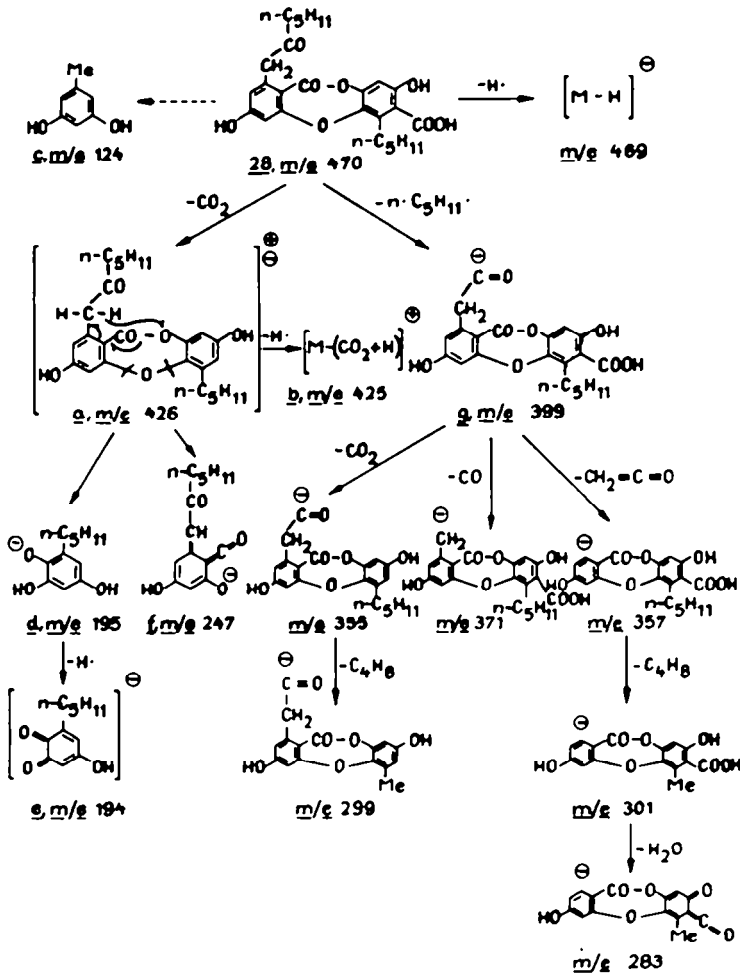


Abb 28

f (*m/e* 195, 194 und 247), je nachdem, ob der Sauerstoff als Träger der negativen Ladung am S- oder A-Teil des Moleküls verbleibt. Ein zweiter Degradierungsweg beginnt mit der Abspaltung eines C_5H_{11} -Radikals aus der Seitenkette des S-Teiles (*g*, *m/e* 399). Das Ion *g* zerfällt weiter unter Abspaltung von CO , CO_2 , Keten und Wasser wobei sowohl die Ester- wie die Ätherbrücke zwischen den beiden aromatischen Ringen erhalten bleibt: Schema 21.

Lobarsäure (29) liefert bei beiden Spektren die Molmasse (*m/e* 456): Abb. 29. Der Hauptpeak in positiven Spektrum entspricht der Decarboxylobarsäure (*m/e* 412), der im negativen (*a*, *m/e* 194) dem Fragmentation *e* vom Schema 21. Schema 22 enthält die wichtigsten Fragmentierungsreaktionen.

Diploicin (30) ist das einzige Depsidon mit vier Chloratomen; es war bisher nur aus *Buellia canescens* (DICKS.) DE NOT. bekannt²³ und wurde kürzlich neben



SCHEMA 21

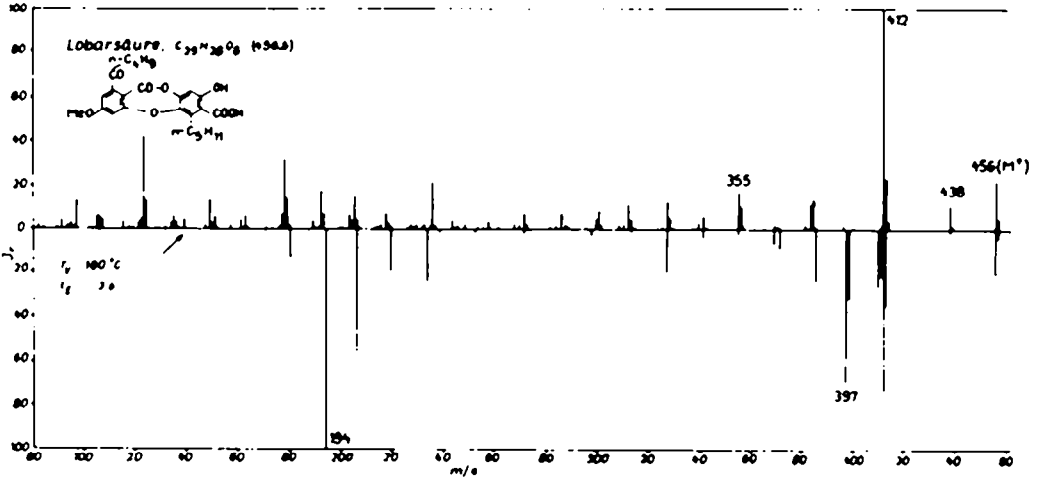
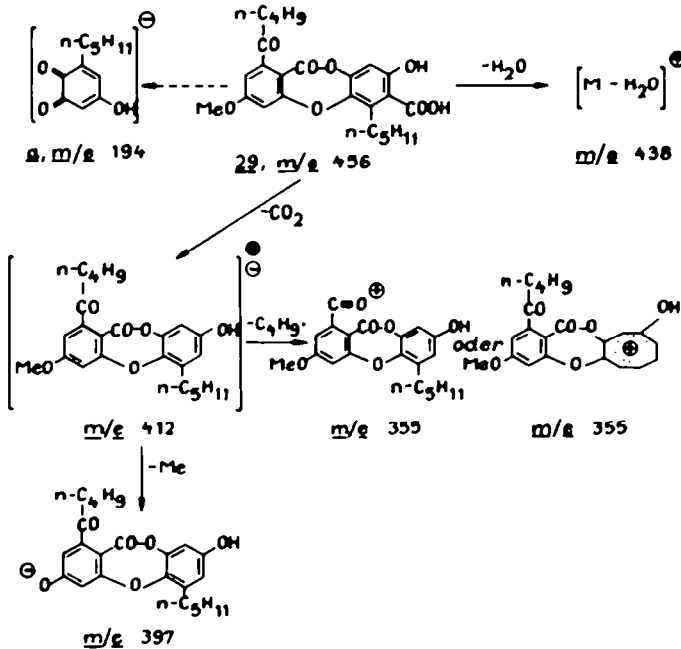


Abb. 29.

einem weiteren chlorhaltigen Produkt aus *Lecidea carpathica* (KÖRB.) SZAT. isoliert.²⁴ Beide Spektren (Abb. 30) zeigen die Molmassen bei m/e 422, 424, 426 und 428; wie gefordert, stehen die Intensitäten dieser Linien im Verhältnis 81:108:54:12. Die Hauptpeaks im positiven Spektrum entstehen durch Abspaltung eines Chloratoms, diejenigen des negativen Spektrums durch Abspaltung von Chlorwasserstoff: Schema 23.



SCHEMA 22

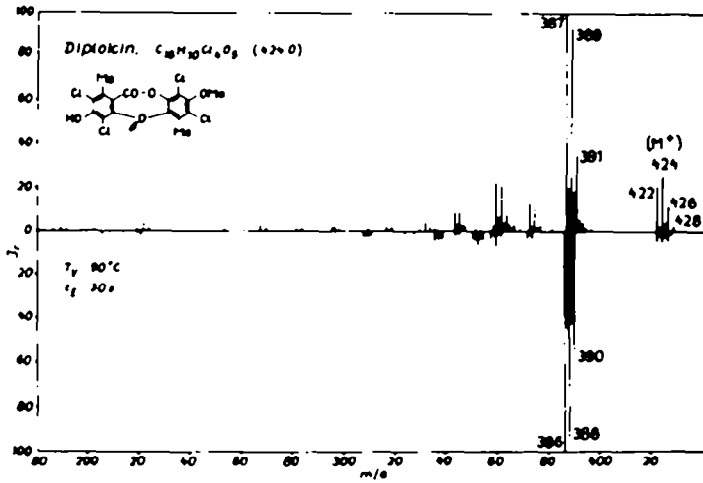


ABB. 30.

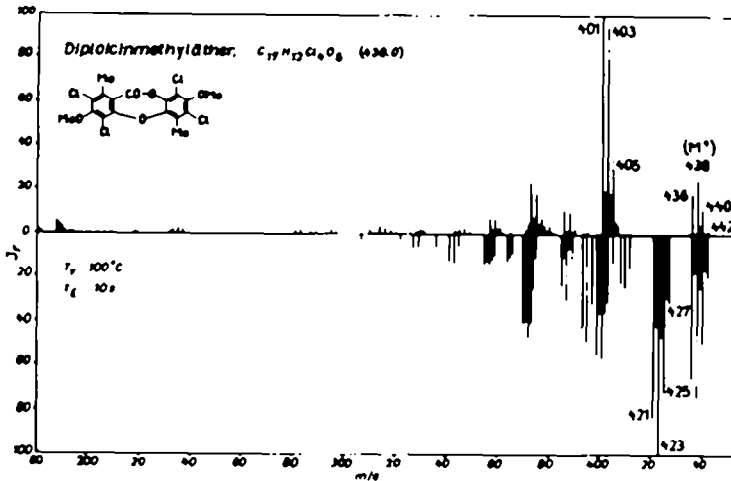
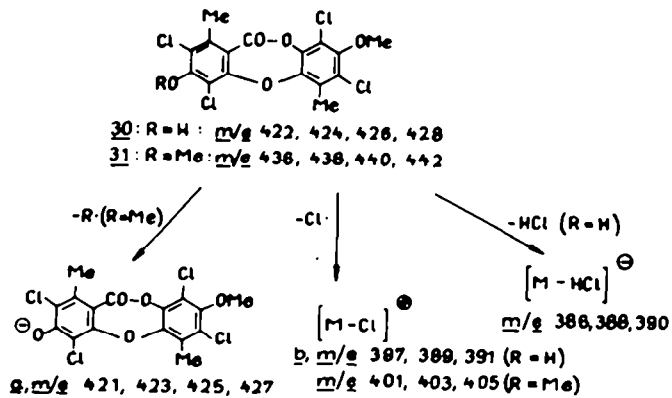


ABB. 31.



SCHEMA 23

Die beiden Spektren (Abb. 31) des Diploicinmethyläthers (31) geben ebenfalls die Molmassen wider: m/e 436, 438, 440, 442. Unter den Bedingungen der Elektronen-anlagerung tritt das Phenolation *a* (m/e 421, 423, 425, 427) an die Stelle der HCl-Abspaltung. Der Hauptpeak im positiven Spektrum entspricht erwartungsgemäss dem Chlorabspaltungsprodukt *b* (m/e 401, 403, 405, 407): Schema 23.

2. *Salazinsäure-Typ.* Von den Depsidonen der β -Orcingruppe wurden folgende Vertreter in die Untersuchung einbezogen: Stictinsäure, Tetraacetylstictinsäure, Nor-

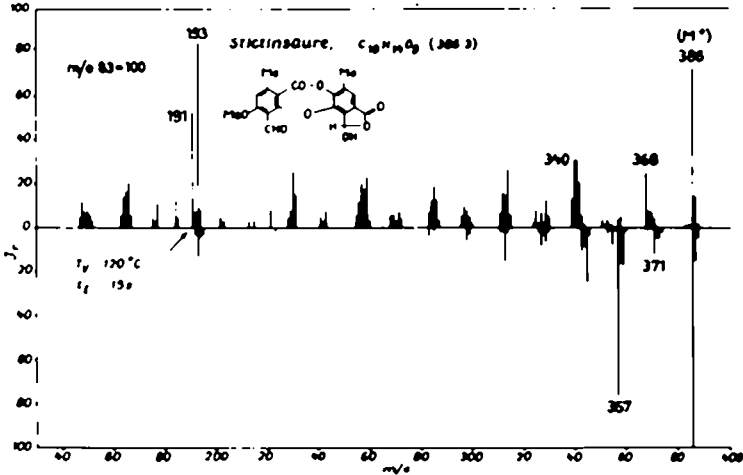
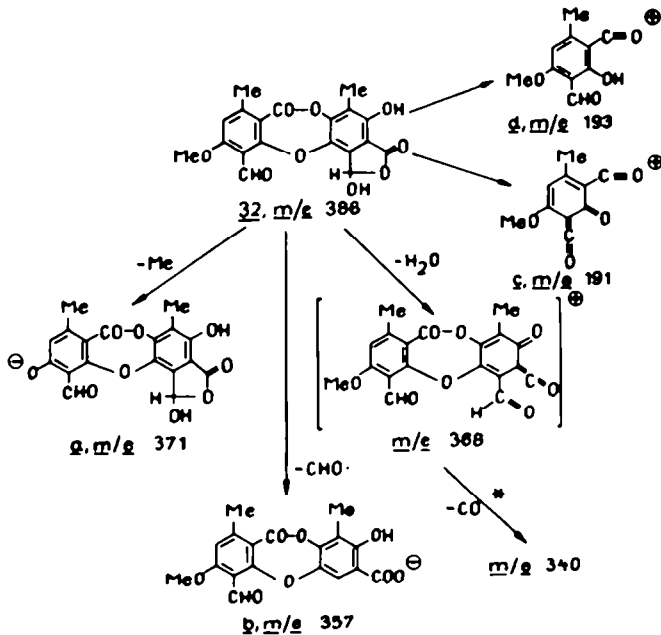
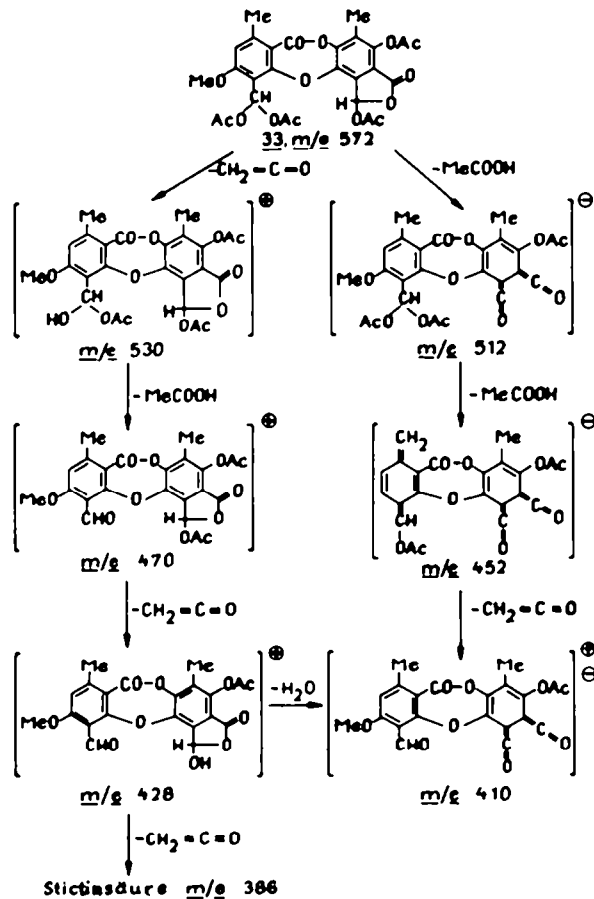
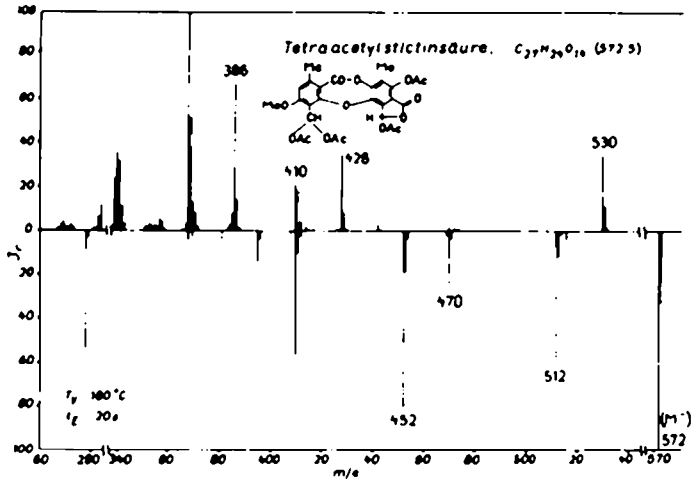


Abb. 32.



SCHEMA 24



SCHEMA 25

stictinsäure, Hypoprotocetrarsäure, Hypoprotocetrarsäuremethylestermonomethyläther, Hypoprotocetrarsäuremethylestermethyläther, Psoromsäure, Psoromsäuremethylestermethyläther und Pannarin.

Stictinsäure (32) zeigt in beiden Spektren (Abb. 32) die Molmasse (m/e 386) als erstaunlich intensive Peaks (Hauptpeak im negativen Spektrum!). Die Fragmentierung ist im Schema 24 dargestellt. Unter negativen Bedingungen verliert das Molekölion im wesentlichen nur eine Methylgruppe unter Bildung des Phenolations *a* (m/e 371) oder 29 Masseneinheiten, vermutlich durch die Abspaltung der Aldehydgruppe des

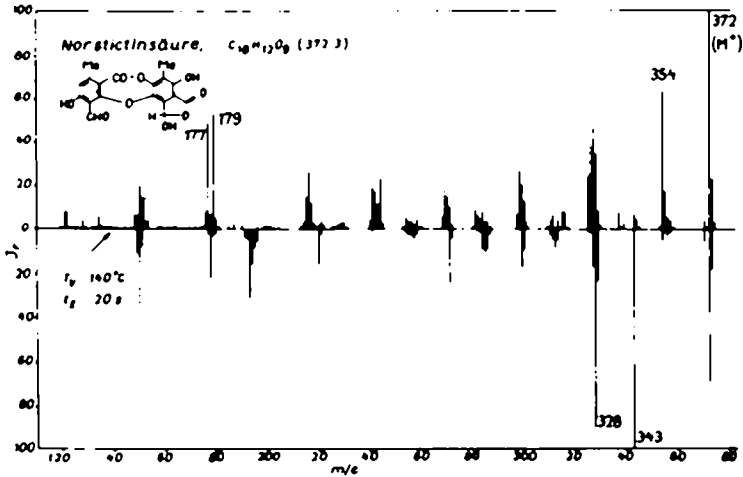
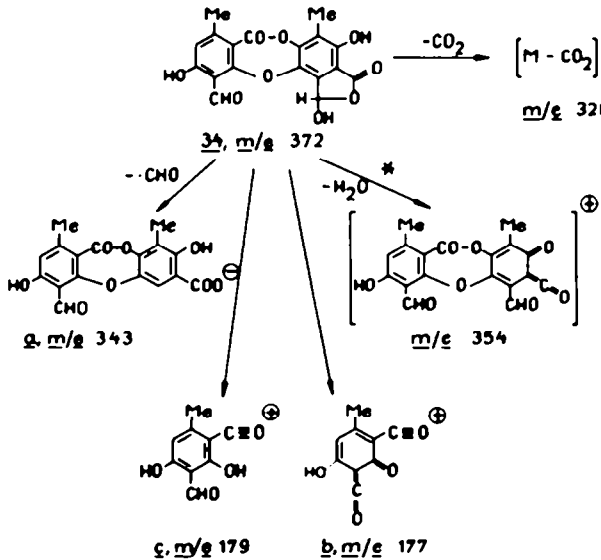


ABB. 34



SCHEMA 26

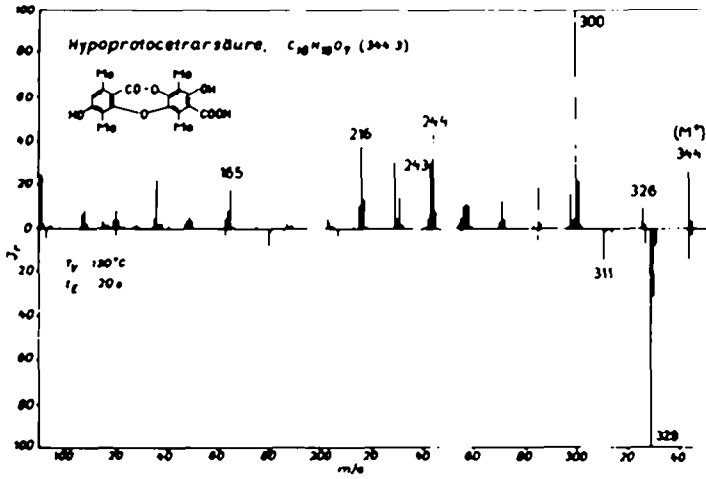
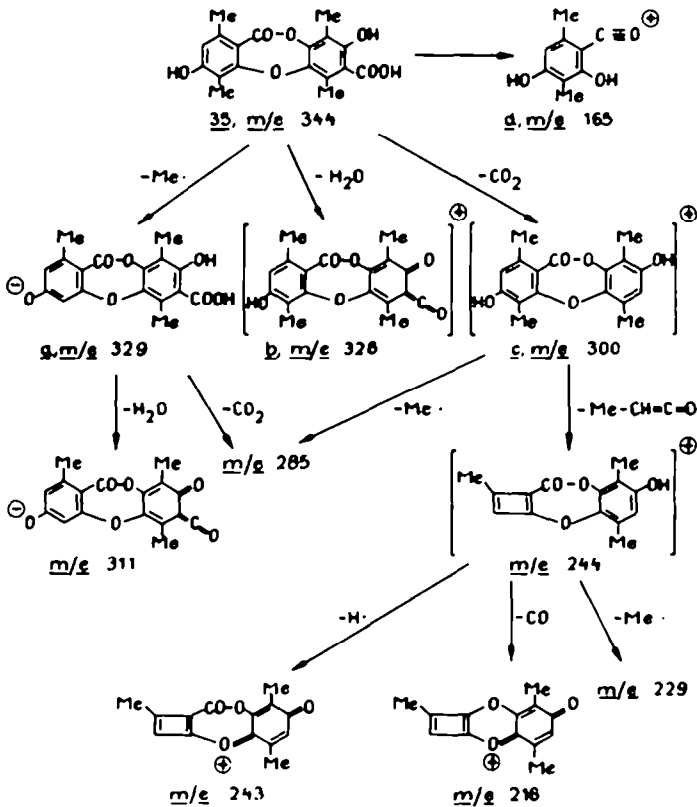


Abb. 35.



SCHEMA 27

Lactonringes und Ausbildung des Carboxylations b (m/e 357). Wertvoller für die Strukturanalyse ist das Doublett bei m/e 191 und 193 im positiven Spektrum. Ein Vergleich mit dem Spektrum der im S-Teil nicht methylierten Norstictinsäure (34) (Abb. 34) zeigt, dass beide Spitzen dem S-Teil zuzuordnen und daher als c und d (Schema 24) zu formulieren sind. Die Bildung des Ions c ist an das Aldehydproton des S-Teiles geknüpft. Der ihm entsprechende Peak fehlt im Spektrum z.B. der Hypoprotocetrarsäure (35) (Abb. 35).

Im Gegensatz zum positiven Spektrum zeigt das negative der Tetraacetylstictinsäure (33) (Abb. 33) die Molmasse an. Während unter Elektronenbeschuss der mehrmalige Verlust von Keten und Essigsäure zur Stictinsäure führt und das weitere Fragmentierungsbild 33 eindeutig als deren Derivat erkennen lässt, beginnt der Abbau unter negativen Bedingungen mit der zweimaligen Abspaltung von Essigsäure und ähnelt in seinem weiteren Verlauf dem von 32 nicht: Schema 25.

Norstictinsäure (34) gibt wiederum in beiden Spektren (Abb. 34) die Molmassenpeaks (m/e 372) und im positiven Spektrum das schon erwähnte Doublett bei m/e 177 und 179 (b und c). Der Hauptpeak im negativen Spektrum entspricht dem Ion a (m/e 343) im Schema 26.

Hypoprotocetrarsäure (35) wurde erstmalig von Asahina und Tanase²⁵ durch Hydrierung von Protocetrarsäure gewonnen und erst kürzlich aus *Ramalina siliquosa* (HUDS.) SMITH²⁶ und *Ramalina tumidula* HUN. et FOLLM.⁵ isoliert. Beide Spektren (Abb. 35) zeigen den Molekülmassenpeak bei m/e 344. Das negative Spektrum ist sehr linienarm; der Hauptpeak bei m/e 329 entspricht einem Desmethylhypoprotocetrarsäureion a (m/e 329) (Schema 27). Welche Methylgruppe abgespalten wird, ist unbekannt; die Annahme im Ion a ist willkürlich. Der positive Hauptpeak kommt dem Decarboxyhypoprotocetrarsäureion c mit m/e 300 zu. Abspaltung von Wasser aus 35 führt zu b (m/e 326), während die Masse 165 dem Ion d zuzuschreiben ist.

Hypoprotocetrarsäuremethylesterdimethyläther (36) entsteht aus 35 durch längere Einwirkung von Diazomethan und gibt in beiden Spektren (Abb. 36) die Molmassen-

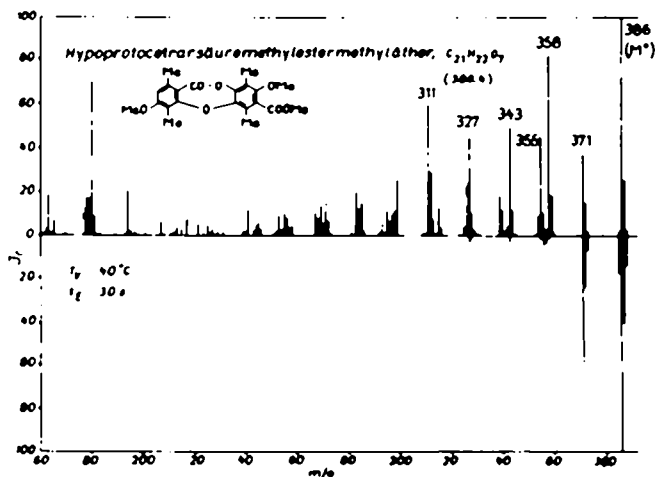
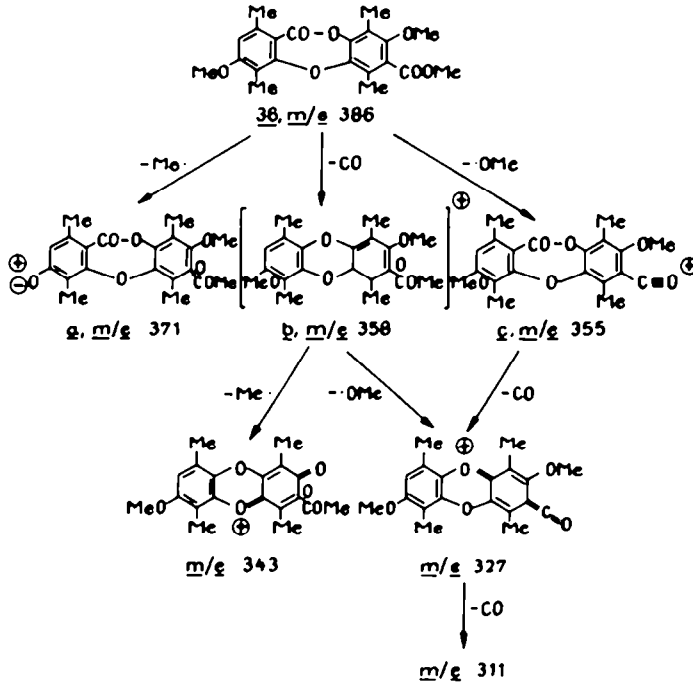


ABB 36.

peaks bei m/e 386 (gleichzeitig Hauptpeaks). Im negativen Spektrum tritt eine intensivere Linie lediglich bei m/e 371 auf, entsprechend dem Desmethyl-Ion *a.b* entsteht durch Decarbonylierung und *c* (m/e 355) durch Abspaltung eines Methoxyradikals aus **36**: Schema 28.

Bei kurzer Einwirkung von Diazomethan auf **35** wird ein dimethyliertes Produkt gebildet, dessen Struktur (**37**) durch das Elektronenanlagerungsspektrum (Abb. 37) bestätigt wird: Molmassenpeak bei m/e 372.



SCHEMA 28

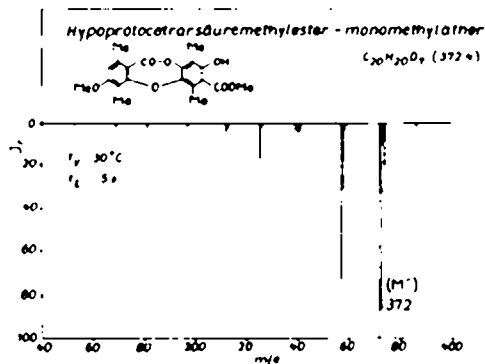


ABB. 37

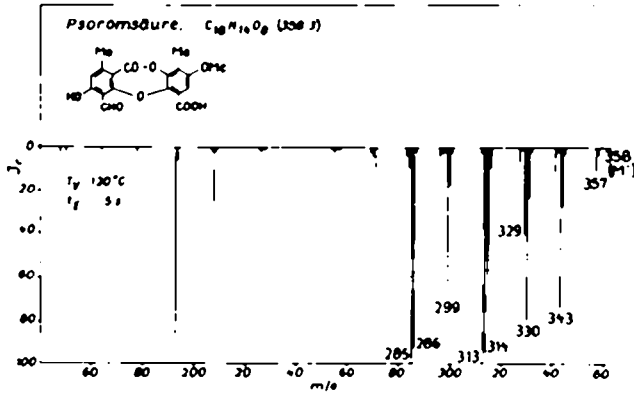
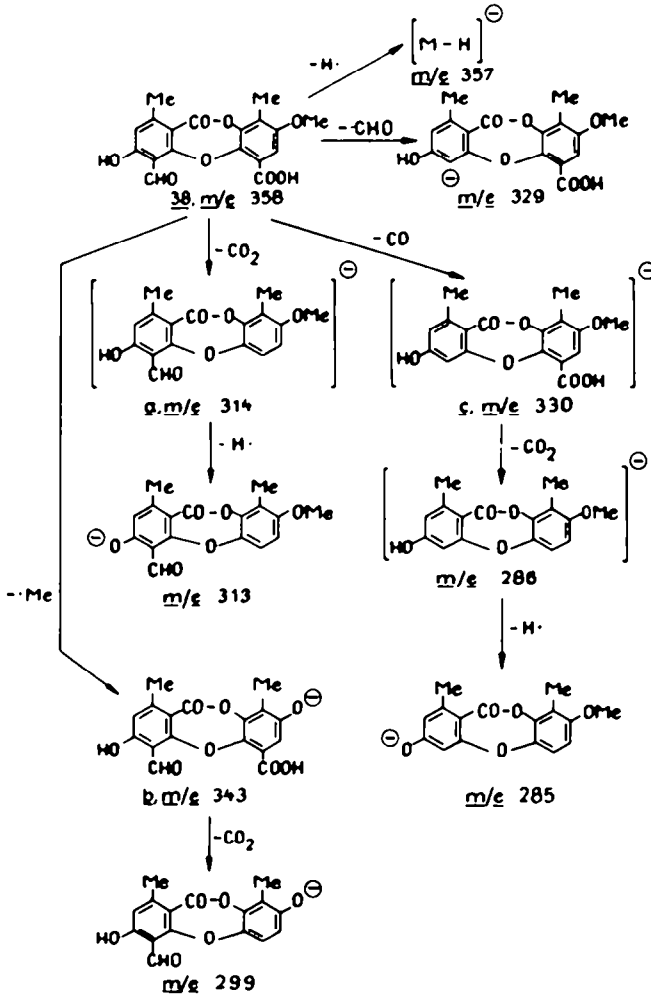


Abb. 38.



SCHEMA 29

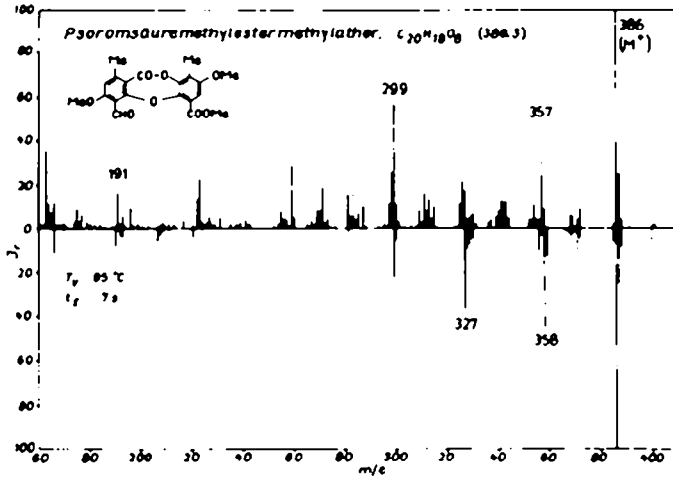
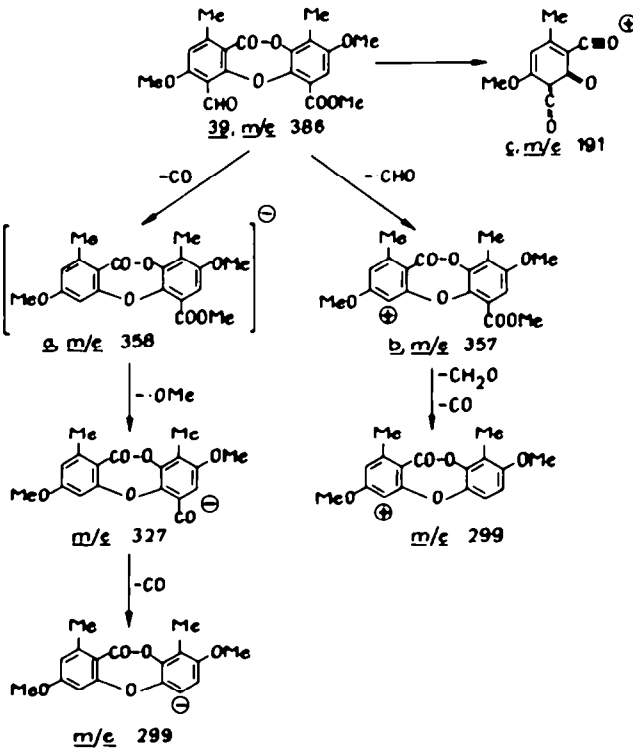
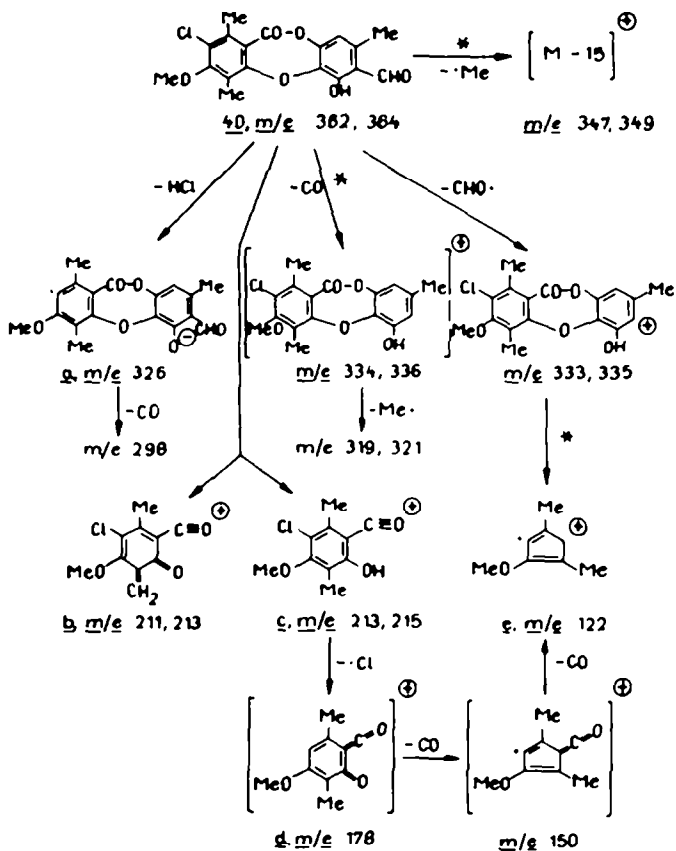


ABB. 39.

Von der Psoromsäure (Abb. 38) (**38**) konnte nur durch Elektronenanlagerung das Molekulation (m/e 358) erhalten werden. Durch Decarboxylierung entsteht aus **38** das Ion *a* (m/e 314), durch Abspaltung der Methoxyl-Methylgruppe das Ion *b* (m/e 343) und durch Decarbonylierung das Ion *c* mit m/e 330: Schema 29.



SCHEMA 30



SCHEMA 31

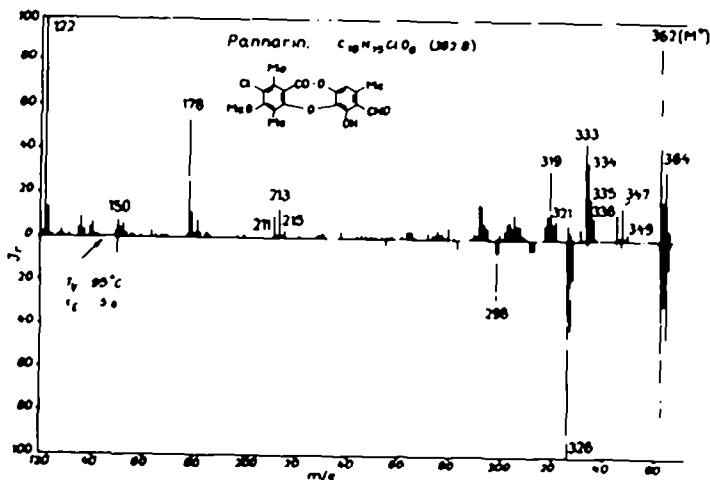


Abb. 4

Im Falle des Psoromsäuremethylestermethyläthers (39) liefern beide Spektren (Abb. 39) die Molmasse als Hauptpeaks (m/e 386). Decarbonylierung führt zum Ion a (m/e 358), Abspaltung der Aldehydgruppe zu b (m/e 357) und Zerfall zum Ion c mit m/e 191: Schema 30.

Pannarin (40), ein weiteres chlorhaltiges Depsidon, das bisher nur aus einigen *Pannaria*-Arten bekannt war²⁷ und erst kürzlich aus *Lecanora hercynica* POELT et ULLRICH isoliert wurde,²⁸ zeigt in beiden Spektren die Molmassen: Abb. 40. Die durch das Chloratom bedingten beiden Linien bei m/e 362 und 364 geben sehr schön das geforderte Intensitätsverhältnis 3:1 wider. Das Molekülion verliert unter den Bedingungen der Elektronenanlagerung HCl (a , m/e 298) und anschliessend CO. Interessant im positiven Spektrum sind die Spitzen bei m/e 211, 213 und 215, die als Überlagerung der Fragmente b (m/e 211, 213) und c (m/e 213, 215) des Schemas 31 aufzufassen sind. Der weitere Zerfall von c gibt Aufschluss über den S-Teil: auf den Verlust eines Chlorradikals, vermutlich unter Umlagerung in das Ion d (m/e 178) folgt zweimalige Abspaltung von CO: e , m/e 122.

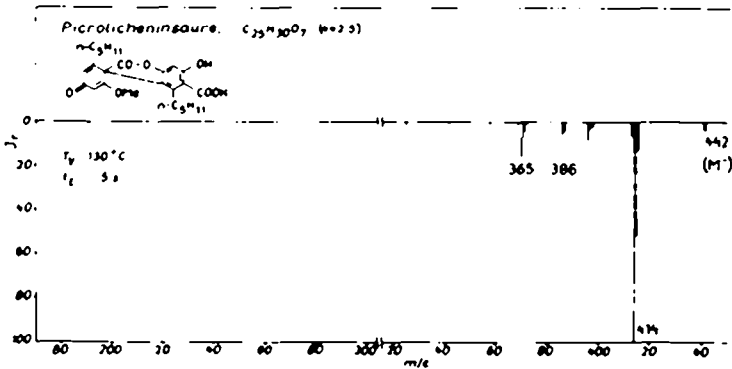


ABB. 41.

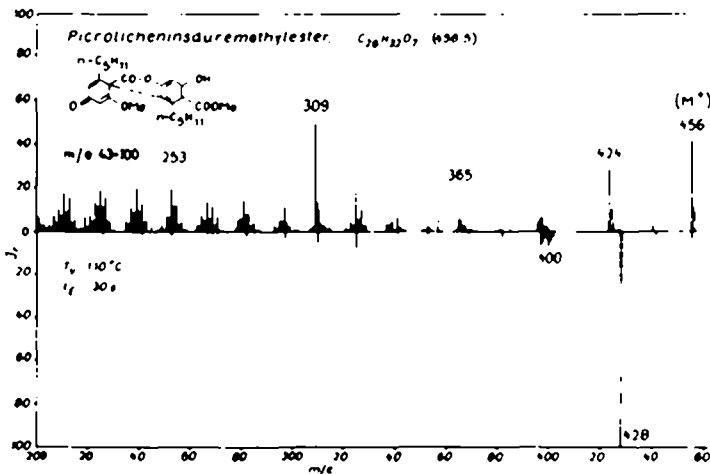


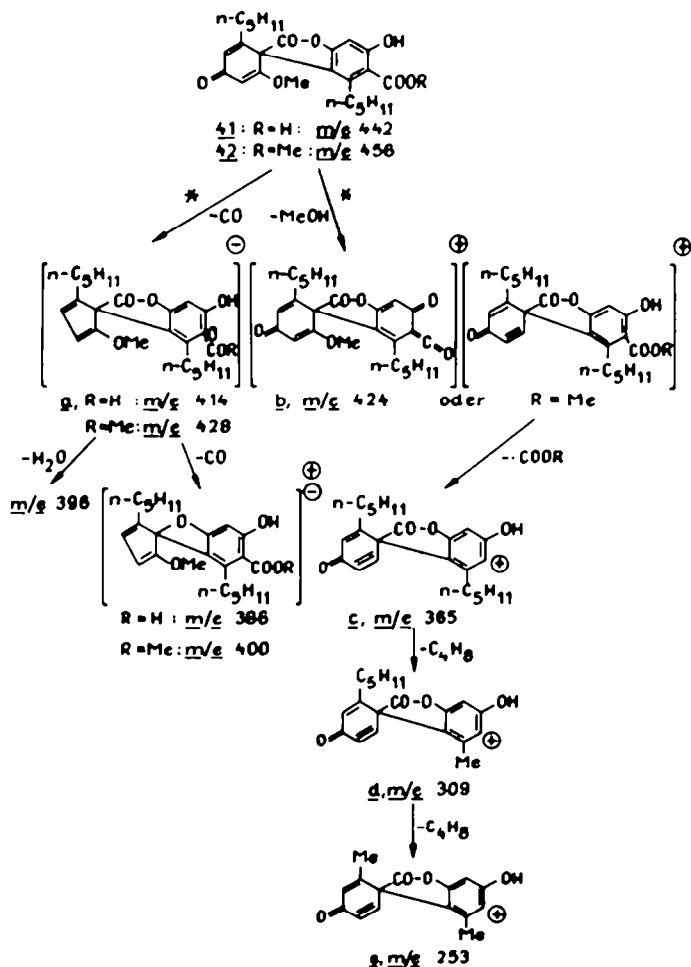
ABB. 42

e. Depsone

Das bisher einzige bekannte Depson ist die Picrolicheninsäure (41),²⁹ die inzwischen auch synthetisiert wurde.³⁰ Das Elektronenanlagerungsmassenspektrum (Abb. 41) zeigt die Molmasse bei m/e 442. Das dem Hauptpeak bei m/e 414 (a) entsprechende Ion entsteht durch Decarbonylierung: Schema 32.

Picrolicheninsäuremethylester (42) zeigt in beiden Spektren (Abb. 42) die Molmassenpeaks bei m/e 456. Der Hauptpeak im negativen Spektrum entspricht wiederum dem Decarbonylierungsprodukt mit m/e 428. Aus 42 entsteht durch Abspaltung von Methanol das Ion *b* (m/e 424), das unter Abspaltung von $\cdot\text{COOCH}_3$ und zweimalige Eliminierung von C_4H_8 weiter zerfällt in *c* (m/e 365), *d* (m/e 309) und *e* (m/e 253); Schema 32.

Der Abbau unter Elektronenbeschuss ist dem Schema 32 zu entnehmen: er zeigt eine erstaunliche Stabilität des spirocyclischen Systems des Depsons.



SCHEMA 32

f. Dibenzofurane

Aus der Dibenzofuranreihe wurden Usninsäure und Porphyrilsäuremethylester-methyläther untersucht. Usninsäure (43) zeigt im positiven Spektrum (Abb. 43) den Molekülmassenpeak bei m/e 344 und zerfällt in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in das Keten-Ion *a* mit m/e 260 (Schema 33), das unter Austritt von CO in das Ion *b* (m/e 232) übergeht; letzteres verliert eine Methylgruppe unter Bildung des Ions *c* (m/e 217). Eine zweite Fragmentierung verläuft unter Aufspaltung des Ringes B und Bildung des Ions *d*: Hauptpeak bei m/e 233. Im Gegensatz hierzu entsteht bei Elektronenanlagerung praktisch nur ein einziges Ion (m/e 329), dem die Struktur *e* zukommen dürfte: unter Abspaltung der angulären Methylgruppe und Aromatisierung wird ein Phenolation gebildet.

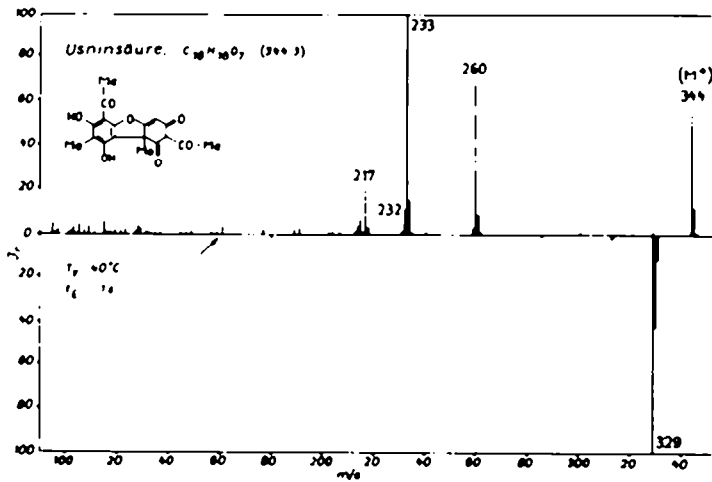
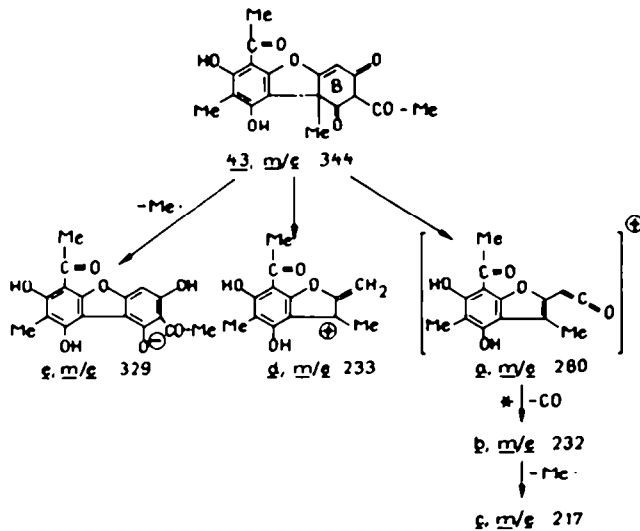


ABB. 43.



SCHEMA 33

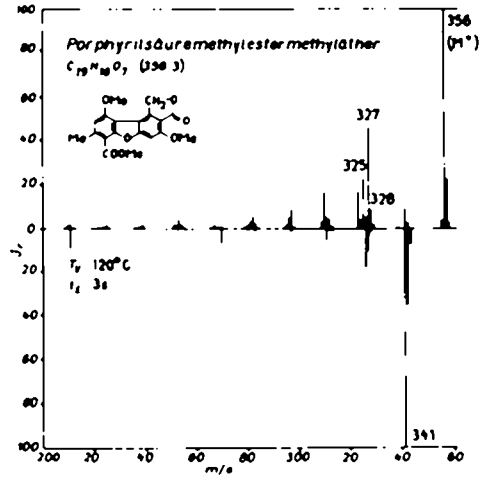
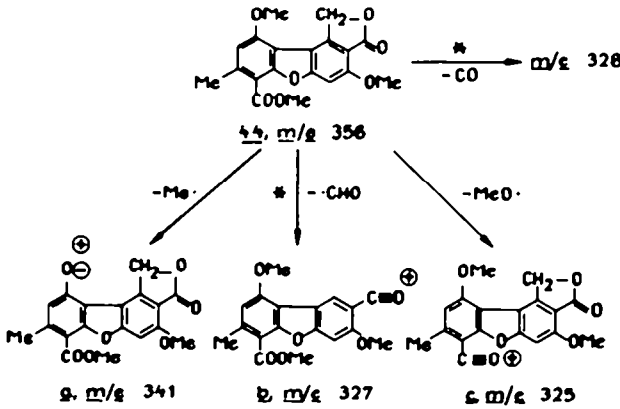


ABB. 44.



SCHEMA 34

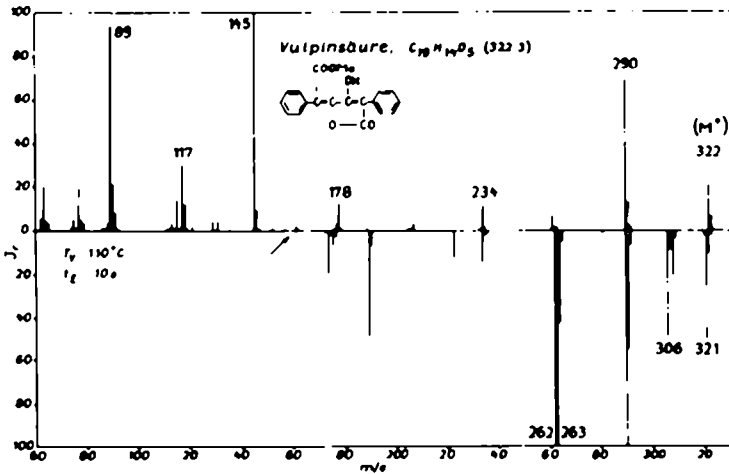


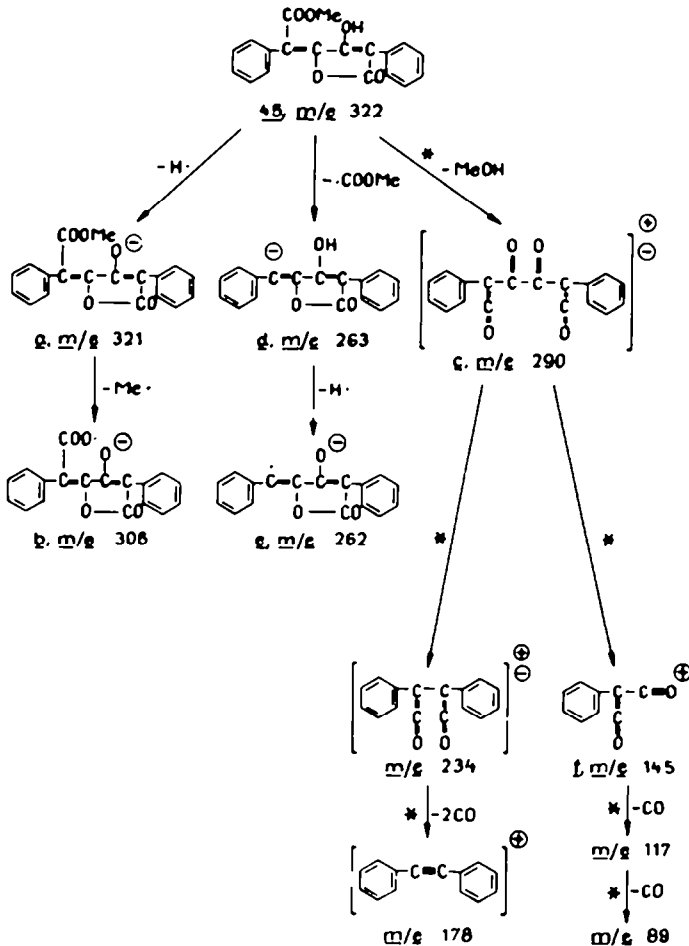
Abb. 45.

Porphyrinsäuremethylestermethyläther (**44**) gibt nur im positiven Spektrum (Abb. 44) den Molmassenpeak (m/e 356), der gleichzeitig Hauptpeak ist. Dagegen wird bei Elektronenanlagerung unter Abspaltung einer Methylgruppe das Ion *a* mit m/e 341 gebildet, das den Hauptpeak ausmacht. *b* (m/e 327) entsteht aus **44** durch Abspaltung eines $\text{CHO}\cdot$ und *c* durch Abspaltung eines $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ -Radikals: Schema 34.

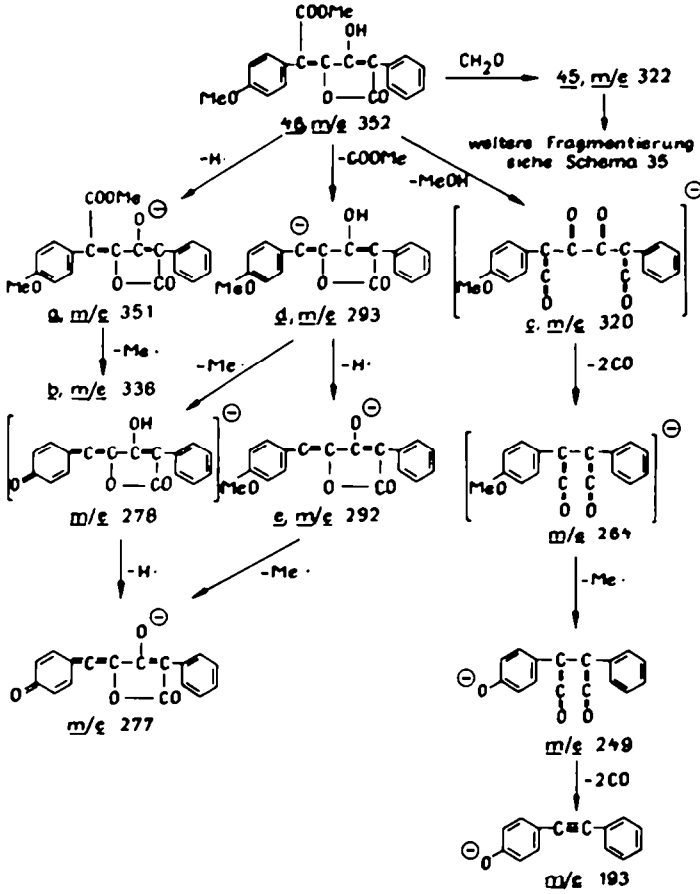
g. Diphenylbutadiene

Von den Vertretern der Diphenylbutadien-Reihe wurden Vulpinsäure, Pinastrinsäure und Rhizocarpsäure untersucht.

Vulpinsäure (**45**) zeigt in beiden Spektren (Abb. 45) die Molmassenpeaks (m/e 322), obwohl im negativen Spektrum das M^-H -Ion *a* (m/e 321) wesentlich intensiver ist als das Molekülion. Das Ion *a* geht unter Abspaltung des Methylrestes in das Ion *b* (m/e 306) über, das nur im negativen Spektrum auftritt. Dagegen ist das durch Abspaltung von Methanol aus **45** entstehende Ion *c* des Pulvinsäureanhydrides mit



SCHEMA 35



SCHEMA 36

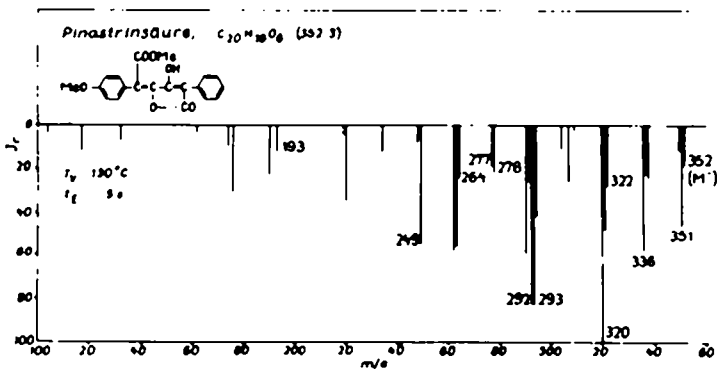


Abb. 46.

m/e 290 in beiden Fällen vertreten. Der wiederum nur im negativen Spektrum vorhandene Peak bei m/e 263 entspricht dem Ion d , das durch Verlust der COOCH_3 -Gruppe aus **45** entsteht und durch Abspaltung eines Protons das Ion e (m/e 262) liefert. Der Hauptpeak im positiven Spektrum bei m/e 145 entsteht durch den Zerfall von c und entspricht dem Ion f : Schema 35.

Pinastrinsäure (**46**), von der nur das negative Spektrum (Abb. 46) vorliegt, fragmentiert in ähnlicher Weise wie Vulpinsäure: Schema 36. Aus **46** entsteht durch Abspaltung eines Protons a (m/e 351), durch Abspaltung der COOCH_3 -Gruppe d (m/e 293) und durch Eliminierung von Methanol c (m/e 320). a geht durch Verlust eines Methylradikals in b (m/e 336) und d durch Verlust eines Protons in e (m/e 292) über.

Rhizocarpsäure (**47**) zeigt in beiden Spektren (Abb. 47) die Molekülmassenpeaks (m/e 469). Das Ion des Vulpinsäureanhydrides erscheint bei m/e 290 in beiden Spektren. Nach Abspaltung des Phenylalaninrestes verläuft die weitere Fragmentierung wie bei der Vulpinsäure: Schema 37.

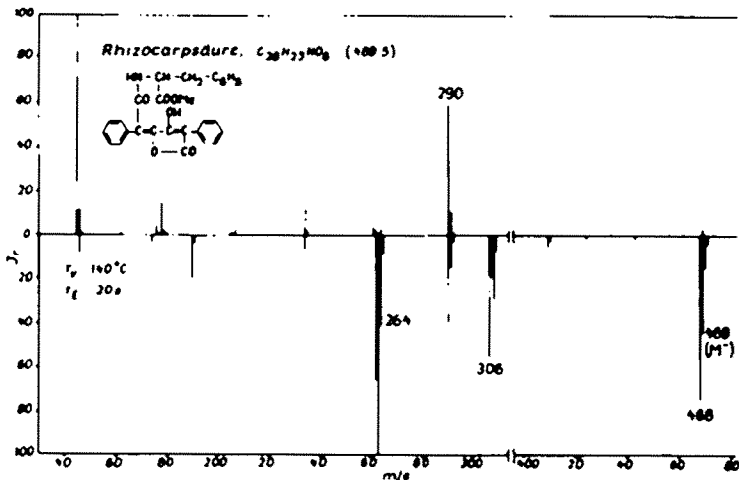
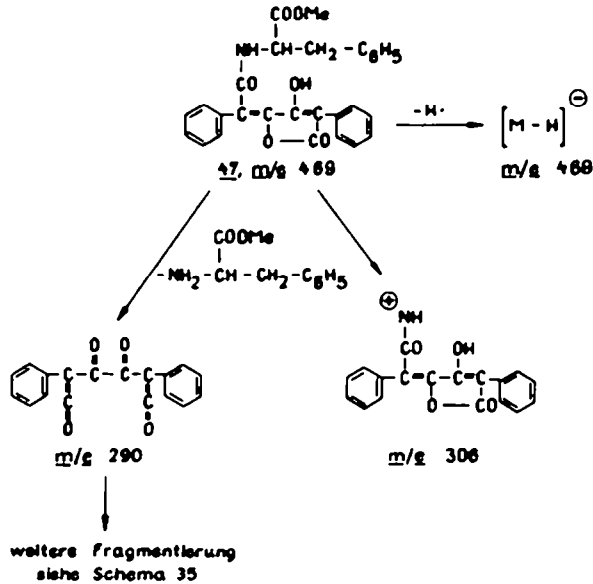


Abb. 47

F. ERGEBNIS

Wenn auch von Fall zu Fall verschieden, so liefern doch beide Methoden in den meisten Fällen den Molekülmassenpeak, die Methode der Elektronenanlagerung oft auch den Peak bei $M-H$, insbesondere dann, wenn freie Carboxyl- oder phenolische Hydroxyl-Gruppen vorhanden sind. Wie von anderen Substanzgruppen bekannt, ist es auch bei den hier besprochenen Verbindungen am günstigsten, möglichst niedrig schmelzende und daher leicht verdampfbare Derivate (Methylester, Methyläther, Acetylverbindungen) einzusetzen. Aus der Massenzunahme bei der Derivatbildung kann ferner auf die Anzahl der Carboxyl-bzw. Hydroxylgruppen geschlossen werden (Verschiebungsregel von Biemann³). Da mit steigender Temperatur die Fragmentierung stark zunimmt, ist die Aufnahme mehrerer Spektren bei verschiedenen Temperaturen empfehlenswert: bei niedriger Temperatur resultiert der



SCHEMA 37

Molekülmassenpeak, bei höherer Temperatur erhält man infolge thermischer Fragmentierung Bruchstücke, aus deren Massenverteilung Rückschlüsse auf die Struktur der untersuchten Verbindung gezogen werden können. Die bisherigen Erfahrungen mit der Molekülmassenspektrometrie haben ergeben, dass Verbindungen, bei denen Molekülteile, besonders aromatische Systeme, über ein Sauerstoffatom verbunden sind, an dieser Stelle zur Fragmentierung neigen. Die Mehrzahl der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen gehört diesem Verbindungstyp an. Deshalb tritt in den wiedergegebenen Spektren häufig der intensivste Peak nicht bei M oder $M - 1$, sondern bei den entsprechenden Fragmenten auf.

Speziell bei zahlreichen Depsiden ist das Fragmentierungsverhalten verschieden: Elektronenanlagerung begünstigt die Bildung von Phenolationen, während bei Elektronenabspaltung bevorzugt das Carboxylium-Ion gebildet wird, wodurch sich beide Methoden ergänzen. Den bei relativ niedriger Temperatur aufgenommenen Spektren der Depsidone fehlen allgemein die Linien mit niedrigen m/e -Werten, da diese Verbindungen durch die zusätzliche Ätherbrücke stabilisiert sind und nur in geringem Masse fragmentieren. Bei chlorhaltigen Substanzen kann auf Grund der Intensitätsverhältnisse der durch die Chlorisotopen bedingten Peaks auf die Anzahl und bei Depsid-Fragmenten auf die Verteilung der Chloratome geschlossen werden. Von chlorhaltigen Substanzen werden vorzugsweise die positiven Spektren aufgenommen, da bei Elektronenanlagerung infolge der hohen Bildungstendenz des Chloranions leicht Fragmentierung unter Abspaltung eines Chloratoms stattfinden kann.

G. HERKUNFT DARSTELLUNG DER EINZELNEN VERBINDUNGEN

- 1 Benzoesäurephenylester, F. 68–69°, aus Benzoylchlorid und Phenol.
- 2 Orsellinsäure, F. 176° (Zers.), aus Lecanorsäure durch Hydrolyse mit Schwefelsäure

3. Orsellinsäuremethylester, F. 143', aus 2 durch kurze Einwirkung von Diazomethan.
4. Everminsäure, F. 169', aus Evernsäure durch Hydrolyse.
5. Orsellinsäuredimethyläther, F. 147', aus Orsellinsäuremethylesterdimethyläther durch Hydrolyse.
6. Orsellinsäuremethylesterdimethyläther, F. 47', durch Methylierung von 2 mit Methyljodid/Kaliumcarbonat.
7. Lecanorsäure, F. 176–178', aus *Lecidea scalaris* ACH.
8. Evernsäuremethylester, F. 144–145', durch kurze Einwirkung von Diazomethan auf Evernsäure (CAMAG).
9. Anziäsäuremonomethyläther, F. 115–116, synthetisches Produkt von Prof. Dr. A. I. Scott.
10. Cryptochlorophaesäure, F. 182, aus *Parmelia cryptochlorophaea* HALE (von Dr. Ch. F. Culberson).
11. Planasäure, F. 110–111', aus *Lecidea plana* (LAHM ex KÖRB.) NYL.
12. Planasäuremethylester, F. 59', aus 11 mit Diazomethan.
13. Tumdulin, F. 174–175', aus *Ramalina tumidula* HUN. et FOLLM.
14. Acetylumdulin, F. 151–152', aus 13 mit Acetanhydrid/Schwefelsäure.
15. Olivetorsäure, F. 150', aus *Parmelia furfuracea* (L.) ACH. var. *olivetorina* (ZOPF) ZAHLBR.
16. Olivetorsäuremethylester, F. 134', aus 15 durch kurze Einwirkung von Diazomethan.
17. Confluentinsäure, F. 157', aus *Lecidea confluens* TH. FR.
18. Confluentinsäuremethylester, F. 123', aus 17 durch kurze Einwirkung von Diazomethan.
19. Sekikasäure, F. 150–151', aus *Ramalina chilensis* BERT.
20. Sekikasäuremethylester, F. 122', aus 19 durch kurze Einwirkung von Diazomethan.
21. Gyrophorsäure, F. 215–217' (Zers), aus *Umbilicaria hirsuta* (SW.) ACH. emend. FREY.
22. Gyrophorsäuremethylestertetramethyläther, F. 195', aus 21 mit Diazomethan.
23. Atranorin, F. 196–198', aus *Crocynia neglecta* HÜE.
24. Chloratranorin, F. 208–210', aus *Anaptychia neoleucomelaena* KUR.
25. Squamatsäure, F. 228, aus *Cladonia squamosa* (SCOP.) HOFFM.
26. Squamatsäuredimethylesterdimethyläther, F. 135', aus 25 mit Diazomethan.
27. Barbatolsäure, F. 197–198', aus *Himantormia lugubris* (HÜE) LAMB.
28. Physodsäure, F. 205', aus *Parmelia physodes* (L.) ACH.
29. Lobarsäure, F. 196–197', aus *Stereocaulon antarcticum* WAIN.
30. Diploicin, F. 231', aus *Lecidea carpathica* (KÖRB.) SZAT.
31. Diploicinmethyläther, F. 224', aus 30 mit Diazomethan.
32. Stictinsäure, F. 268' (Zers), aus *Lobaria pulmonaria* (L.) HOFFM.
33. Tetraacetylstictinsäure, F. 220', aus 32 mit Acetanhydrid/Schwefelsäure.
34. Norstictinsäure, F. 285', aus *Buellia sororioides* FRICHSEN.
35. Hypoprotocetrarsäure, F. 250–251', aus *Ramalina tumidula* HUN. et FOLLM.
36. Hypoprotocetrarsäuremethylestermethyläther, F. 149–150', aus 35 mit Diazomethan.
37. Hyprotocetrarsäuremethylestermonomethyläther, F. 219', aus 35 durch kurze Einwirkung von Diazomethan.
38. Psoromsäure, F. 268', aus *Ingaderia pulcherrima* DARB.
39. Psoromsäuremethylestermethyläther, F. 210', aus 38 mit Diazomethan.
40. Pannann, F. 216–217', aus *Lecanora hercynica* POELT et ULLRICH.
41. Picrolicheninsäure, F. 185', aus *Pertusaria amara* (ACH.) NYL.
42. Picrolicheninsäuremethylester, F. 100', aus 41 mit Diazomethan.
43. (+)-Usninsäure, F. 202–203', aus *Lecanora melanophthalma* RAM.
44. Porphyrilsäuremethylestermethyläther, F. 266', durch Einwirkung von Diazomethan auf Porphyrilsäure aus *Lecidea silacea* (ACH.) ACH.
45. Vulpinsäure, F. 148', CAMAG.
46. Pinastriinsäure, F. 196–198', aus *Cetraria pinastri* (SCOP.) S. GRAY.
47. Rhizocarpsäure, F. 176–177', aus *Lecanora hercynica* POELT et ULLRICH.

Danksagung Herrn Prof. Dr. F. Fischer, Institut für Pflanzenchemie, Tharandt, sei für die Förderung der Arbeit gedankt. Frau Dr. Ch. F. Culberson, Department of Botany, Durham University, Durham, Prof. Dr. A. I. Scott, Chemical Laboratory, University of Sussex, Brighton und der Firma CAMAG, Muttenz, danken wir für die Überlassung von Proben einiger Flechtensäuren. Die Arbeit an der Stanford University wurde finanziell vom National Institute of Health, U.S. Public Health Service unterstützt (grant No. AM-04257 und GM-11309).

REFERENCES

- ¹ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco (1964).
- ² H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry* Vol. I und II, Holden-Day, San Francisco (1964).
- ³ K. Biemann, *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill, New York (1962).
- ⁴ S. Huneck und R. Tümler, *Liebigs Ann* **685**, 128 (1965).
- ⁵ S. Huneck und G. Follmann, *Z. Naturforschg.* **20b**, 611 (1965)
- ⁶ S. Huneck, *Z. Naturforschg.* **20b**, 1119 (1965)
- ⁷ S. Huneck, *Chem. Ber.* **99**, 1106 (1966)
- ⁸ S. Huneck und J.-M. Lehn, *Z. Naturforschg.* **21b**, 299 (1966).
- ⁹ R. T. Aplin, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3180 (1965).
- ¹⁰ M. v. Ardenne, *Kernenergie* **1**, 1029 (1958).
- ¹¹ M. v. Ardenne, *Tabellen zur Angewandten Physik*, Bd. I, S. 606, 611 und 725. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1962).
- ¹² M. v. Ardenne, K. Steinfeld, R. Tümler und H. Westmeyer, *Kernenergie* **2**, 1094 (1959).
- ¹³ R. Tümler, *Z. physikal. Chem.* **229**, 58 (1965)
- ¹⁴ M. v. Ardenne und K. Steinfeld, *Kernenergie* **3**, 717 (1960).
- ¹⁵ M. Spittler-Friedmann, S. Eggers und G. Spittler, *Mh. Chem.* **95**, 1740 (1964)
- ¹⁶ S. Shibata und Hsüch-Ching Chiang, *Phytochemistry* **4**, 133 (1965)
- ¹⁷ Ch. F. Culberson, *J. Pharmac. Sci.* **54**, 1815 (1965)
- ¹⁸ S. Huneck, *Z. Naturforschg.* **20b**, 1137 (1965).
- ¹⁹ G. Bendz, J. Santesson und C. A. Wachtmeister, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1188 (1965).
- ²⁰ G. Bendz, J. Santesson und C. A. Wachtmeister, *Acta chem. Scand.* **19**, 1185 (1965); S. Huneck und G. Follmann, *Bol. Univ. Chile* **7**, 7 (1965); S. Huneck und G. Follmann, *Z. Naturforschg.* **21b**, 90 (1966); S. Huneck und G. Follmann, *Ibid.* **21b**, 713 (1966).
- ²¹ E. E. Suominen, *Suomen Kemistilehti* **12B**, 26 (1939); *Chem. Abstr.*, 385 (1940).
- ²² S. Huneck und G. Follmann, *Z. Naturforschg.* **21b**, 91 (1966).
- ²³ P. A. Spillane, J. Keane und T. J. Nolan, *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.* **21** (N.S.), 333 (1936).
- ²⁴ S. Huneck, unveröffentlicht
- ²⁵ Y. Asahina und Y. Tanase, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **67**, 414 (1934).
- ²⁶ Ch. F. Culberson, *Phytochemistry* **4**, 951 (1965).
- ²⁷ Y. Asahina und S. Shibata, *Chemistry of lichen substances*, S. 146. Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo (1954).
- ²⁸ S. Huneck, *Z. Naturforschg.* **21b**, 80 (1966).
- ²⁹ C. A. Wachtmeister, *Acta Chem. Scand.* **12**, 147 (1958).
- ³⁰ T. A. Davidson und A. I. Scott, *J. Chem. Soc.* 4075 (1961).