

Hypothallin, ein weiterer Vertreter eines Aminosäure-aminoalkohol-esters aus der Krustenflechte *Schismatomma hypothallinum*

Hypothallin, a Further Representative of an Amino Acid Amino Alcohol Ester from the Crustose Lichen *Schismatomma hypothallinum*

Siegfried Huneck, Andrea Porzel, Jürgen Schmidt

Institut für Pflanzenbiochemie, Weinberg 3,
D-O-4050 Halle/Saale, Bundesrepublik Deutschland

und

Gerhard Follmann

Botanisches Institut, Universität Köln, Gyrhofstraße 15,
D-W-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland

Z. Naturforsch. **47c**, 785–790 (1992); eingegangen am 25. August 1992

Lichens, *Schismatomma hypothallinum*, Hypothallin, Amino Acid, Amino Alcohol Ester

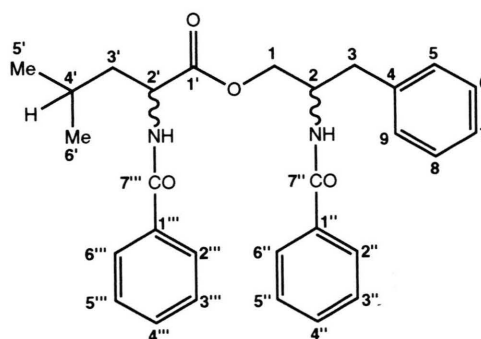
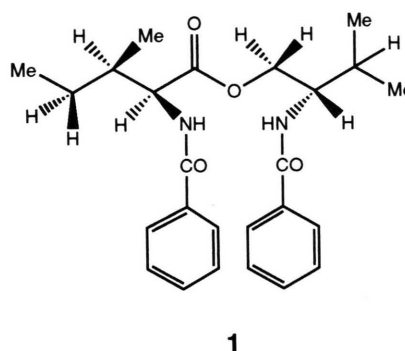
Hypothallin, a metabolite of the lichen *Schismatomma hypothallinum* (Lecanactidaceae, Opegraphales) has been structurally elucidated as (–)-N-benzoyl-L-phenylalaninyl-N'-benzoyl-L-leucinate by NMR and MS and by synthesis.

Einleitung

Schismatomma hypothallinum (Zahlbr.) Hasse (syn. *Platygrapha hypothallinum* Zahlbr.) ist eine seltenere, endemische, halophytische Krustenflechte der Küstenfelsen Kaliforniens und besonders der vorgelagerten Inseln [1]. Die Identität unseres Versuchsguts (B 17888) von Silikatgestein an der Pazifikküste nahe Monterey (Kalifornien, USA) wurde durch Typusvergleich verifiziert. Die Erstanalyse [2] ergab neben dem weit verbreiteten Depsid Lecanorsäure einen neuen sekundären Inhaltsstoff, Hypothallin, über dessen Strukturklärung und Synthese wir nachfolgend berichten.

Ergebnisse und Diskussion

Das hochaufgelöste Massenspektrum von Hypothallin ergab die Summenformel $C_{29}H_{32}N_2O_4$ (gef. 472,2337, ber. 472,2362), und das IR-Spektrum (in KBr) zeigte Banden bei 1530 und 1630 sowie 1723 cm^{-1} , charakteristisch für Benzamid- bzw. Esterbindungen. Das Vorliegen einer Benzamidgruppe wurde durch intensive Peaks bei m/z 105 ($C_6H_5-CO^+$, Basispeak) und m/z 122 ($C_6H_5-CO-NH_3$) im MS von Hypothallin bestätigt [3].



Sonderdruckanforderungen an S. Huneck.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0939–5075/92/1100–0785 \$ 01.30/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Nachdem wir kürzlich die Struktur von Arthonin aus der Arthoniaceae *Arthonia endlicheri* (Garov.) Oxner im Sinne von **1** aufklären konnten [3], lag die Vermutung nahe, daß es sich bei Hypothallin um eine verwandte Verbindung handelt. Laut ¹H-NMR-Spektrum (Tab. I) hat Hypothallin wie Arthonin zwei Benzamidgruppen, einen Leucyl- und einen Phenylalaninyl-Rest. Die Peaks im MS bei *m/z* 218 (**g**) und *m/z* 244 (**f**) und die ¹H-NMR-Signale bei 0,90 und 0,92 ppm (Me₂CH) sprechen für die Struktur **2** von Hypothallin mit zunächst unbekannter Stereochemie an den C-Atomen 2 und 2'. Um die Stereochemie dieser Chiralitätszentren festzulegen, haben wir Hypothallin aus L-Leucin und dem von L-Phenylalanin abgeleiteten Aminoalkohol L-Phenylalaninol nach Schema 1 synthetisiert.

(+)-L-Leucin (**3**) wird mit Chlorameisensäurebenzylester zum (–)-N-Benzoxycarbonyl-L-leucin (**4**) umgesetzt und dieses mit N-Benzoylphenylalaninol (**5**) in Gegenwart von 1,1'-Carbonyldiimidazol zum (–)-N-Benzoxycarbonyl-L-leucyl-L-phenylalaninylester (**6**) kondensiert. Der Benzoxycarbonylrest in **6** wird mit HBr in AcOH abgespalten und das resultierende Amin mit Benzoylchlorid in

Pyridin zum (–)-N-Benzoyl-L-leucyl-N'-benzoyl-L-phenylalaninylester (**7**) bezoyliert. Dieses Syntheseprodukt erwies sich im Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, IR, MS und ¹H-NMR-Spektrum identisch mit dem aus *S. hypothallinum* isolierten Hypothallin.

(–)-Phenylalaninol gibt mit 2 mol Benzoylchlorid in Pyridin (–)-N,O-Dibenzoylphenylalaninol (**8**) und (–)-N-Benzoylphenylalaninol mit Ac₂O-Pyridin (–)-N-Benzoyl-O-acetylphenylalaninol (**9**).

Die ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **4**, **5**, **6**, **7**, **8** und **9** sind in Tabelle II zusammengefaßt. Die Zuordnung erfolgte auf der Grundlage der APT-Spektren, der bekannten Zuordnung von Arthonin (**1**) [3] und unter Berücksichtigung der Substituenteneinflüsse.

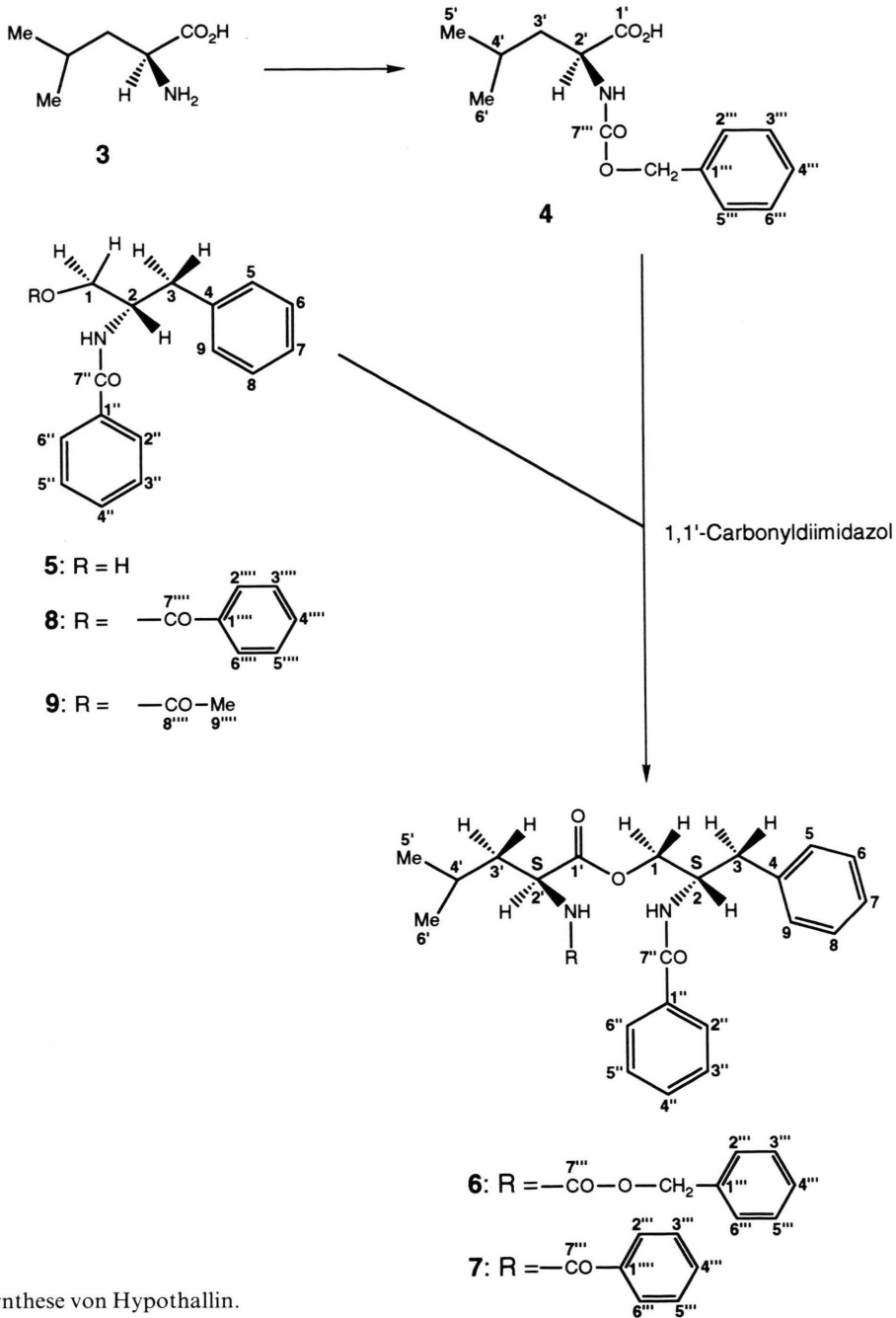
Das massenspektrometrische Verhalten von Hypothallin (**2**) ist dem des Arthonin (**1**) sehr ähnlich (Schema 2) [3]. Durch die Schlüsselbruchstücke **a–k** werden die einzelnen Struktureinheiten determiniert (Schema 2).

Für die Zugehörigkeit der Aminosäure bzw. des Aminoalkohols zur gleichen L-Reihe spricht ferner das Vorkommen von L-Leucin in Epanorin

Tab. I. ¹H-chemische Verschiebungen (ppm), Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (Hz, in Klammern) der Verbindungen **2**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8** und **9** (300 MHz, Lösungsmittel CDCl₃ {**2**, **4**, **5**, **7**, **8**, **9**} bzw. DMSO-*d*₆ {**6**}).

H	2	4	5	6	7	8	9
1a	4,60 dd (11,3/3,2)		3,82 br. d (11,0)	4,20 dd (10,7/7,6)	4,54 dd (11,3/3,3)	ca. 4,4 m	4,22 dd (11,5/
1b	4,07 dd (11,3/4,5)		3,72 br. dd (11,0/4,6)	ca. 4,1, überl.	4,06 dd (11,3/4,6)	ca. 4,4 m	4,14 dd (11,5/
2	ca. 4,7 m, überl.		4,375 m	4,48 m	ca. 4,7 m, überl.	4,75 m	4,62 m
3a	3,10 dd (13,6/6,2)		3,01 d (7,3)	ca. 2,9 m	3,07 dd (13,7/6,5)	3,13 dd (13,6/5,8)	3,05 dd (13,7/
3b	3,01 dd (13,7/8,1)		3,01 d (7,3)	ca. 2,9 m	2,99 dd (13,7/8,4)	2,99 (13,5/7,9)	2,90 dd (13,7/
5, 6, 7, 8, 9	7,3–7,2		7,3–7,2	7,3–7,1	7,3–7,2	7,3–7,2	7,3–7,2
NH	6,47 d (6,8)*		6,37 d (6,4)	8,31 d (8,5)*	6,72 d (6,8)*	6,70 d (8,1)	6,49 d (8,1)
2'	ca. 4,7 m überl.	4,39 m		ca. 4,1, überl.	ca. 4,7 m, überl.		
3'a	ca. 1,75 m, überl.	1,67 m		1,43 m	ca. 1,75 m, überl.		
3'b	ca. 1,75 m, überl.	1,56 m		1,43 m	ca. 1,75 m, überl.		
4'	ca. 1,75 m, überl.	1,70 m		1,58 m	ca. 1,75 m, überl.		
5*	1,01 d (6,4)	0,94 d (6,5)		0,75 d (6,4)	0,98 d (6,0)		
6*	0,99 d (6,3)	0,93 d (6,5)		0,74 d (6,5)	0,96 d (6,1)		
NH'	6,75 d (8,5)*	5,48 d (8,4)		7,69 d (7,9)*	6,83 d (8,6)*		
2'', 6''	ca. 7,7		7,7 d (8)	7,75 d (8,4)	ca. 7,7	7,71 d (8,4)	7,71 d (8,4)
3'', 4'', 5''	7,5–7,2		7,5–7,3	7,5–7,3	7,5–7,3	7,5–7,3	7,5–7,3
2''', 6'''	ca. 7,7	7,3–7,2		7,3–7,2	ca. 7,7		
3''', 4''', 5'''	7,5–7,2	7,3–7,2		7,3–7,2	7,5–7,3		
OCH ₂		ca. 5,1 m		5,00 s			
2''', 6'''						8,03 d (8,1)	
3''', 4''', 5'''						7,55–7,3	
9'''							2,08 s

* Zuordnung vertauschbar.



Schema 1. Synthese von Hypothallin.

und von L-Phenylalanin in Rhizocarpsäure, beides Pulvinsäurederivate aus *Acarospora*-, *Calicium*-, *Lecanora*- und *Rhizocarpon*-Arten [4].

Gemeinsam mit *Lecanactis* wurde die Gattung *Schismatomma* früher zu den Lecanactidaceen in-

nerhalb der Thelotremales gestellt. Alle chemischen, morphologischen und ontogenetischen Charakteristika deuten jedoch darauf hin, daß es sich hierbei um einen Formenschwarm der Opegraphales s.l. handelt [5]. Chemotaxonomisch er-

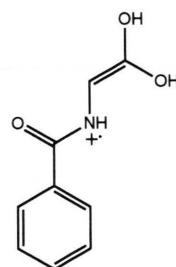
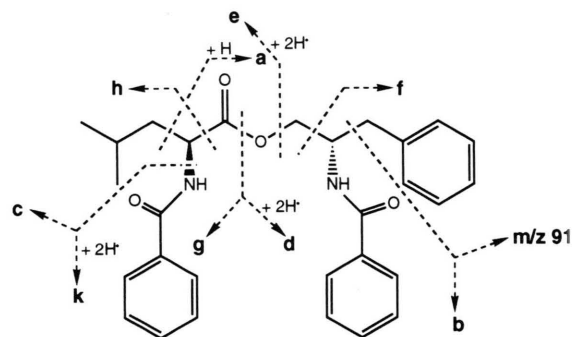
Tab. II. ^{13}C -chemische Verschiebungen (ppm) der Verbindungen **4**, **5**, **6**, **7**, **8** und **9** (75,5 MHz, Lösungsmittel CDCl_3 {**4**, **5**, **7**, **8**, **9**} bzw. $\text{DMSO}-d_6$ {**6**}).

C	4	5	6	7	8	9
1		64,4	65,5*	65,1	65,2	64,8
2		53,3	52,3	52,1	50,5	50,2
3		37,1	‡	40,8	37,5	37,4
4		137,5	138,2	137,3	136,9	136,9
5, 9		129,2	129,0	129,2	129,6*	129,2
6, 8		128,8*	128,3*	128,3*	128,7*	128,6*
7		126,8	126,2	126,7	126,8	126,8
1'	177,0		172,7	173,1		
2'	52,3		49,6	50,4		
3'	41,2		36,4	37,4		
4'	24,6		24,1	25,4		
5'*	22,7		22,5	22,6		
6'*	21,6		21,1	22,1		
1''		134,3	134,4	134,5	134,3	134,3
2'', 6''		126,9	127,1	127,1	126,9	126,9
3'', 5''		128,6*	128,2*	128,7*	128,5*	128,5*
4''		131,9	131,1	131,2	131,5	131,5
7''		†	166,4	167,2*	167,2 ⁺	167,0
1'''	136,0		136,8	133,5		
2''', 6'''	128,4		127,8	127,1		
3''', 5'''	128,4		128,1*	128,5*		
4'''	127,9		127,8*	131,8		
7'''	156,3		156,1	167,7*		
OCH_2	67,0		65,4*			
1''''					129,6	
2''', 6'''					129,3*	
3''', 5'''					128,4*	
4'''					133,3	
7'''					166,8 ⁺	
8'''						171,4
9'''						20,8

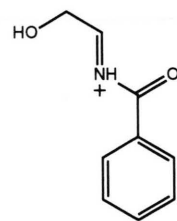
*, *, + In der jeweiligen Spalte vertauschbar.

† Signal wegen zu geringem Signal/Rausch-Verhältnis nicht sichtbar.

‡ Signal von Lösungsmittelsignal verdeckt.



i, m/z 179



j, m/z 164

Schema 2. Massenspektrometrische Fragmentierung von Hypothallin (**2**).

scheint es aufschlußreich, daß auch *Arthonia* mit dem eingangs erwähnten Arthonin in diesem Verwandtschaftskreis angesiedelt ist.

S. Huneck dankt dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) für die 1992 gewährte finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. P. Franke (FU Berlin) für die hochaufgelösten MS-Daten von Hypothallin.

Experimentelles

Das IR-Spektrum von natürlichem Hypothallin wurde mit einem Unicam-SP-200-Gerät, alle ande-

ren IR-Spektren mit einem Zeiss Specord 75 IR aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AM-300-Gerät, das hochaufgelöste MS mit einem AEI-MS 902S und die übrigen Massenspektren mit einem AMD 402 gemessen.

Hypothallin

Durch Extraktion von *S. hypothallinum*; aus MeOH seidige Nadelchen vom Schmp. 176–177 °C und R_f 0,55 (Merck SiO_2 , *n*-Hexan:Et₂O: HCO₂H = 20:30:6, Jod). UV, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 228 nm (log ϵ 4,32). IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 700, 760, 800, 856, 928, 964, 1030, 1074, 1100, 1130, 1160, 1198, 1290, 1305, 1342,

1362, 1390, 1450, 1490, 1530, 1572, 1598, 1630, 1723, 2960, 3350 cm^{-1} . MS, m/z 472 (0,6%, M^+), 416,1721 (**a**, 0,6, ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ 416,1735), 381,1807 (**b**, 9, ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4$ 381,1814), 351,1850 (**c**, 5, ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ 351,1834), 256,1317 (**d**, 2, ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_2$ 256,1337), 238,1244 (**[d-H}_2\text{O]**, 4, ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}$ 238,1231), 236,1297 (**e**, 2, ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_3$ 236,1287), 224,1070 (**f**, 2, ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}$ 224,1075), 218,1174 (**g**, 24, ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_2$ 218,1180), 190,1223 (**h**, 17, ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}$ 190,1231), 179,0585 (**i**, 3, ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ 179,0587), 164,0729 (**j**, 6, ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2$ 164,0711), 146,0610 (**[j-H}_2\text{O]**, 46, ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}$ 146,0605), 122,0597 (**k**, 3, ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}$ 122,0605), 118 (8), 105,0335 (100, ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ 105,0340), 91 (13), 77 (38).

(-)-*N*-Benzoxycarbonyl-*L*-leucin (**4**)

Aus (+)-*L*-Leucin (13,1 g, 1 mol) in 4*n*-NaOH (25 ml) und portionsweiser Zugabe von Chlorameisensäurebenzylester (22 g) und 4*n*-NaOH (25 ml) unter Schütteln im Eisbad innerhalb von 15 min. Nach weiteren 20 min Schütteln bei R.T. wird der Ansatz 2 × mit Et_2O (je 50 ml) gewaschen, die wäßrige Phase im Eisbad mit conc. HCl angesäuert und ausgeethert. Die etherische Phase wird mit H_2O gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft: **4** (26,5 g) als zähes Öl vom Drehwert $[\alpha]_{\text{D}}^{24} -5,5$ (CHCl_3 , c 1,57) und R_f 0,34 (Merck SiO_2 , *n*-Hexan: Et_2O : HCO_2H = 20:30:6, Jod). $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (265,30). MS, m/z 265 (4%, M^+), 220 (3), 176 (16), 151 (3), 126 (4), 108 (100), 107 (58), 91 (63), 79 (34), 74 (10), 59 (13). IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ 680, 725, 770, 905, 1020, 1040, 1120, 1170, 1220, 1270, 1330, 1365, 1380, 1410, 1450, 1470, 1500, 1510, 1525, 1540, 1675, 1680, 1710, 1725, 2950, 3325 cm^{-1} .

N-Benzoyl-*L*-phenylalaninol (**5**)

Aus (-)-*L*-Phenylalaninol [3,02 g, Fluka, Schmp. 91–92 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -23,2$ (EtOH , c 5,0)] in Pyridin (10 ml) und Benzoylchlorid (3 g) bei 0 °C; nach 24 h bei R.T., üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus CHCl_3 - C_6H_6 Nadeln vom Schmp. 166–168 °C und R_f 0,13 (Merck SiO_2 , CHCl_3 : MeOH = 20:0,4, Jod). $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (255,31). McCorkindale *et al.* [6] geben den Schmp. 171–173 °C an. MS, m/z 255 (0,7%, M^+),

224 (3), 164 (30), 146 (7), 122 (8), 105 (100), 91 (8), 77 (32).

(-)-*N*-Benzyloxycarbonyl-*L*-leucyl-*L*-phenylalaninylester (**6**)

(-)-*N*-Benzyloxycarbonyl-*L*-leucin (4,57 g) wird in CHCl_3 (100 ml, über CaCl_2 getrocknet) bei R.T. gelöst und mit *N,N'*-Carbonyldiimidazol (4,19 g) 1 h bei R.T. gerührt; dann wird portionsweise in Abständen von 30 min innerhalb von 3 h (-)-*N*-Benzoylphenylalaninol (4,4 g) hinzugefügt und 10 Tage bei R.T. gerührt. Der ungelöste Anteil wird abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 10 ml Hexan verrührt, abgesaugt und 2 × aus CHCl_3 - MeOH umkristallisiert: 2,56 g **6** in Nadelchen vom Schmp. 195–196 °C und $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -25,7$ (CHCl_3 , c 1,05). $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5$ (502,59). MS, m/z 502 (0,6%, M^+), 411 (8), 303 (5), 254 (4), 238 (7), 147 (8), 146 (72), 133 (12), 122 (11), 117 (5), 116 (5), 108 (12), 107 (8), 106 (7), 105 (100), 91 (39), 79 (10), 97 (20). IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 470, 540, 665, 690, 740, 770, 790, 840, 990, 1025, 1050, 1100, 1120, 1200, 1225, 1260, 1280, 1310, 1320, 1340, 1360, 1390, 1450, 1470, 1490, 1525, 1530, 1575, 1600, 1640, 1690, 1735, 2860, 2925, 3025, 3060, 3275, 3320 cm^{-1} .

(-)-*N*-Benzoyl-*L*-leucyl-*N'*-benzoyl-phenylalaninylester (**7**)

(-)-*N*-Benzyloxycarbonyl-*L*-leucyl-*L*-phenylalaninylester (2,5 g) werden in einer Lösung von HBr in AcOH (60 ml, 33% HBr) unter Schütteln gelöst und 2 h bei R.T. aufbewahrt; danach wird der Ansatz i. Vak. bei 40 °C einrotiert, der Rückstand 2 × mit je 20 ml Benzen abgedampft, in Pyridin (20 ml) gelöst und bei 0 °C mit Benzoylchlorid (0,8 ml) versetzt. Nach 48 h Aufbewahren bei R.T. wird wie üblich aufgearbeitet und das resultierende Gemisch aus zwei Verbindungen mit den R_f -Werten 0,53 und 0,46 mittels präparativer DC getrennt (Merck SiO_2 -PF 254+366 *n*-Hexan: Et_2O : HCO_2H = 20:30:6): Die Bande vom R_f 0,53 liefert nach Kristallisation aus MeOH den Ester **7** in Nadelchen vom Schmp. 176–177 °C und $[\alpha]_{\text{D}}^{24} -22,5$ (CHCl_3 , c 0,89). $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ (472,57). MS, m/z 472 (1%, M^+), 416 (2), 381 (20), 351 (6), 256 (3), 238 (3), 236 (4), 224 (2), 218 (29), 190 (19), 179 (2), 164 (4), 146 (43), 122 (2), 118 (10), 105 (100), 912 (14), 77 (11). IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 475, 575,

615, 665, 670, 755, 780, 840, 920, 955, 1020, 1070, 1100, 1125, 1150, 1200, 1270, 1285, 1310, 1340, 1370, 1390, 1440, 1450, 1470, 1490, 1520, 1525, 1530, 1540, 1575, 1600, 1635, 1645, 1655, 1730, 2920, 2960, 3310 cm^{-1} .

ORD (MeOH): $[\alpha]^{24}_D \frac{250 \quad 300 \quad 350 \quad 400 \text{ nm}}{-441 \quad -123 \quad -53 \quad -35}$.

(-)-*N,O*-Dibenzoyl-*L*-phenylalaninol (**8**)

Aus (-)-*L*-Phenylalaninol (0,5 g) und Benzoylchlorid (1 ml) in Pyridin (10 ml) bei R.T. in 24 h. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus MeOH Nadelchen vom Schmp. 163–164 °C und $[\alpha]^{24}_D -13,8$ (CHCl_3 , c 1,08). McCorkindale *et al.* [6] geben den Schmp. 170 °C an. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (359,41). MS, m/z 359 (0,5%, M^+), 281 (0,3), 268

(8), 238 (14), 224 (3), 146 (65), 105 (100), 91 (7), 77 (30). IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 470, 480, 565, 590, 665, 690, 710, 750, 790, 830, 870, 925, 970, 1020, 1065, 1090, 1125, 1150, 1170, 1180, 1280, 1315, 1355, 1375, 1450, 1455, 1480, 1485, 1530, 1540, 1575, 1600, 1630, 1710, 1720, 3050, 3060, 3300 cm^{-1} .

N-Benzoyl-*O*-acetyl-*L*-phenylalaninol (**9**)

Aus (-)-*N*-Benzoyl-*L*-phenylalaninol (0,3 g) in Pyridin (5 ml) und Ac_2O bei R.T. in 48 h. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus MeOH Nadelchen vom Schmp. 125–127 °C und $[\alpha]^{25}_D -21,5$ (CHCl_3 , c 0,93). $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (297,34). MS, m/z 297 (0,8%, M^+), 237 (0,3), 224 (1), 206 (3), 146 (33), 105 (78), 77 (55), 51 (32), 43 (100).

[1] H. E. Hasse, Contr. U.S. Nat. Herb. **17** (1), 1 (1913).

[2] S. Huneck und G. Follmann, Bryologist **72**, 28 (1969).

[3] S. Huneck, A. Porzel und J. Schmidt, Tetrahedron Asymmetrie, im Druck.

[4] C. F. Culberson, Chemical and Botanical Guide to

Lichen Products, University of North Carolina Press, Chapel Hill 1969.

[5] A. Tehler, Canad. J. Bot. **68**, 2458 (1990).

[6] N. J. McCorkindale, R. C. Baxter, T. P. Roy, H. S. Shields, R. M. Stewart und S. A. Hutchinson, Tetrahedron **34**, 2791 (1978).