PHILIPPIA III/1: 9–19 1976

GERHARD FOLLMANN und SIEGFRIED HUNECK

Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe

CXII

Neue Flechtenanalysen. 5 *

Abstract

The secondary metabolic products of 20 lichen species belonging to various systematical units have been analyzed by thin layer chromatography, infrared and mass spectrometry, microcristallographical and other microchemical methods, 15 of these for the first time. The distribution patterns of the lichen substances found and the chemotaxonomical consequences of the observations made are briefly discussed. Sulphurellin is described as a new lichen product of hitherto unknown structure (*Lecanora sulphurella* HEPP, Spain). The following specific compounds are first records for the corresponding lichen taxa: atranorin for the order Arthoniales (*Sagenidium candidum* [MUELL.-ARG.] FOLLM., Chile), calycin for the family Lecanoraceae (*Lecanora sulphurella* HEPP, Spain), psoromic acid for the family Pertusariaceae (*Ochrolechia szatalaensis* VERS., Canary Islands), constictic acid for the family Physciaceae (*Buellia zoharyi* GALUN, Spain), gyrophoric acid for the family Teloschistaceae (*Caloplaca carphinea* [E. M. FRIES] JATTA var. *scoriophila* [MASS.] J. STEIN., Spain), portentol for the genus *Dirina* (*Dirina patronii* BAGL., Spain), atranorin for the genus *Huilia* (*Huilia flavocaerulescens* [HORN.] HERT., Federal Republic of Germany), protocetraric and fumarprotocetraric acids for the genus *Omphalodina* (*Omphalodina bullata* FOLLM. et CRESPO, Spain), and protocetraric acid for the genus *Sagenidium* (*Sagenidium candidum* [MUELL.-ARG.] FOLLM., Chile).

Einleitung

Im Hinblick auf die immer stärker beachtete Chemotaxonomie und Chemosystematik der Lichenophyten legten wir in den letzten Jahren die Ergebnisse einer Reihe von Erstuntersuchungen oder Nachuntersuchungen von Vertretern der verschiedensten Formenkreise vor, wobei – im Gegensatz zu Gruppenrevisionen – die Auswahl vor allem vom verfügbaren Analysenmaterial abhing (FOLLMANN und HUNECK 1970, 1972, 1974, HUNECK und FOLLMANN 1971). Diese Zusammenstellung soll hier fortgesetzt werden. Aus bibliographischen Gründen numerieren wir die Folge jetzt fortlaufend durch.

Arbeitsweise

Die Herkunftsangaben entsprechen den auf Vereinheitlichung abzielenden Vorschlägen C. F. CULBERSONs (1970). Zur Orientierung wurden stets die üblichen Tüpfelreaktionen durchgeführt. Das lufttrockene und gemahlene Flechtenmaterial wurde mit den jeweils angegebenen Lösungsmitteln extrahiert und die Extrakte wie beschrieben präparativ aufgearbeitet oder direkt dünnschichtchromatographisch untersucht. Erstanalysen sind mit einem * gekennzeichnet; außerdem finden folgende Abkürzungen Anwendung: DC = Dünnschichtchromatographie,

* HUNECK, S., 1976: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CXI. Inhaltsstoffe von Pyxine coccifera. Phytochemistry **15**: im Druck.

F = Schmelzpunkt, IR = Infrarotspektrometrie, K = Kaliumhydroxid, KASSEL = Flechtenherbar des Naturkundemuseums im Ottoneum zu Kassel, LE = Lichenes Exsiccati Selecti a Museo Historiae Naturalis Casselensi Editi, MK = Mikrokristallisation, MS = Massenspektrometrie, N = Natriumhypochlorit, P = p-Phenylendiamin, PA = präparative Aufarbeitung, TM = Trockenmasse, TR = Tüpfelreaktion.

Ergebnisse

1. Acarospora charidema (CLEM.) LLIM. *

Synonymie: *Lecanora charidema* CLEM.
Familie: Acarosporaceae
Herkunft: Spanien, Almería, Cabo de Gata
Substrat: Kieselgestein (pH 6,8)
Herbar: KASSEL 25 878
Methode: DC, PA, TR

Das Lager reagiert nicht mit den üblichen lichenologischen Prüfmitteln (K, K + N, N, P). Aus dem Acetonextrakt von 2,0 g Thallushomogenat ergeben sich 6 mg (= 0,3 % TM) des Pulvinsäurederivats Rhizocarpsäure. Das DC weist eine weitere Verbindung vom R_F 0,58 aus (Kieselgel PF 254 + 366, Hexan/Äther/Ameisensäure = 75 : 40 : 10, UV), die noch nicht zugeordnet werden konnte. Die Art führt also u. a. den Hauptinhaltsstoff aller gelben *Acarospora*-Formen (subgen. *Xanthothallia*, FOLLMANN und HUNECK 1971).

2. Acarospora placodiiformis MAGN. *

Familie: Acarosporaceae
Herkunft: Spanien, Madrid, Ciempozuelos
Substrat: Gipsboden (pH 7,5)
Herbar: KASSEL 25 551 (LE 101)
Methode: DC, MS, PA, TR

Das Lager läßt keine Farbreaktion mit K, K + N, N oder P erkennen. Aus 5,5 g Trockenpulver fallen nach Extraktion mit Aceton 50 mg (= 1,0 % TM) des Pulvinsäurederivats Rhizocarpsäure und 5 mg (= 0,1 % TM) eines Triterpens mit der Summenformel $C_{30}H_{52}O_2$ (massenspektrometrisch bestimmte Molmasse 444) vom F 248 – 249 ° C an, das jedoch ebenfalls aus Substanzmangel nicht identifiziert werden konnte. Auch diese Bodenflechte teilt demnach den Rhizocarpsäuregehalt mit allen bisher analysierten Sippen der Untergattung *Xanthothallia* und verdankt ihr die leichte Gelbfärbung (FOLLMANN und HUNECK 1971).

3. Buellia zoharyi GALUN

Familie: Physciaceae
Herkunft: Spanien, Madrid, Ciempozuelos
Substrat: Gipsboden (pH 7,3)
Herbar: KASSEL 25 606 (LE 122)
Methode: DC, TR

Die Rinde reagiert mit K gelb, mit P orange, das Mark mit K gelb gegen rot, mit P ebenfalls orange. Das DC des Acetonextrakts weist das Depsid Atranorin sowie die Depsidone

Norstictinsäure, Stictinsäure und Constictinsäure aus. GALUN (1970) wies bei *Buellia zoharyi* GALUN aus Israel mittels Mikrokristallisationstest bereits Atranorin und Stictinsäure nach, wobei es sich um die Hauptkomponenten handeln dürfte. Norstictinsäure kommt bei mehreren Physciaceen vor; Constictinsäure stellt dagegen einen Neufund für die gesamte Familie dar. Davon abgesehen, weisen nur wenige *Buellia*-Arten ein so reiches Sekundärstoffspektrum auf, was auf einen hohen Differenzierungsgrad schließen läßt, der sich hier auch morphologisch manifestiert (HUNECK und FOLLMANN 1970).

4. Caloplaca carphinea (E. M. FRIES) JATTA var. scoriophila (MASS.) J. STEIN. *

Synonymie: *Caloplaca scoriophila* (MASS.) ZAHLBR.
Familie: Teloschistaceae
Herkunft: Spanien, Almería, Cabo de Gata
Substrat: Kieselgestein (pH 7,0)
Herbar: KASSEL 25 861 (LE 144)
Methode: DC, PA, TR

Die Rinde zeigt eine schwachgelbe K-Reaktion, das Mark färbt sich mit K + N sowie N rot. Der Ätherextrakt von 4,75 g Flechtenpulver liefert 50 mg (= 1,1 % TM) des Dibenzofuranderivats (–) - Usninsäure und 100 mg (= 2,1 % TM) des Tridepsids Gyrophorsäure. In den Apothecien lassen sich mittels DC ferner die beiden familiencharakteristischen Anthrachinone Emodin und Parietin nachweisen. In der typischen *Caloplaca carphinea* (E. M. FRIES) JATTA fand SANTESSON (1970) bis auf Gyrophorsäure die gleichen Verbindungen. Usninsäure ist ein seltener Inhaltsstoff der Gattung und kommt nach SANTESSON (1970) neben *Caloplaca carphinea* (E. M. FRIES) JATTA lediglich noch in *Caloplaca cuyabensis* (MALME) ZAHLBR., *Caloplaca limitosa* (NYL.) OLIV. und *Caloplaca stenospora* (MALME) ZAHLBR. vor. Gyrophorsäure stellt dagegen offenbar einen Neufund für die gesamten Teloschistaceen dar (W. L. CULBERSON und C. F. CULBERSON 1970).

5. Cetraria islandica (L.) ACH. f. stygia ANDERS *

Familie: Parmeliaceae
Herkunft: Spanien, Teruel, Sierra de la Costera
Substrat: Kalkboden (pH 7,5)
Herbar: KASSEL 25 863 (LE 163)
Methode: PA, TR

Das Mark verfärbt sich mit K gelb, mit P orange. Aus 5,0 g Thallushomogenat ergeben sich nach Extraktion mit Aceton 40 mg (= 0,8 % TM) des Depsidons Fumarprotocetrarsäure und 5 mg (= 0,1 % TM) der Lactoncarbonsäure (+) - Protolichesterinsäure. Die Sekundärstoffausstattung dieses stark abweichenden Ökotyps entspricht also derjenigen der europäischen Normalform (C. F. CULBERSON 1969).

6. Cornicularia aculeata (SCHREB.) ACH. var. acanthella (ACH.) ACH. *

Synonymie: *Cornicularia tenuissima* (L.) ZAHLBR. var. *acanthella* (ACH.) ZAHLBR.
Familie: Parmeliaceae
Herkunft: Kanarische Inseln, Gran Canaria, Lomo del Bermejal
Substrat: Lavagrus (pH 6,9)
Herbar: KASSEL 22 047
Methode: PA, TR

Das Lager reagiert nicht mit den üblichen lichenologischen Prüfmitteln (K, K + N, N, P). Aus dem Acetonextrakt fallen jedoch nach Kristallisation aus Methanol/Wasser Blättchen der Lactoncarbonsäure (+)-Protolichesterinsäure vom F 105 – 106 ° C an. Damit führt die morphologisch stark abgeänderte Varietät den gleichen Inhaltsstoff wie die typische Art, über die bereits zahlreiche Analysendaten vorliegen (C. F. CULBERSON 1969, 1970).

7. Dirina patronii BAGL.

Synonymie: *Dirina repanda* (E. M. FRIES) NYL. var. *schistosa* BAGL.
Familie: Roccellaceae
Herkunft: Spanien, Almería, Cabo de Gata
Substrat: Basalttuff (pH 7,1)
Herbar: KASSEL 25 862 (LE 147)
Methode: DC, IR, PA, TR

Die Rinde färbt sich mit N rot. Der Acetonextrakt von 2,76 g Flechtenpulver wird eingedampft, der Rückstand mit 10 ml Benzol erwärmt, vom Ungelösten (A) abfiltriert und das Filtrat über 10 g Aluminiumoxid chromatographiert. 10 ml Benzol eluieren einen gelben Farbstoff, der aber aus Substanzmangel nicht kristallin erhalten wurde; wahrscheinlich handelt es sich um ein Karotinoid. Weitere 40 ml Benzol eluieren ein festes Produkt, das nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol in farblosen rechteckigen Prismen vom F 230 – 232 ° C resultiert und im R_F-Wert (0,35, Al_2O_3, Akt. II, neutral, $CHCl_3$, thermische Zersetzung) und IR-Spektrum mit dem cycloaliphatischen Lacton Portentol identisch ist (Ausbeute: 5 mg = 0,02 % TM). A liefert nach Kristallisation aus Methanol/Wasser 0,11 g (= 0,38 % TM) des Depsids Erythrin in farblosen Nädelchen vom F 152 – 153 ° C. Die letztgenannte Verbindung wiesen wir bereits mittels DC in einer korsischen Probe von *Dirina patronii* BAGL. nach (HUNECK und FOLLMANN 1971). Der spezifische Roccellaceeninhaltsstoff Portentol war dagegen bisher noch nicht aus krustenförmigen Sippen der Familie bekannt. Dies belegt einmal mehr die Berechtigung der Vereinigung der Dirinaceen mit den Roccellaceen (HUNECK und FOLLMANN 1968).

8. Huilia flavocaerulescens (HORN.) HERT. *

Synonymie: *Lecidea albocaerulescens* (WULF.) ACH. f. *flavocaerulescens* (HORN.) SCHAER.
Familie: Lecideaceae
Herkunft: Bundesrepublik Deutschland, Hessen, Meißner
Substrat: Säulenbasalt (pH 6,8)
Herbar: KASSEL 25 988
Methode: DC, TR

Das Lager reagiert nicht mit den gebräuchlichen lichenologischen Testsubstanzen (K, K + N, N, P). Das DC des Acetonextrakts zeigt jedoch geringe Mengen des Depsids Atranorin an. Zwar handelt es sich hierbei um einen Neufund für die phytochemisch noch weitgehend unbekannte Gattung; Atranorin kommt jedoch verhältnismäßig häufig innerhalb anderer Lecideaceengruppen vor (LEUCKERT und HERTL 1967). Aufgrund des spärlichen Untersuchungsmaterials konnte der gelbe Thallusfarbstoff noch nicht gefaßt werden.

9. Hypogymnia tubulosa (SCHAER.) HAV.

Synonymie: *Parmelia tubulosa* (SCHAER.) BITT.
Familie: Parmeliaceae
Herkunft: Spanien, Madrid, Sierra de Guadarrama
Substrat: Nadelbaumborke (pH 6,3)
Herbar: KASSEL 25 609 (LE 127)
Methode: DC, TR

Die Rinde färbt sich mit K und P gelb. Das DC des Acetonextrakts weist das Depsid Atranorin und das Depsidon Physodsäure, dazu eine nicht identifizierte phenolische Verbindung aus. Bisher wurden noch keine aus dem Mittelmeerraum stammenden Proben der *Hypogymnia physodes* (L.) NYL. nahestehenden Art untersucht. Hiernach entspricht die Sekundärstoffausstattung, die unbekannte Substanz eingeschlossen, derjenigen nordamerikanischer sowie nord- und mitteleuropäischer Populationen (KROG 1968, NUNO 1964).

10. Lecanora sulphurella HEPP *

Synonymie: *Lecanora luteola* J. STEIN.
Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Spanien, Almería, Cabo de Gata
Substrat: Andesittuff (pH 6,9)
Herbar: KASSEL 25 860 (LE 170)
Methode: DC, PA, TR

Das Lager reagiert mit K bzw. P schwach gelb, mit N dagegen rot, mit K + N kräftig rot. Der Acetonextrakt von 0,6 g Thallushomogenat wird eingedampft und der Rückstand mit 10 ml Äther behandelt, wobei sich farblose Kristalle abscheiden (50 mg = 8,3 % TM), die ein Gemisch der Depside Atranorin und Chloratranorin darstellen. Die Kristalle werden abgesaugt und das Filtrat langsam eingedunstet, wobei 1 mg (= 0,16 % TM) der Tetronsäure Calycin in roten Nadeln vom F 248 – 249 ° C auskristallisiert. Dieses wird ebenfalls abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Das ätherische Restfiltrat wird mit 10 % $NaHCO_3$-Lösung geschüttelt, die wäßrige Phase mit 10 % H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und der Rückstand dreimal aus Methanol/Wasser umkristallisiert: 40 mg (= 6,64 % TM) farblose Nädelchen vom F 150 – 151 ° C (Zersetzung) und roter N-Reaktion. Die Strukturaufklärung dieses neuen Flechtenstoffes, den wir Sulphurellin nennen, ist im Gange. Außer durch Calycin wird die gelbe Lagerfarbe offenbar durch ein weiteres Pigment hervorgerufen, das weder mit Epanorin, Pinastrinsäure, Pulvinsäure, Rhizocarpsäure noch Vulpinsäure identisch ist und vorläufig nicht zur Kristallisation zu bringen war. Möglicherweise liegt auch hier ein Karotinoid vor.

Herkunft: Kapverdische Inseln, Sao Vicente, Monte Verde
Substrat: Andesittuff (pH 6,8)
Herbar: KASSEL 25 990
Methode: DC, TR

Die Tüpfelreaktionen des Lagers unterscheiden sich nicht von denen der vorgenannten spanischen Aufsammlung (K gelb, K + N rot, N rot, P gelb). Der Acetonextrakt von 0,1 g

Flechtenpulver enthält laut DC die Depside Atranorin und Chloratranorin, den neuen Flechtenstoff Sulphurellin und ein gelbes Pigment vom R_F 0,52 (Kieselgel PF 254 – 366, Ameisensäure/Äther/Hexan = 6 : 24 : 39), wobei es sich weder um Lichexanthon, Pinastrinsäure oder Usninsäure handelt. Die Identifizierung dieses Farbstoffs muß ebenfalls weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. *Lecanora sulphurella* HEPP ist bisher von den makronesischen Inselgruppen der Kapverden, Kanaren und Madeira sowie aus Südwestspanien bekannt. Möglicherweise haben sich innerhalb dieses disjunkten Areals verschiedene chemische Rassen herausgebildet. In diesem Zusammenhang sei auch darauf hingewiesen, daß die gelbe Lagerfarbe je nach Standort zwischem sattem Eigelb und hellem Strohgelb schwankt. Die beiden Depside werden von vielen anderen *Lecanora*-Arten der verschiedensten Verwandtschaftskreise synthetisiert; die Tetronsäure – u. a. Charakterstoff der Candelariaceen und Stictaceen – stellt jedoch einen Neufund für die gesamten Lecanoraceen dar. Die übrigen gelben *Lecanora*-Arten verdanken ihre Lagerfärbung gewöhnlich Xanthonen wie Arthothelin, Norlichexanthon oder Thiophansäure. Diese vorläufigen Ergebnisse lassen bereits erkennen, daß *Lecanora sulphurella* HEPP chemosystematisch betrachtet nicht nur eine sehr isolierte Stellung einnimmt, sondern in dieser Hinsicht auch bereits eine ungewöhnliche Entwicklungshöhe erreicht hat (W. L. CULBERSON und C. F. CULBERSON 1970).

11. Lepraria crassissima (HUE) LETT. var. isidiata LLIM. *

Familie: Leprariaceae
Herkunft: Spanien, Almería, Sorbas
Substrat: Gipsboden (pH 7,2)
Herbar: KASSEL 25 606 (LE 128)
Methode: PA, TR

Das Lager verfärbt sich mit K sowie P gelb. Der Ätherextrakt von 24,0 g Thallushomogenat liefert 30 mg (= 0,12 % TM) des Depsidons Atranorin und 5 mg (= 0,02 % TM) der Fettsäure Roccellsäure in Plättchen vom F 127 – 128 ° C. Das Depsid findet sich sowohl in der typischen Art als auch bei anderen weißen oder grauen *Lepraria*-Sippen (FOLLMANN und HUNECK 1970). Zum Teil führen diese auch die Fettsäure, welche als typischer Arthonialeninhaltsstoff bezeichnet werden darf.

12. Ochrolechia szatalaensis VERS.

Familie: Pertusariaceae
Herkunft: Kanarische Inseln, Gran Canaria, Sierra de Tamadaba
Substrat: Nadelbaumborke (pH 6,5)
Herbar: KASSEL 25 539 (LE 130)
Methode: DC, TR

Das Lager reagiert mit K bzw. P sehr schwach gelb. Das DC des Acetonextrakts weist die Depsidone Psoromsäure und Variolarsäure aus, beide in geringen Konzentrationen. Bezüglich Variolarsäure wird damit der mikrokristallographisch gewonnene Befund VERSEGHIs (1959) bestätigt. Psoromsäure war dagegen noch nicht aus Pertusariaceen bekannt. Dies spricht m. E. für die frühere Zuordnung der Gattung zu den Lecanoraceen. Da zudem die Mehrzahl der *Ochrolechia*-Taxa „primitive" Depside führt, steht die morphologisch gering differenzierte *Ochrolechia szatalaensis* VERS. chemosystematisch bereits auf einem verhältnismäßig hohen Niveau (FOLLMANN 1975).

13. Omphalodina bullata FOLLM. et CRESPO — Typus *

Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Spanien, Toledo, Sierra de Altamira
Substrat: Kieselgestein (pH 6,5)
Herbar: KASSEL 25 979
Methode: DC, IR, PA, TR

Die Rinde färbt sich mit K gelb, dann rotbraun, mit P von gelb über orange nach rot; das Mark zeigt die gleiche P-Reaktion. 17,0 g Flechtenpulver werden 4 Tage mit Äther extrahiert, der Extrakt eingedampft, der Rückstand in 10 ml Chloroform aufgenommen, das Ungelöste (A) abfiltriert und das Filtrat mit Methanol bis zur Kristallabscheidung eingeengt. Die Kristalle werden abgesaugt und erneut aus Chloroform/Methanol umkristallisiert: 0,4 g (= 2,4 % TM) des Dibenzofuranderivats (−) - Usninsäure in gelben Prismen vom F 200 — 201 ° C und $[\alpha]$ 23/D — 498 ° (c 0,8, $CHCl_3$). Die Mutterlauge wird eingeengt, das ausgeschiedene Produkt auf einem Tonteller abgesaugt und wiederum aus wenig Methanol umkristallisiert: 2 mg (= 0,012 % TM) farblose Plättchen vom F 128 — 132 ° C, die eine rotviolette LIEBERMANN-BURCHARD-Reaktion ergeben. Offenbar liegt ein Steringemisch vor. A liefert nach Kristallisation aus Aceton/Wasser 0,15 g (= 0,9 % TM) farblose Nädelchen, die laut IR-Spektrum mit dem Depsidon Fumarprotocetrarsäure identisch sind. Dem DC zufolge synthetisiert *Omphalodina bullata* FOLLM. et CRESPO ferner geringe Mengen des Depsidons Protocetrarsäure. Usninsäure ist der charakteristische Rindeninhaltsstoff der Gattung (EIGLER und POELT 1965, FOLLMANN und REDÓN 1972). Protocetrarsäure und Fumarprotocetrarsäure kommen zwar bei *Lecanora*-Arten vor, wurden aber bisher weder in *Omphalodina*- noch in *Squamarina*-Sippen nachgewiesen. (Die Beschreibung der neuen, derzeit lediglich aus Zentralspanien bekannten Art erfolgt in Kürze an anderer Stelle.)

14. Phaeographina tridacna W. A. WEB. — Typus *

Familie: Graphidaceae
Herkunft: Neuguinea, Bismarck Range, Mount Wilhelm
Substrat: Nadelbaumborke (pH 6,4)
Herbar: KASSEL 25 739
Methode: DC, TR

Das Lager reagiert mit K gelb gegen orangerot, mit P orange. Das DC des Acetonextrakts zeigt die Depsidone Norstictinsäure und Stictinsäure. Beide Substanzen erwiesen sich als die häufigsten sekundären Graphidaceeninhaltsstoffe (HUNECK und FOLLMANN 1969, WIRTH und HALE 1963).

15. Psoroma hispidulum NYL. *

Familie: Pannariaceae
Herkunft: Chile, Valdivia, Llancacura
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,6)
Herbar: KASSEL 25 737 (LE 177)
Methode: DC, PA, TR

Das Lager läßt keine Farbreaktionen mit K, K + N, N oder P erkennen. Aus dem Ätherextrakt von 14,0 g Flechtenpulver fallen keine kristallinen Verbindungen an, und auch mittels

DC sind keine spezifischen Flechtenstoffe nachweisbar. Bisher wurden offenbar keine *Psoroma*-Arten phytochemisch untersucht; nach den negativen Tüpfelreaktionen zu schließen sind zahlreiche Sippen flechtenstofffrei. Die Schwestergattung *Pannaria* zeichnet sich durch ein sehr eintöniges Sekundärstoffspektrum aus (Hauptkomponente: Pannarin [W. L. CULBERSON und C. F. CULBERSON 1970]).

16. Pyrenula cerina ESCHW.

Familie: Pyrenulaceae
Herkunft: Chile, Coquimbo, Fray Jorge
Substrat: Laubholz (pH 6,7)
Herbar: KASSEL 12 689
Methode: DC, TR

Das Lager verfärbt sich mit K violett. Im DC des Acetonextrakts findet sich das Anthrachinonderivat Parietin und die Spur eines anderen phenolischen Produkts, das jedoch nicht bestimmt werden konnte. Da SANTESSON (1970) das Vorkommen von Parietin in dieser Krustenflechte ohne Angabe von Herkunft und Verfahren erwähnt, erschien eine Nachprüfung wünschenswert. Es handelt sich um den zweiten Nachweis eines spezifischen Flechtenstoffes bei den Pyrenolichenen. Auch die zweite Art, *Anthracothecium ochraceoflavum* (NYL.) MUELL.-ARG. (Pyrenulaceae), führt Parietin (HUNECK und FOLLMANN 1970).

17. Ramalina prolifera TAYL. *

Synonymie: *Ramalina membranacea* MONT.
Familie: Ramalinaceae
Herkunft: Uruguay, Durazno, Rio Negro
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,6)
Herbar: KASSEL 25 583
Methode: DC, MK, TR

Rinde und Mark färben sich mit K + N gelblich. Das DC gibt das Dibenzofuranderivat (+)-Usninsäure zu erkennen (familientypischer Rindeninhaltsstoff). Aus dem Acetonextrakt fallen ferner wenige farblose Kristalle an, die sich zu Drusen vereinigen, aber wegen der geringen Probenmenge nicht bestimmt werden konnten. *Ramalina prolifera* TAYL. tendiert in vielen Charakteren zum Formenkreis um *Ramalina ecklonii* (SPRENG.) MEY. et FLOT., dessen Stammform ebenfalls lediglich zur Usninsäuresynthese befähigt ist (FOLLMANN und HUNECK 1968).

18. Ramalina requienii (DE NOT.) JATTA *

Familie: Ramalinaceae
Herkunft: Spanien, Almería, San José
Substrat: Andesit (pH 6,8)
Herbar: KASSEL 22 550 (LE 115)
Methode: DC, PA, TR

Die Rinde reagiert mit K schwächer, mit K + N stärker gelb. Aus 3,2 g Thallushomogenat fallen nach Extraktion mit Aceton 60 mg (= 1,86 % TM) des Depsids Divaricatsäure

an. Das DC weist außerdem das Dibenzofuranderivat (+)-Usninsäure aus. Während Usninsäure als weitgehend konstanter Rindeninhaltsstoff der Bandflechtengattung aufgefaßt werden kann, kommt Divaricatsäure hier ausgesprochen selten vor (FOLLMANN und HUNECK 1974). Damit ist *Ramalina requienii* (DE NOT.) JATTA chemotaxonomisch klar von der möglicherweise verwandten *Ramalina polymorpha* (LILJEBL.) ACH. (Usninsäure) sowie der habituell ähnlichen *Ramalina capitata* (ACH.) NYL. (Obtusatsäure, Usninsäure) getrennt.

19. Sagenidium candidum (MUELL.-ARG.) FOLLM. *

Familie: Roccellaceae
Herkunft: Chile, Osorno, Lago Rupanco
Substrat: Moosdecke (pH 6,3)
Herbar: KASSEL 25 717
Methode: DC, IR, TR

Der Thallus verfärbt sich mit K und K + N schwach gelblich, mit P dagegen kräftig zinnoberbis orangerot. Der Acetonextrakt enthält laut DC und IR reichlich Protocetrarsäure und wenig Atranorin. Sowohl das Depsid Atranorin wie das Depsidon Protocetrarsäure stellen Neufunde für die morphologisch zwar gering, physiologisch aber stark differenzierte Halbstrauchgattung dar (FOLLMANN 1975). Protocetrarsäure ist innerhalb der Roccellaceen selten vertreten (*Roccella*), während Atranorin, einer der häufigsten Lecanoraleninhaltsstoffe, noch nicht bei dieser Arthonialenfamilie festgestellt wurde.

20. Sticta boschiana MONT. et VAN DEN BOSCH *

Familie: Stictaceae
Herkunft: Neuguinea, Bismarck Range, Mount Wilhelm
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,5)
Herbar: KASSEL 25 743
Methode: DC, PA, TR

Das Lager reagiert nicht mit den üblichen lichenologischen Prüfmitteln (K, K + N, N, P). Entsprechend liefert der Acetonextrakt keine kristallinen Produkte, und im DC sind keine phenolischen bzw. P-positiven Stoffe nachweisbar. Während sich besonders grünalgenführende *Sticta*-Arten (sect. *Sticta* s. l.) durch hochdifferenzierte Inhaltsstoffspektren auszeichnen (Depsidone, Terpene, Pulvinsäurederivate), bleiben blaualgenführende *Stica*-Arten (sect. *Stictina* s. l.) oft sekundärstofffrei (z. B. *Sticta fuliginosa* [DICKS.] ACH., *Sticta limbata* [J. E. SMITH] ACH., *Sticta weigelii* [ISERT] VAIN.). Wie schon W. L. CULBERSON und C. F. CULBERSON (1970) betonen, läßt sich jedoch keine durchgehende Phycobiont/Produktbeziehung feststellen.

Anmerkung

Wir danken Herrn Prof. Dr. X. LLIMONA (Barcelona) für die Bestimmung von *Acarospora charidema* (CLEM.) LLIM. sowie Herrn Prof. Dr. M. MAHU (Santiago de Chile) für die Überlassung von Analysenmaterial von *Psoroma hispidulum* NYL.

Zusammenfassung

1. Die sekundären Stoffwechselprodukte von 20 Flechenarten aus den verschiedensten Verwandtschaftskreisen wurden dünnschichtchromatographisch, infrarot- und massenspektrometrisch sowie mikrokristallographisch und mikrochemisch untersucht, 15 davon erstmalig.
2. Die Verbreitungsspektren der aufgefundenen Inhaltsstoffe und die chemotaxonomischen Konsequenzen der Beobachtungen werden kurz besprochen.
3. *Lecanora sulphurella* HEPP (Spanien) enthält den neuen N-positiven Flechtenstoff Sulphurellin, dessen Strukturaufklärung noch aussteht.
4. Folgende spezifische Sekundärprodukte stellen Neufunde für die entsprechenden höheren Taxa dar: Atranorin für die Ordnung Arthoniales (*Sagenidium candidum* [MUELL.-ARG.] FOLLM., Chile), Calycin für die Familie Lecanoraceae (*Lecanora sulphurella* HEPP, Spanien), Psoromsäure für die Familie Pertusariaceae (*Ochrolechia szatalaensis* VERS., Kanarische Inseln), Constictinsäure für die Familie Physciaceae (*Buellia zoharyi* GALUN, Spanien), Gyrophorsäure für die Familie Teloschistaceae (*Caloplaca carphinea* [E. M. FRIES] JATTA var. *scoriophila* [MASS.] J. STEIN., Spanien), Portentol für die Gattung *Dirina* (*Dirina patronii* BAGL., Spanien), Atranorin für die Gattung *Huilia* (*Huilia flavocaerulescens* [HORN.] HERT., Bundesrepublik Deutschland), Protocetrar- und Fumarprotocetrarsäure für die Gattung *Omphalodina* (*Omphalodina bullata* FOLLM. et CRESPO, Spanien) und Protocetrarsäure für die Gattung *Sagenidium* (*Sagenidium candidum* [MUELL.-ARG.] FOLLM., Chile).

Schriftenverzeichnis

CULBERSON, C. F., 1969: Chemical and botanical guide to lichen products. Chapel Hill.

— 1970: Supplement to „Chemical and botanical guide to lichen products". Bryologist **73**: 177 — 377.

CULBERSON, W. L. and CULBERSON, C. F., 1970: A phylogenetic view of chemical evolution in the lichens. Bryologist **73**: 1 — 31.

EIGLER, G. und POELT, J., 1965: Flechtenstoffe und Systematik der lobaten Arten der Flechtengattung *Lecanora* in der Holarktis. Österr. bot. Z. **112**: 285 — 294.

FOLLMANN, G., 1975 a: Observaciones acerca de la flora y vegetación de líquenes des las Islas Canarias. I. *Ochrolechia szatalaensis* VERS. (Pertusariaceae). Cuad. Bot. canar. **23 — 24**: 25 — 27.

— 1975 b: Vorarbeiten zu einer Monographie der Flechtenfamilie Roccellaceae CHEV. I. Die Gattung *Sagenidium* STIRT. Bot. Jahrb. Syst. **96**: 45 — 52.

— und HUNECK, S., 1969: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXI. Zur Chemotaxonomie der Flechtenfamilie Ramalinaceae. Willdenowia **5**: 181 — 216.

— — 1970: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXXVII. Ergänzende Flechtenanalysen. 1. Willdenowia **6**: 3 — 12.

— — 1971: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXXXVIII. Zur vergleichenden Phytochemie der Flechtenfamilie Acarosporaceae. Philippia **1**: 65—79.

— — 1972: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. XCV. Vermischte Flechtenanalysen. 3. Philippia **1**: 173 — 185.

— — 1974: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CV. Neue Flechtenanalysen. 4. Philippia **2**: 129 — 138.

– und REDÓN, J., 1972: Eine neue Schildflechte aus dem Verwandtschaftskreis von *Omphalodina melanophthalma* (RAM.) FOLLM. et REDÓN (Lecanoraceae). Willdenowia **6**: 419 – 425.

GALUN, M., 1970: The lichens of Israel. Jerusalem.

HUNECK, S. und FOLLMANN, G., 1968: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LI. Über das Vorkommen von Erythrin und Lecanorsäure in einigen *Dirina*-Arten. Pharmazie **23**: 156 – 157.

– – 1969: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXIII. Zur Phytochemie und Chemotaxonomie der Graphidaceae. J. Hattori bot. Lab. **32**: 145 – 150.

– – 1970 a: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXXV. Zur Phytochemie und Chemotaxonomie der Buelliaceae. Biochem. Physiol. Pflanz. **161**: 191 – 214.

– – 1970 b: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXXIX. Über das Auftreten spezifischer Flechtenstoffe bei pyrenocarpen Ascolichenen. Z. Naturforsch. **25 b**: 759.

– – 1971: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXXXVII. Neue Flechtenanalysen. 2. Willdenowia **6**: 273 – 282.

KROG, H., 1968: The macrolichens of Alaska. Norsk Polarinst. Skr. **144**: 1 – 180.

LEUCKERT, C. und HERTEL, H., 1967: Über Flechtenstoffe und Systematik einiger Arten der Gattung *Lecidea*. Nova Hedwigia **14**: 291 – 300.

NUNO, M., 1964: Chemism of *Parmelia* subgenus *Hypogymnia* NYL. J. Jap. Bot. **39**: 97 – 103.

SANTESSON, J., 1970 a: Chemical studies on lichens. XXIX. Anthraquinones in *Caloplaca*. Phytochemistry **9**: 2149 – 2166.

– 1970 b: Neuere Probleme der Flechtenchemie. Vortr. Gesamtgeb. Bot., N. F. **4**: 5 – 21.

WIRTH, M. and HALE, M. E., 1963: The lichen family Graphidaceae in Mexico. Contr. U. S. nat. Herb. **36**: 63 – 119.

Manuskript bei der Schriftleitung eingegangen am 28. Februar 1976.

Anschriften der Verfasser:

G. FOLLMANN
Naturkundemuseum im Ottoneum
Steinweg 2
3500 Kassel 1
BRD

S. HUNECK
Institut für Biochemie der Pflanzen
Forschungszentrum für
Molekularbiologie und Medizin
Akademie der Wissenschaften der
Deutschen Demokratischen Republik
Weinberg
4010 Halle/Saale
DDR

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Philippia. Abhandlungen und Berichte aus dem Naturkundemuseum im Ottoneum zu Kassel

Jahr/Year: 1976-1978

Band/Volume: 3

Autor(en)/Author(s): Follmann Gerhard, Huneck Siegfried

Artikel/Article: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CXIL Neue Flechtenanalysen. 5. 9-19