PHILIPPIA II/5: 276 – 282 1975

SIEGFRIED HUNECK und GERHARD FOLLMANN

Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe

CX *

Zur Phytochemie und Chemotaxonomie einiger Usnea-Arten. 2 **

Abstract

The secondary metabolic products of 13 Extra-european representatives of the fruticose lichen genus *Usnea* (Usneaceae, Lecanorales, Ascomycetidae) have been examined by thin layer chromatography, these being the first phytochemical analyses of all but two of the taxa. The distribution patterns of the specific *Usnea* substances determined and the chemotaxonomical consequences of the observations for species delimitation and group systematics are briefly discussed. Physodalic acid, found in *Usnea speciosa* MOT. (Africa), is a first record for the Usneaceae.

... the majority of *Usnea* species has never been subjected to chemical tests.
SWINSCOW und KROG (1974)

Einleitung

Dank ihrer auffälligen großen Strauchlager stellt die artenreiche kosmopolitische Ascolichenengattung *Usnea* (Usneaceae, Lecanorales, Ascomycetidae) eine der morphologisch, chorologisch und ökologisch bestuntersuchten Flechtengruppen dar (MOTYKA 1936–1947). Obgleich auch ihre sekundären Stoffwechselprodukte eine beachtliche qualitative und quantitative Vielfalt aufweisen (CULBERSON und CULBERSON 1970), hielt die vergleichende Phytochemie hiermit leider nicht Schritt. Dies mag einerseits an der schwierigen Interpretierbarkeit der Thallusreaktionen liegen (KLINGSTEDT 1965), andererseits aber auch an der hier besonders ausgeprägten physiologischen Variabilität (SWINSCOW und KROG 1974).

Um kritische Analysendaten aufzuklären und das chemotaxonomische Gesamtbild abzurunden, legten wir bereits früher einige ergänzende Untersuchungergebnisse über *Usnea*-Inhaltsstoffe vor (FOLLMANN und HUNECK 1970). Inzwischen in den Besitz einer Reihe von Proben seltenerer außereuropäischer Arten gelangt, die – von den Tüpfelreaktionen abgesehen – fast durchgehend noch nicht phytochemisch analysiert wurden, können wir jene Zusammenstellung jetzt fortsetzen. Da es sich bei den untersuchten Einzelproben nicht um die entsprechenden Typusexemplare handelte, dürfen die hier vorgelegten neuen Analysenergebnisse selbstverständlich nur als erste Anhaltspunkte für die Sekundärstoffausstattung der verschiedenen Taxa gelten.

---

* HUNECK, S. und SCHREIBER, K., 1975: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CIX. α-Acetylsalazinsäure (Galbinsäure) aus Parmelia caraccensis. Phytochemistry **14**: im Druck.

** FOLLMANN, G. und HUNECK, S., 1970: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXXXIII. Zur Phytochemie und Chemotaxonomie einiger Usnea-Arten. Philippia **1**: 28–37; 1970.

Methodik

Die Herkunftsangaben entsprechen den Vorschlägen CULBERSONs (1970). Um die taxonomische Orientierung zu erleichtern, wurde die Stellung der jeweiligen Arten im *Usnea*-System MOTYKAs (1936–1947) angegeben. Von den üblichen Tüpfelreaktionen abgesehen, die hier ebenfalls teilweise noch nicht oder nur unvollständig bekannt waren, gelangte in Anbetracht der geringen Probenmengen lediglich die vergleichende Dünnschichtchromatographie zur Anwendung (CULBERSON 1972, 1974). In die beiden flechtenchemischen Sammelwerke CULBERSONs (1969, 1970) eingegangene *Usnea*-Analysen werden nicht gesondert zitiert. Obgleich nicht speziell untersucht, darf angenommen werden, daß es sich bei der durchgehend vorhandenen Usninsäure (Rindeninhaltsstoff) um (+)-Usninsäure handelt. Folgende Abkürzungen finden Verwendung: DC = Dünnschichtchromatogramm, K = Kaliumhydroxid, KASSEL = Flechtenherbar des Naturkundemuseums im Ottoneum zu Kassel, N = Natriumhypochlorit, P = p-Phenylendiamin, * = Erstuntersuchung.

Ergebnisse

1. Usnea africana MOT. *

Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Elongatae*, subsect. *Gonioides*
Herkunft: Guinea, Macenta, Ziama
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,6)
Herbar: KASSEL 25 715

Die Rinde reagiert mit K gelblich, mit K + N gelb, das Mark mit K gelb gegen braun, mit P orange. Laut DC enthält das Lager das Depsid Barbatinsäure, das Depsidon Constictinsäure und das Dibenzofuranderivat Usninsäure. Damit besitzt *Usnea africana* MOT. ein von allen bisher untersuchten Arten der Subsektion *Gonioides* abweichendes Sekundärstoffspektrum. Hierbei fällt auf, daß als P-positive Substanz lediglich Constictinsäure synthetisiert wird. Vergleichbare Verhältnisse finden sich bei der verwandten *Usnea gigas* MOT. aus dem gleichen Florengebiet, die neben Constictinsäure und Usninsäure jedoch Diffractasäure führt.

2. Usnea capillacea MOT. *

Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Stramineae*, subsect. *Amoenae*
Herkunft: Tasmanien, Mount Field National Park, Mount Mawson
Substrat: Laubbuschrinde (pH 6,3)
Herbar: KASSEL 25 741

Die Rinde läßt keine Reaktion mit K, K + N oder P erkennen; das Mark verfärbt sich dagegen mit K braun und mit P rot. Das DC zeigt das Depsidon Salazinsäure und das Dibenzofuranderivat Usninsäure. Bisher wurden keine Vertreter der südhemisphärischen Subsektion *Amoenae* phytochemisch untersucht. In der Sektion *Stramineae* kommt die Sekundärstoffkombination Salazinsäure/Usninsäure jedoch nicht selten vor.

3. Usnea chloreoides (VAIN.) MOT *

Synonymie: *Usnea angulata* ACH. f. *chloreoides* VAIN.
Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Elongatae*, subsect. *Gonioides*

Herkunft: Tanzania, Morogoro, Nguru ya Ndege
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,5)
Herbar: KASSEL 25 709

Die Rinde verfärbt sich mit K gelblich, mit K + N gelb, das Mark mit K gelb nach braunrot, mit P orange. Das DC weist das Depsid Barbatinsäure, das Depsidon Salazinsäure und das Dibenzofuranderivat Usninsäure aus. Die verwandte *Usnea angulata* ACH. aus der gleichen Florenregion bildet dagegen anstelle von Barbatinsäure Diffractasäure. Davon abgesehen dürfte es sich jedoch nach den bisher vorliegenden Vergleichsuntersuchungen bei Barbatinsäure um einen Charakterstoff der Untersektion *Gonioides* handeln.

4. Usnea densirostra TAYL. *

Synonymie: *Usnea strigosa* PERS.
Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Setulosae*, subsect. *Densirostrae*
Herkunft: Uruguay, Maldonado, Abra de Castellanos
Substrat: Kieselgestein (pH 6,4)
Herbar: KASSEL 25 582

Die Rinde reagiert mit K + C gelb, das Mark mit K gelb gegen rostrot, mit P gelb nach orangerot (rascher Umschlag). Das DC zeigt das Depsid Atranorin (wenig), die Depsidone Norstictinsäure (reichlich) und Salazinsäure sowie das Dibenzofuranderivat Usninsäure. Der Formenkreis um *Usnea densirostra* TAYL. ist phytochemisch noch weitgehend unbekannt. Die verwandte ostasiatische *Usnea aciculifera* VAIN. zeichnet sich durch den Gehalt an Constictinsäure, Stictinsäure und Usninsäure aus.

5. Usnea distensa STIRT. *

Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Elongatae*, subsect. *Ceratinae*
Herkunft: Südafrika, Kapprovinz, Knysna
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,2)
Herbar: KASSEL 12 059

Die Rinde färbt sich mit K +N gelb, das Mark mit K wie P ebenso. Laut DC enthält die Art das Depsidon Norstictinsäure und das Dibenzofuranderivat Usninsäure. Innerhalb der Subsektion *Ceratinae* findet sich diese Sekundärstoffkombination auch bei der ostasiatischen *Usnea creberrima* VAIN. und der nordamerikanischen *Usnea strigosa* (ACH.) EAT.

6. Usnea exasperata (MUELL.-ARG.) MOT. *

Synonymie: *Usnea dasypoga* (ACH.) ROEHL. var. *exasperata* (MUELL.-ARG.) ZAHLBR.
Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Stramineae*, subsect. *Amoenae*
Herkunft: Guinea, Macenta, Ziama
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,8)
Herbar: KASSEL 25 710

Die Rinde reagiert mit K gelblich, mit K + N gelb, das Mark mit K gelb nach braun, mit P orange. Das DC weist das Depsidon Salazinsäure und das Dibenzofuranderivat Usninsäure aus. In der Sekundärstoffausstattung entspricht *Usnea exasperata* (MUELL.-ARG.) MOT. damit der australischen *Usnea capillacea* MOT. aus dem gleichen Formenschwarm.

7. Usnea flavescens MOT. *

Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Articulatae*
Herkunft: Kenya, Nyanza, Tinderet Forest Reserve
Substrat: Bambusschäfte (pH 6,7)
Herbar: KASSEL 12 060

Die Rinde färbt sich mit K + N gelb, das Mark mit K sowie P ebenfalls. Das DC zeigt das Depsidon Salazinsäure und das Dibenzofuranderivat Usninsäure. Diese Stoffkombination findet sich auch bei der verwandten *Usnea flexilis* STIRT. Ob Salazinsäure auch bei *Usnea articulata* (L.) HOFFM. vorkommt, bedarf der Nachprüfung.

8. Usnea implicita (STIRT.) ZAHLBR.

Synonymie: *Usnea endochroa* (VAIN.) ZAHLBR.
Stellung: subgen. *Eumitria*
Herkunft: Guinea, Macenta, Ziama
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,5)
Herbar: KASSEL 25 713

Die Rinde reagiert mit K gelblich, mit K + N gelb, das Mark mit K braun sowie mit P rotbraun. Das DC weist die Depsidone Norstictinsäure und Salazinsäure sowie das Dibenzofuranderivat Usninsäure aus. Ferner fällt ein rotbraunes Pigment an (Markfärbung!), das wegen der geringen Probenmenge jedoch nicht identifiziert werden konnte. Damit wird der Befund SWINSCOWs und KROGs (1974) an ostafrikanischen Aufsammlungen bestätigt. Die gleiche Sekundärstoffkombination findet sich auch bei der verwandten *Usnea firmula* (STIRT.) MOT. Wieweit es jedoch berechtigt ist, *Usnea implicita* (STIRT.) ZAHLBR. als identisch mit *Usnea bayleyi* (STIRT.) ZAHLBR. aufzufassen, welch letzte sich doch vor allem auch durch den Gehalt an Barbatinsäure, Caperatsäure oder Protolichesterinsäure sowie Eumitrin auszeichnet, mag vorbehaltlich weiterer Vergleichsuntersuchungen dahingestellt bleiben.

9. Usnea paradoxa (ZAHLBR.) MOT. *

Synonymie: *Usnea angulata* ACH. var. *paradoxa* ZAHLBR.
Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Stramineae*, subsect. *Sulcatae*
Herkunft: Galápagos-Inseln, Isla Santa Cruz, Reserva Tortuga
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,8)
Herbar: KASSEL 25 742

Die Rinde zeigt keine Reaktion mit K und K + N; das Mark reagiert mit K gelb gegen rot, mit P orangerot. Laut DC enthält die Art das Depsidon Norstictinsäure und das Dibenzofuranderivat Usninsäure. Aus dem Formenkreis um *Usnea sulcata* MOT. wurde bisher lediglich die indische *Usnea venosa* MOT. untersucht, die jedoch neben Usninsäure Barbatinsäure und Salazinsäure synthetisiert. Dagegen stimmt die Sekundärstoffausstattung mit derjenigen von nordamerikanischen Aufsammlungen von *Usnea angulata* ACH. überein, die jedoch fide MOTYKA (1936–1947) einem anderen Verwandtschaftskreis angehört (subgen. *Usnea*, sect. *Elongatae*, subsect. *Gonioides*).

10. Usnea regnellii MOT. *

Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Elongatae*, subsect. *Ceratinae*
Herkunft: Cuba, Oriente, Sierra Maestre
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,7)
Herbar: KASSEL 25 712

Die Rinde verfärbt sich mit K gelblich, mit K + N gelb, das Mark mit K zunächst gelb, dann braunrot, mit P orange. Das DC zeigt das Depsidon Salazinsäure neben dem Dibenzofuranderivat Usninsäure an. Die neotropische Art teilt den Salazinsäuregehalt mit anderen Sippen der Subsektion *Ceratinae* wie z. B. der nordamerikanischen *Usnea merrillii* MOT.

11. Usnea speciosa MOT. *

Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Articulatae*
Herkunft: Guinea, Macenta, Ziama
Substrat: Nadelbaumborke (pH 6,4)
Herbar: KASSEL 25 711

Die Rinde reagiert mit K gelblich, mit K + N gelb, das Mark mit K rotbraun und mit P orangerot. Das DC weist das Depsid Physodalsäure, das Depsidon Salazinsäure sowie das Dibenzofuranderivat Usninsäure aus. Hinsichtlich des Salazinsäuregehalts stimmt *Usnea speciosa* MOT. mit anderen Arten der Sektion *Articulatae* überein, bezüglich des Physodalsäuregehalts steht sie aber völlig isoliert. Dieser Neufund eines Charakterstoffes der Parmeliaceen bei den Usneaceen darf als chemotaxonomische Stütze für die ontogenetisch begründete Auffassung HENSSENs und JAHNS' (1974) gelten, beide Familien miteinander zu vereinigen.

12. Usnea trichodeoides VAIN.

Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Elongatae*, subsect. *Longissimae*
Herkunft: Tanzania, Morogoro, Nguru ya Ndege
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,6)
Herbar: KASSEL 25 714

Die Rinde färbt sich mit K gelblich, mit K + N gelb, das Mark mit K braun sowie mit P orangerot. Das DC zeigt das Depsidon Protocetrarsäure und das Dibenzofuranderivat Usninsäure. Neben dieser protocetrarsäureführenden kommen constictinsäureführende, fumarprotocetrarsäureführende und salazinsäureführende Sippen vor. Die verwandte südamerikanische *Usnea elongata* MOT. enthält neben unbestimmten Inhaltsstoffen ebenfalls Protocetrarsäure und Usninsäure. Der Hauptinhaltsstoff der borealen *Usnea longissima* ACH. ist dagegen Barbatinsäure.

13. Usnea xanthopoga NYL. *

Synonymie: *Usnea xanthophana* STIRT.
Stellung: subgen. *Usnea*, sect. *Glabratae*, subsect. *Xanthopogae*
Herkunft: Tasmanien, Cradle Mountain National Park, Pencil Pine Creek
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,5)
Herbar: KASSEL 25 740

Das Mark reagiert mit K gelb gegen orange, mit P orangerot. Das DC ergibt neben dem Depsidon Salazinsäure das Dibenzofuranderivat Usninsäure. Aus der Subsektion *Xanthopogae* wurde bisher lediglich die subantarktische *Usnea nidulifera* MOT. untersucht, die jedoch außer Usninsäure Stictinsäure führt. Die gleiche Sekundärstoffausstattung weist jedoch die neotropische *Usnea subhirta* (VAIN.) MOT. auf, die früher zu *Usnea xanthopoga* NYL. gezogen wurde (*Usnea xanthopoga* NYL. f. *subhirta* [VAIN.] ZAHLBR.).

Zusammenfassung

1. Dreizehn seltenere außereuropäische Vertreter der Strauchflechtengattung *Usnea* (Usneaceae, Lecanorales, Ascomycetidae) wurden hinsichtlich ihrer charakteristischen Sekundärprodukte dünnschichtchromatographisch untersucht, 11 davon erstmalig.
2. Die neuen Analysendaten lassen sich großenteils zwanglos in das bisher bekannte Verteilungsspektrum von *Usnea*-Inhaltsstoffen einfügen.
3. Das Depsid Physodalsäure, bisher besonders aus Parmeliaceen bekannt, stellt einen Neufund für die Usneaceen dar (*Usnea speciosa* MOT., Afrika).
4. Die chemotaxonomischen Konsequenzen der Beobachtungen für die Artabgrenzung und Gruppensystematik werden – wo immer möglich – besprochen.

Schrifttum

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.
– 1972: Improved conditions and new data for the identification of lichen products by a standardized thin-layer chromatographic method. J. Chromatogr. **72**: 113–125.
– 1974: Conditions for the use of MERCK silica gel 60 F_{254} plates in the standardized thin-layer chromatographic technique for lichen products. J. Chromatogr. **97**: 107–108.
CULBERSON, W. L. and CULBERSON, C. F., 1970: A phylogenetic view of chemical evolution in the lichens. Bryologist **73**: 1–31.
HENSSEN, A. und JAHNS, H. M., 1974: Lichenes. Eine Einführung in die Flechtenkunde. Stuttgart.
FOLLMANN, G. und HUNECK, S., 1970: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXXXIII. Zur Phytochemie und Chemotaxonomie einiger *Usnea*-Arten. Philippia **1**: 28–37.
KLINGSTEDT, F. W., 1965: Über Farbreaktionen von Flechten der Gattung *Usnea*. Acta. bot. fenn. **68**: 3–23.
MOTYKA, J., 1936 – 1947: Lichenum generis *Usnea* studium monographicum. Lublin.
SWINSCOW, T. D. V. and KROG, H., 1974: *Usnea* subgenus *Eumitria* in East Africa. Norw. J. Bot. **21**: 165–185.

Manuskript bei der Schriftleitung eingegangen am 15. September 1975.

Anschriften der Verfasser:

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

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

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: 1973-1975

Band/Volume: 2

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

Artikel/Article: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CX. Zur Phytochemie und Chemotaxonomie einiger Usnea-Arten. 2. 276-282