PHILIPPIA I/4: 173–185 1972

GERHARD FOLLMANN und SIEGFRIED HUNECK

Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe

XCV

Vermischte Flechtenanalysen *

Abstract

The secondary metabolic products of 33 lichen species belonging to various systematical groups have been analyzed by thin layer chromatography, infrared spectrometry, and other microchemical methods, 26 of these for the first time. The following specific compounds are first records for the corresponding lichen taxa: *a*-collatolic acid for Buelliaceae, divaricatic acid for *Lecanora* and *Ramalina*, protocetraric acid for *Pertusaria,* atranorin for *Placopsis,* tenuiorin for *Pseudocyphellaria,* lecanoric acid for *Umbilicaria,* physodalic acid for *Usnea,* parietinic acid and teloschistin for *Xanthopeltis.* The distribution patterns of the lichen substances and the chemotaxonomical consequences of the observations are briefly discussed.

A. Einführung

Ungeachtet der steigenden Aktivität der vergleichenden Pflanzenchemie im allgemeinen sowie der Flechtenchemie im besonderen sind die sekundären Inhaltsstoffe der gegenwärtig beschriebenen etwa 20 000 Flechtenarten noch recht unvollständig bekannt, wenn man von den differentialdiagnostisch wichtigen, aber nicht immer klar ausdeutbaren Tüpfelreaktionen absieht (CULBERSON 1969, 1970). Im Rahmen unserer Arbeiten zu einem chemataxonomisch fundierten Flechtensystem analysierten wir deshalb eine Reihe vordem nicht untersuchter Sippen (*). Eingeschlossen sind ferner einige Erstuntersuchungen für bestimmte Verbreitungsgebiete sowie kritische Nachuntersuchungen.

Soweit nicht anders vermerkt, wurden die lufttrockenen und pulverisierten Proben mit warmem Aceton ausgezogen und der erhaltene Extrakt (AE) dünnschichtchromatographisch an KODAK-Chromagram-Kieselgelsheets untersucht (DC). Daneben wurden stets die Thallusreaktionen (TR), vielfach auch die Kristallbilder (MK) und Schmelzpunkte (FP) der Inhaltsstoffe festgestellt. Vergleichsmaterial findet sich unter den angegebenen Herbarnummern in der Flechtensammlung des Naturkundemuseums im Ottoneum zu Kassel (Coll. lich. mus. hist. nat. cass.). Außer den bereits erwähnten werden folgende Abkürzungen benutzt: IS = Infrarotspektrometrie, K = Kaliumhydroxid, MS = Massenspektrometrie, N = Natriumhypochlorit, P = p-Phenylendiamin, TM = Trockenmasse.

---

* HUNECK, S. und FOLLMANN, G., 1972: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. XCIV. Zur vergleichenden Phytochemie der Sammelgattung B a c i d i a (Lecideaceae). J. Hattori bot. Lab. **18:** im Druck.

B. Ergebnisse

1. *Acarospora epithallina* MAGN.*
Familie: Acarosporaceae
Herkunft: Spanien, Estremadura, Zafra
Substrat: Krustenflechten (pH 6,5)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 705
Methode: DC, MK, TR

Das Lager verhält sich gegenüber K, K + N, N und K neutral. Nach DC und MK enthält es Rhizocarpsäure. Dieses Pulvinsäurederivat wurde bisher in allen untersuchten Arten der Gattung mit gelbem Thallus *(Xanthothallia)* nachgewiesen (FOLLMANN und HUNECK 1971). *Acarospora epithallina* MAGN. siedelt offenbar ausschließlich über *Acarospora hilaris* (DUF.) HUE (POELT und STEINER 1971). In diesem Zusammenhang erscheint bemerkenswert, daß Phorophyt und Epiphyt den gleichen sekundären Inhaltsstoff führen.

2. *Anaptychia fusca* (HUDS.) WAIN.
Familie: Physiaceae
Herkunft: Spanien, Asturien, Punta de la Estaca de Vares
Substrat: Kieselgestein (pH 6,4)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 24 812
Methode: DC, MK, TR

Der Thallus reagiert nicht mit K, K + N, N oder P. Aus dem AE von 20,5 g TM ergeben sich lediglich 2 mg (0,001 % TM) des Steorids ß-Sitosterin. KUROKAWA (1962) gibt dagegen geringe Mengen von Atranorin für die Art an. Bei ihrer weiten Verbreitung muß daher mit dem Auftreten chemischer Rassen gerechnet werden. LINDBERG, MISIORNY und WACHTMEISTER (1953) wiesen in *Anaptychia fusca* (HUDS.) WAIN. außerdem die Primärmetaboliten Arabit und Mannit nach, worauf wir hier nicht prüften.

3. *Aspicilia cheresina* (MUELL.-ARG.) HUE*
Synonymie: *Lecanora cheresina* MUELL.-ARG.
Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Korsika, Bastia, Serra di Pigno
Substrat: Kieselgestein (pH 6,7)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 599
Methode: DC, MK, TR

Das Lager zeigt mit K, K + N, N bzw. P keine Reaktion. Entsprechend fallen aus dem AE keine kristallinen Verbindungen an, noch läßt das DC phenolische Produkte erkennen. Bislang wurden erst verhältnismäßig wenige sekundärstofffreie Sippen der Gattung bekannt (FOLLMANN und HUNECK 1969 a).

4. *Biatorellopsis leotioides* DODGE* (Isotypus)
Familie: Candelariaceae ad int.
Herkunft: Antarktis, Südshetlandinseln, Nelsoninsel
Substrat: Schwemmsand (pH 6,4)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 13 549
Methode: DC, MK, TR

Der Thallus verhält sich gegenüber K, K + N, N und P neutral. Weder AE noch DC lassen auf spezifische Stoffwechselprodukte schließen. Zur Klärung der unsicheren Zugehörigkeit der

Sippe vermag die Inhaltsstoffanalyse hier also kaum beizutragen. Immerhin weisen aber die derzeit untersuchten Candelariaceen ein sehr akzentuiertes Sekundärstoffmuster auf (CULBERSON 1969, 1970).

5. *Candelariella coralliza* (NYL.) MAGN. *
Familie: Candelariaceae
Herkunft: Bundesrepublik Deutschland, Hessen, Burghasunger Burgberg
Substrat: Kieselgestein (pH 6,8)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 24 819
Methode: DC, TR
Das Lager reagiert nicht mit K, K + N, N oder P. Laut DC enthält die Art Calycin und Pulvinsäurelacton. Bei diesen Pulvinsäurederivaten handelt es sich offenbar um die Charakterstoffe der Familie. In französischem Material wies MASSÉ (1969) ferner Urease nach.

6. *Lecanora cinereofusca* MAGN. *
Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Kanada, Königin-Charlotte-Inseln, Moresby-Insel
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,8)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 574
Methode: DC, MK, TR
Der Thallus verfärbt sich mit K gelb, die Fruchtränder mit P stellenweise rötlich. DC und MK weisen Atranorin aus. Dieses Depsid stellt einen der Hauptinhaltsstoffe der Untergattung *Lecanora* dar (FOLLMANN und HUNECK 1969 a).

7. *Lecanora grantii* MAGN. *
Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Kanada, Königin-Charlotte-Inseln, Graham-Insel
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,7)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 572
Methode: DC, MK, TR
Das Lager reagiert mit K gelb. Nach DC und MK synthetisiert die Art wie die vorgenannte den typischen Inhaltsstoff der Untergattung *Lecanora,* das Depsid Atranorin.

8. *Lecanora intercincta* NYL.
Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Schweden, Bohuslän, Anggarden
Substrat: Kieselgestein (pH 6,4)
Herbar: Coll. lich. mus. bot. berol. 17 778
Methode: DC, IS, TR
Der Thallus spricht nicht auf K, K + N, N oder P an. FOLLMANN und HUNECK (1969) erhielten aus dem AE farblose Nadeln vom FP 133–134 ° C, die sich mit Eisentrichlorid rotviolett verfärbten, aber seinerzeit nicht identifiziert werden konnten. Nach dem Vergleich der IR-Spektren erwiesen sie sich jetzt als das Depsid Divaricatsäure. Dieser methoxylierte Inhaltsstoff stellt einen Neufund für die Gattung *Lecanora* dar, war aber bereits aus der Schwestergattung *Haematomma* bekannt.

9. *Minksia saxicola* HEDR. * (Isotypus)
Familie: Opegraphaceae
Herkunft: Venezuela, Isla Tortuga, Punta Oeste

Substrat: Kalkfelsen (pH 7,6)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 24 834
Methode: IS, MK, TR

Das Lager reagiert mit K gelb, mit K + N gelborange sowie mit P gelb. Aus dem AE ergeben sich farblose Kristalle, die bei 167—168 ° C schmelzen, sich mit K und P gelb färben und im IS (KBr) folgende Banden zeigen: 800, 900, 1000, 1090, 1130, 1155, 1240, 1270, 1300, 1405, 1520, 1575, 1610, 1650, 3000, 3500/cm. Aus Substanzmangel konnte das möglicherweise neue Flechtenprodukt jedoch nicht weiter untersucht werden. Wie REDÓN und FOLLMANN (1972) betonen, ist das früher unter der Bezeichnung *Minksia saxicola* HEDR. analysierte chilenische Material zu *Minksia chilensis* (DODGE) REDÓN et FOLLM. zu stellen (HUNECK und FOLLMANN 1967). Die Angabe von Norstictinsäure für *Minksia saxicola* HEDR. ist also zu streichen.

10. *Ochrolechia antarctica* (MUELL.-ARG.) DARB.
Synonymie: *Lecanora hypotartarea* NYL.
Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Falklandinseln, Ostfalkland, Port Stanley
Substrat: Kieselgestein (pH 6,4)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 609
Methode: DC, MK, TR

Lager und Scheiben verfärben sich mit K schwach gelblich, mit K + N stellenweise grünlich. DC und MK geben das Depsidon Variolarssäure zu erkennen, welches für die Sektion *Parellae* charakteristisch ist (CULBERSON 1969, 1970). VERSEGHI (1959) nennt dagegen für die Art Lecanorsäure und eine unbestimmte Substanz; da sie jedoch lediglich mit dem Mikrokristallisationstest arbeitete, können ihre Ergebnisse nicht als gesichert betrachtet werden.

11. *Omphalodina johowii* FOLLM. et REDÓN* (Isotypus)
Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Chile, Provinz Aconcagua, Zapallar
Substrat: Kieselgestein (pH 6,7)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 13 178
Methode: DC, MK, TR

Die Rinde reagiert mit K und P gelb. DC und MK weisen auf Psoromsäure in verhältnismäßig hoher Konzentration hin. Dieses methoxylierte Depsidon findet sich bei den meisten Sippen von *Omphalodina* sowie der Schwestergattung *Squamarina* (EIGLER und POELT 1965, HUNECK und FOLLMANN 1968 a). Auffällig ist jedoch das Fehlen der sonst gattungsspezifischen Usninsäure (FOLLMANN und REDÓN 1972).

12. *Omphalodina melanophthalma* (RAM.) FOLLM. et REDÓN var. *obscura* (STEIN.) FOLLM. et REDÓN*
Synonymie: *Lecanora melanophthalma* (RAM.) RAM. var. *obscura* (STEIN.) POELT
Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Chile, Provinz Aconcagua, Portillo
Substrat: Kieselgestein (pH 6,6)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 674
Methode: DC, MK, TR

Der Thallus verfärbt sich mit K und P gelb. 142 g Flechtenpulver werden mit Äther ausgezogen, der Extrakt eingedampft, der Rückstand mit 10 ml Chloroform erwärmt und das Ungelöste (A) abgesaugt. Das Filtrat wird mit 20 ml Äthanol bis zur Kristallisation eingeengt, wobei 1 g (= 0,7 % TM) (–)-Usninsäure vom FP 201–202 ° C anfällt. Das Filtrat liefert beim weiteren Einengen 20 mg (= 0,01 %) farblose Nadeln, die nach Kristallisation aus Methylenchlorid/Methanol bei 266–267 ° C schmelzen und mit Psoromsäure identisch sind. Aus dem Filtrat der Psoromsäure lassen sich nach Verdünnen mit Wasser und fraktionierter Kristallisation aus Methanol/Wasser 0,6 g (= 0,4 % TM) farblose Blättchen vom FP 99–102 ° C und dem RF-Wert 0,73 (Kieselgel PF, Äther : Propionsäure = 30 : 1, UV) isolieren, bei denen es sich offenbar um eine aliphatische Säure handelt. Das Ungelöste A (10 mg = 0,007 % TM) schmilzt bei 165–167 ° C und stellt wahrscheinlich ein Tetrahydroxifettsäuregemisch dar. Bei früher aus Chile untersuchtem Material von *Omphalodina melanophthalma* (RAM.) FOLLM. et REDÓN handelte es sich um eine psoromsäurefreie Rasse (HUNECK und FOLLMANN 1964). Das neue Ergebnis zeigt jedoch, daß die „Normalform" mit dem Depsidon Psoromsäure mit dem Dibenzofuranderivat Usninsäure auch auf der Südhalbkugel vorkommt (EIGLER und POELT 1965). Nach den TR zu schließen, treten in der chilenischen Hochkordillere gemischte Populationen auf. Das Gemisch von 9, 10, 12, 13-Tetrahydroxidocosanonsäure (Ventosasäure) und 9, 10, 12, 13-Tetrahydroxiheneicosanonsäure, bereits aus der Lecanoraceengattung *Haematomma* bekannt (SOLBERG 1957, 1960), ist demnach innerhalb der Familie weiter verbreitet. Das Vorkommen bei nordhemisphärischen Formen von *Omphalodina melanophthalma* (RAM.) FOLLM. et REDÓN wäre zu überprüfen. Außerdem bleibt die Zugehörigkeit der hier zusätzlich gefundenen aliphatischen Säure zu klären.

13. *Omphalodium arboricolum* RAES.*
Familie: Parmeliaceae
Herkunft: Chile, Provinz Aconcagua, Cerro Roble
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,8)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 7817
Methode: DC, MK, TR

Der Thallus verhält sich gegenüber K, K + N, N und P neutral. AE und DC geben weder kristalline noch phenolische Verbindungen zu erkennen. Die übrigen bisher untersuchten Arten der Gattung sind dagegen durch sehr charakteristische Stoffmuster ausgezeichnet (HUNECK und FOLLMANN 1971). Auch die vergleichsweise dürftige Lagerentfaltung deutet auf ein niedriges Entwicklungsniveau hin.

14. *Pertusaria melanochlora* (DE CAND.) NYL.*
Familie: Pertusariaceae
Herkunft: Spanien, Asturien, Punta de la Estaca de Vares
Substrat: Kieselgestein (pH 6,5)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 24 820
Methode: DC, IS, MK, TR

Das Mark reagiert mit K gelb gegen rosarot, mit N orange, mit K + N violett sowie mit P tieforange. 33,3 g Flechtenpulver werden mit Äther extrahiert, das ausgeschiedene Produkt (A) abgesaugt, das Filtrat eingeengt, das auskristallisierte Material auf einem Tonteller abgepreßt, mit wenig Methanol/Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert: 1,36 g (= 4,1 % TM) Picrolicheninsäure in sechseckigen Prismen vom FP 188–189 ° C (Zersetzung).

Produkt A liefert nach Kristallisation aus Aceton/Wasser 0,14 g (= 0,4 % TM) farblose Nadeln, die sich unter Dunkelfärbung ab 220 ° C zersetzen und laut IS mit Protocetrarsäure identisch sind. Das Depson ist in der Gattung mit reichdiffenrenziertem Sekundärstoffspektrum selten vertreten (CULBERSON 1969, 1970), das Depsidon stellt offenbar einen Neufund für *Pertusaria* dar.

15. *Placopsis contortuplicata* LAMB. *
Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Antarktis, Südshetlandinseln, Greenwichinsel
Substrat: Kieselgestein (pH 6,3)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 16 316
Methode: DC, MK, TR

Das Lager reagiert mit N rot. Laut DC und MK synthetisiert die Art das Depsid Lecanorsäure. Die übrigen bisher analysierten Arten der Gattung zeichnen sich demgegenüber meist durch den Gehalt an Gyrophorsäure aus (CULBERSON 1969, 1970). Chemotaxonomisch betrachtet steht *Placopsis contortuplicata* LAMB danach auf einer niedrigeren Entwicklungsstufe.

16. *Placopsis effusa* LAMB *
Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Chile, Provinz Valdivia, Niebla
Substrat: Sandstein (pH 6,9)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 14 870
Methode: DC, MK, TR

Der Thallus zeigt eine gelbe K- und P-Reaktion. Nach dem DC und MK enthält er das Depsid Atranorin. Daneben fällt aus dem AE ein zweites Produkt in feinen Nädelchen an, welches noch nicht identifiziert werden konnte. Atranorin stellt einen Neufund für die Gattung dar, ist aber innerhalb der Lecanoraceen und besonders der Schwestergattung *Lecanora* s. str. verbreitet. Allgemein läßt der Befund vermuten, daß auch *Placopsis* ein vielfältigeres Sekundärstoffspektrum besitzt, als bisher angenommen werden mußte (CULBERSON und CULBERSON 1970).

17. *Pseudocyphellaria hawaiiensis* MAGN. *
Familie: Stictaceae
Herkunft: Hawaii, Half Way Point, Saddle Road
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,5)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 344
Methode: DC, MK, TR

Das Lager spricht nicht auf K, K + N, N oder P an. DC und MK weisen jedoch reichlich Calycin sowie Spuren von Pulvinsäurelacton und Tenuiorin aus. Hinsichtlich des Gehalts an Pulvinsäurederivaten entspricht die Art also der nahe verwandten *Pseudocyphellaria crocata* (L.) WAIN. (MAAS und NEISH 1967, MAAS, TOWERS und NEISH 1964). Das Tridepsid Tenuiorin war dagegen bisher nur aus der Schwestergattung *Lobaria* bekannt.

18. *Pseudocyphellaria lechleri* (MUELL.-ARG.) DU RIETZ*
Synonymie: *Pseudocyphellaria carpoloma* (DEL.) WAIN.
Familie: Stictaceae
Herkunft: Chile, Provinz Magallanes, Punta Arenas

Substrat: Laubbaumborke (pH 6,8)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 610
Methode: DC, MK, TR

Die Lagerunterseite verfärbt sich mit N rötlich. DC und MK geben wiederum die Pulvinsäurederivate Calycin und Pulvinsäurelacton zu erkennen, zwei häufige *Pseudocyphellaria*-Inhaltsstoffe. Im AE findet sich aber außerdem ein farbloses Produkt, welches aus Substanzmangel nicht weiter untersucht werden konnte.

19. *Ramalina alludens* NYL.*
Familie: Ramalinaceae
Herkunft: Mexiko, Distrikt Chiapas, El Sumidero
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,9)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 685
Methode: DC, IS, MK, TR

Der Thallus verhält sich gegenüber K, K + N, N oder P neutral. Der AE liefert jedoch Kristallnadeln vom FP 138–139° C, die nach dem IS mit Divaricatsäure identisch sind. Dieses methoxylierte Depsid war bisher nur aus der Schwestergattung *Desmaziera* bekannt (FOLLMANN und HUNECK 1969 b). Auffällig erscheint ferner das Fehlen von Usninsäure, die – von wenigen Ausnahmen abgesehen – sonst durchgehend bei Ramalinaceen vorkommt.

20. *Ramalina sulcatula* NYL.*
Familie: Ramalinaceae
Herkunft: Chile, Provinz Aconcagua, Quebrada del Tigre
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,7)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 24 814
Methode: DC, IS, MK, TR

Das Lager reagiert nicht mit K, K + N, N und P. Aus dem AE von 3,0 g Flechtenpulver ergeben sich 0,1 g (= 3,3 % TM) Sekikasäure. Das methoxylierte Depsid tritt bei verschiedenen Gruppen der typischen Sektion der Gattung auf und kann als Differentialstoff verwendet werden. Wie die vorgenannte Art nimmt *Ramalina sulcatula* NYL. aber wegen des Fehlens von Usninsäure eine Sonderstellung ein. Da jedoch von beiden Sippen nur kleine Probenmengen vorlagen, kann hier nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß sich dieses Dibenzofuranderivat wegen geringer Konzentrationsverhältnisse dem Nachweis entzog.

21. *Rinodina teichophila* (NYL.) ARN.
Familie: Buelliaceae
Herkunft: Spanien, Costa Brava, Blanes
Substrat: Kieselgestein (pH 6,7)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 676
Methode: DC, IS, MK, TR

Das Lager verfärbt sich mit K gelb. Aus 112 g Thallushomogenat werden 4,0 g (= 3,5 % TM) *a*-Collatolsäure und 25 mg (= 0,02 % TM) Atranorin isoliert und mittels IS identifiziert. In einem Fragment des Isotypus der Art stellten bereits HUNECK und FOLLMANN (1970) das Depsid Atranorin fest. Das methoxylierte Depsidon *a*-Collatolsäure stellt jedoch einen Neufund für die gesamte Familie dar. Chemosystematisch betrachtet handelt es sich damit bei *Rinodina teichophila* (NYL.) ARN. um eine abgeleitete Sippe.

22. *Roccella arnoldii* WAIN. *
Familie: Roccellaceae
Herkunft: Südafrika, Kapprovinz, Keurboomsrivier
Substrat: Kieselgestein (pH 6,8)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 320
Methode: DC, MK, TR

Die Rinde reagiert mit N rot. Laut DC und MK synthetisiert die Art Erythrin. Bei diesem Depsid handelt es sich fraglos um den Hauptinhaltsstoff der Gattung (HUNECK und FOLLMANN 1968 b).

23. *Sticta fuliginosa* (DICKS.) ACH.
Synonymie: *Sticta obvoluta* DEL.
Familie: Stictaceae
Herkunft: Chile, Provinz Valdivia, Corral
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,1)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 614
Methode: DC, MK, TR

Der Thallus verhält sich gegenüber K, K + N, N und P indifferent. Weder DC noch MK lassen auf sekundäre Inhaltsstoffe schließen. Ein Teil der gleichen Probe wurde bereits von HUNECK und FOLLMANN (1971) mit negativem Ergebnis analysiert, allerdings unter der Bezeichnung *Sticta obvoluta* DEL. Nach einer anatomischen Nachuntersuchung handelt es sich jedoch um typische *Sticta fuliginosa* (DICKS.) ACH., die schon mehrfach Gegenstand phytochemischer Untersuchungen war. Nach den Zusammenfassungen bei CULBERSON (1969, 1970) wurden in Aufsammlungen verschiedenster Herkunft zwar eine ganze Reihe von Primärmetaboliten, aber in keinem Fall spezifische Flechtenstoffe gefunden. Die Angabe von Lecanorsäure bezieht sich nicht auf *Sticta fuliginosa* (DICKS.) ACH., sondern auf *Parmelia glabratula* LAMY (syn. *Parmelia fuliginosa* SCHAER.).

24. *Teloschistes contortuplicata* (ACH.) CLAUZ. et ROND.
Synonymie: *Xanthoria contortuplicata* (ACH.) BOIST.
Familie: Teloschistaceae
Herkunft: Tschechoslowakei, Karpaten, Tlstá
Substrat: Kalkgestein (pH 7,6)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 672
Methode: DC, TR

Das Lager zeigt keine Reaktion mit K, P + N, N oder P. Nach dem DC enthält es jedoch das Anthrachinon Parietin als Charakterstoff der Teloschistaceen. Damit wird der Befund ESCHRICHs (1958) bestätigt, der die Art als *Xanthoria parietina* (L.) BELTR. var. *contortuplicata* (ACH.) OLIV. untersuchte.

25. *Teloschistes scorigenus* (MONT.) WAIN. *
Synonymie: *Anaptychia scorigena* (MONT.) HUE, *Tornabenia scorigena* (MONT.) MASS.
Familie: Teloschistaceae
Herkunft: Angola, Moçamedes, Cabo Negro
Substrat: Kalkgestein (pH 7,4)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 704
Methode: DC, TR

Lager wie Früchte verfärben sich mit K violett. Laut DC führen sie ebenfalls das Anthrachinonderivat Parietin, welches diese Familie mit ungewöhnlicher Konstanz kennzeichnet. Chemotaxonomisch betrachtet spricht das Ergebnis eindeutig gegen eine Zuordnung von *Teloschistes scorigenus* (MONT.) WAIN. zu *Anaptychia* oder *Tornabenia* (Physciaceae).

26. *Teloschistes villosus* (ACH.) NORM.*
Synonymie: *Anaptychia villosa* (ACH.) BOIST., *Tornabenia villosa* (ACH.) TREB.
Familie: Teloschistaceae
Herkunft: Kanarische Inseln, Gran Canaria, Punta de Aldea
Substrat: Stammsukkulentenrinde (pH 6,9)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 692
Methode: DC, MK, TR

Das Lager zeigt keine Reaktion mit K, K + N, N oder P; nur die Scheiben verfärben sich mit K violett. Das DC läßt wiederum das Anthrachinonderivat Parietin und zwei weitere chinoide Verbindungen erkennen, die jedoch aus Substanzmangel nicht identifiziert werden konnten. Auch hier spricht das Sekundärstoffspektrum klar gegen eine Zuordnung der Art zu *Anaptychia* oder *Tornabenia* (Physciaceae).

27. *Thamnolecania brialmontii* (WAIN.) GYELN.*
Synonymie: *Lecania brialmontii* (WAIN.) ZAHLBR.
Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Antarktis, Südshetlandinseln, Robertinsel
Substrat: Schneetälchenboden (pH 6,5)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 13 545
Methode: DC, TR

Der Thallus verhält sich gegenüber K, K + N, N und P neutral. Der AE läßt nicht auf kristalline, das DC nicht auf phenolische Verbindungen schließen. In der Schwestersippe *Thamnolecania gerlachei* (WAIN.) GYELN. fanden HUNECK und FOLLMANN (1966) dagegen Atranorin. Trotz dieses offensichtlichen chemotaxonomischen Unterschieds sind beide Arten wahrscheinlich aus morphologischen Gründen miteinander zu vereinigen, worüber in einer in Vorbereitung befindlichen Monographie der antarktischen Arten der Lecanoraceen berichtet werden soll.

28. *Umbilicaria hirsuta* (SWANS.) ACH. var. *pyrenaica* FREY*
Familie: Umbilicariaceae
Herkunft: Spanien, Katalonien, Montseny
Substrat: Kieselgestein (pH 6,5)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 752
Methode: DC, TR

Rinde und Mark reagieren mit N rötlich. Das DC zeigt neben dem Didepsid Lecanorsäure das Tridepsid Gyrophorsäure. Der zweite Inhaltsstoff kann als Leitsubstanz der Umbilicariaceen angesprochen werden; er findet sich außer verschiedenen Alkoholen und Kohlenhydraten auch in der Art (CULBERSON 1969, 1970). Lecanorsäure stellt einen Neufund für die Gattung dar; als chemogenetische Vorstufe von Gyrophorsäure war ihr Vorkommen jedoch zu erwarten.

29. *Usnea frigida* DODGE et BAKER*
Familie: Usneaceae
Herkunft: Antarktis, Mary-Byrd-Land, Mount Grace McKimberly

Substrat: Kieselgeröll (pH 6,5)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 24 772
Methode: DC, TR
Die Rinde verfärbt sich mit K gelb. Das DC weist lediglich das Dibenzofuranderivat (+)-Usninsäure aus. Nach MACKENZIE-LAMB (1964) ist diese ostantarktische Art mit der bipolaren *Usnea sulphurea* (KOENIG) FRIES identisch, die meist ebenfalls als einzigen spezifischen Inhaltsstoff Usninsäure enthält. Der chemische Befund stützt diese Auffassung; die Art sollte allerdings bis zur Untersuchung des Typusmaterials aufrecht erhalten werden.

30. *Usnea osseina* MOT.*
Familie: Usneaceae
Herkunft: Tanzania, Morogoro, Uluguru
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,6)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 684
Methode: DC, MK, TR
Die Rinde reagiert mit K + N gelb. Das DC zeigt neben der familienspezifischen (+)-Usninsäure das methoxylierte Depsidon Physodalsäure sowie zwei Nebenprodukte, die wegen der geringen Probenmenge nicht identifiziert werden konnten. Physodalsäure, ein Charakterstoff der Parmeliaceen, stellt einen Neufund für *Usnea* dar, war aber bereits aus der Usneaceengattung *Dactylina* bekannt (FOLLMANN, HUNECK und WEBER 1968).

31. *Usnea rockii* MOT.*
Familie: Usneaceae
Herkunft: Hawaii, Maui, Haleakala
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,7)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 586
Methode: DC, IS, MK, TR
Das Mark zeigt eine gelbliche K- und eine gelbe P-Reaktion. DC und IS weisen das Dibenzofuranderivat (+)-Usninsäure sowie das methoxylierte Depsidon Psoromsäure aus. Das letzte Sekundärprodukt findet sich in verschiedenen Sektionen der typischen Untergattung *Usnea* und kann als Diffentialstoff verwendet werden.

32. *Usnea ruwenzoriana* MOT.*
Familie: Usneaceae
Herkunft: Kongo, Nordkivu, Ruwenzori
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,8)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 587
Methode: MK, TR
Das Mark verfärbt sich mit K gelblich, mit P zunächst gelb, dann orange. Der AE liefert wiederum das Dibenzofuranderivat (+)-Usninsäure und das Depsidon Psoromsäure. Damit fügt sich die Art zwanglos in den Rahmen der übrigen Sippen der typischen Untergattung ein (FOLLMANN und HUNECK 1970).

33. *Xanthopeltis rupicola* SANT.
Familie: Teloschistaceae
Herkunft: Chile, Provinz Aconcagua, Rio Blanco
Substrat: Kieselgestein (pH 6,4)
Herbar: Coll. lich. mus. hist. nat. cass. 22 668
Methode: DC, MS, TR

Der Thallus ergibt eine violette K-Reaktion. Als Hauptinhaltsstoff findet sich das Anthrachinonderivat Parietin, wie schon HUNECK und FOLLMANN (1971) zeigen konnten. Daneben ließen sich nun mittels MS die beiden Anthrachinonderivate Parietinsäure und Teloschistin nachweisen. Parietinsäure kommt auch bei *Xanthoria,* Teloschistin bei *Teloschistes* und *Xanthoria* vor. An der Zuordnung der morphologisch stark von den übrigen Teloschistaceengattungen abweichenden monotypischen Endemgattung *Xanthopeltis* kann danach kein Zweifel mehr bestehen.

C. Anmerkung

Der erste Verfasser ist dem Arbeitskreis Gesamthochschule Kassel sowie der Gesellschaft der Freunde des Naturkundemuseums im Ottoneum zu Kassel für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

D. Zusammenfassung

1. Dreiunddreißig Flechtenarten verschiedener systematischer Zugehörigkeit wurden dünnschichtchromotographisch, infrarotspektrometrisch und mittels anderer mikrochemischer Methoden auf ihren Gehalt an sekundären Inhaltsstoffen untersucht, 26 davon erstmalig.
2. Die folgenden spezifischen Flechtenprodukte stellen Neufunde für die entsprechenden Taxa dar: *a*-Collatolsäure für die Buelliaceae, Divaricatsäure für *Lecanora* und *Ramalina,* Protocetrarsäure für *Pertusaria,* Atranorin für *Placopsis,* Tenuiorin für *Pseudocyphellaria,* Lecanorsäure für *Umbilicaria,* Physodalsäure für *Usnea,* Parietinsäure und Teloschistin für *Xanthopeltis.*
3. Die Verteilungsspektren der festgestellten Flechtenstoffe und die chemotaxonomischen Konsequenzen der Befunde werden kurz diskutiert.

E. 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.
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.
ESCHRICH, W., 1958: Über Parietinsäure, einen neuen Inhaltsstoff der gelben Wandflechte *Xanthoria parietina* (L.) TH. FR. Biochem. Z. **330:** 73–78.
FOLLMANN, G. und HUNECK, S., 1969 a: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXVIII. Zur Phytochemie und Chemotaxonomie der Sammelgattung *Lecanora.* Willdenowia **5:** 351–367.
– 1969 b: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXI. Zur Chemotaxonomie der Flechtenfamilie Ramalinaceae. Willdenowia **5:** 181–216.
– 1970: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CXXXIII. Zur Phytochemie und Chemotaxonomie einiger *Usnea*-Arten. Philippia **1:** 28–37.
– 1971: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXXXIII. Zur vergleichenden Phytochemie der Krustenflechtenfamilie Acarosporaceae. Philippia **1:** 65–79.

FOLLMANN, G., HUNECK, S. und WEBER, W. A., 1968: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LIV. Zur Chemotaxonomie des *Dactylina/Dufourea*-Komplexes. Willdenowia **5:** 7–13.

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

HUNECK, S. und FOLLMANN, G., 1964: Zur Chemie chilenischer Flechten. II. Das Vorkommen von Usninsäure in *Lecanora melanophthalma* (RAM.) RAM. und *Ramalina terebrata* HOOK. et TAYL. Naturwissenschaften (Berlin) **51:** 291–292.

– 1966: Zur Chemie chilenischer Flechten. X. Über die Inhaltsstoffe von *Himantormia lugubris* (HUE) LAMB, *Polycauliona regalis* (WAIN.) HUE und *Thamnolecania gerlachei* (WAIN). GYELN. Z. Naturforsch. **21 b:** 91–92.

– 1967: Zur Chemie chilenischer Flechten. XV. Über die Inhaltsstoffe von *Ramalina cactacearum* FOLLM., *Ramalina ecklonii* (SPRENG.) MEY. et FLOT. var. *ambigua* MONT. und *Medusulina chilena* DODGE. Z. Naturforsch. **22 b:** 110–111.

– 1968 a: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LX. Zur Phytochemie einiger europäischer *Lecanora*-Arten. Herzogia **1:** 41–49.

– 1968 b: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LV. Zur Phytochemie und Chemotaxonomie einiger Chiodectonaceen und Roccellaceen. Ber. deutsch. bot. Ges. **81:** 125–134.

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

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

KUROKAWA, S., 1962: A monograph of the genus *Anaptychia.* Beih. Nova Hedwigia **6:** 1–115.

LINDBERG, B., MISIORNY, A., and WACHTMEISTER, C. A., 1953: Studies on the chemistry of lichens. IV. Investigations of the low-molecular carbohydrate constituents of different lichens. Acta chem. scand. **7:** 591–595.

MAAS, W. S. G. and NEISH, A. C., 1967: Lichen substances. II. Biosynthesis of calycin and pulvinic dilactone by the lichen *Pseudocyphellaria crocata.* Canad. J. Bot. **45:** 59–72.

MAAS, W. S. G., TOWERS, G. H. N., and NEISH, A. C., 1964: Flechtenstoffe. I. Untersuchungen zur Biogenese des Pulvinsäureanhydrids. Ber. deutsch. bot. Ges. **77:** 157–161.

MACKENZIE-LAMB, I., 1964: Antarctic lichens. I. The genera *Usnea, Ramalina, Himantormia, Alectoria, Cornicularia.* Brit. Antarct. Surv. sci. Rep. **38:** 1–34.

MASSÉ, L., 1969: Quelques aspects de l'uricolyse enzymatique chez les liquens. Compt. rend. Acad. Sci. (Paris), Sér. **D, 268:** 2896–2898.

POELT, J. und STEINER, M., 1971: Über einige parasitische gelbe Arten der Flechtengattung *Acarospora* (Lecanorales, Acarosporceae). Ann. naturhist. Mus. Wien **75:** 163–172.

REDÓN, J. und FOLLMANN, G., 1972: Beobachtungen zur Verbreitung chilenischer Flechten. V. *Minksia chilensis* (DODGE) REDÓN et FOLLM. Philippia **1:** 132–136.

SOLBERG, Y. J., 1957: Studies on the chemistry of lichens. II. Chemical components of *Haematomma ventosum* (L.) MASS. var. *lapponicum* (RAES.) LYNGE. Acta chem. scand. **11:** 1477–1484.

– 1960: Studies on the chemistry of lichens. III. Longchain tetrahydroxy fatty acids from some Norwegian lichens. Acta chem. scand. **14:** 2152–2160.

VERSEGHY, K., 1959: Studien über die Gattung *Ochrolechia.* III. Angaben zur Chemie der *Ochrolechia*-Arten. Ann. hist.-nat. Mus. nat. Hung. **51:** 145–159.

Manuskript bei der Schriftleitung eingegangen am 6. September 1972.

Anschriften der Verfasser:
G. FOLLMANN
Naturkundemuseum im Ottoneum
Steinweg 2
35 Kassel 1
BRD

S. HUNECK
Institut für Biochemie der Pflanzen
Forschungszentrum für Molekularbiologie
und Medizin
Deutsche Akademie der Wissenschaften
zu Berlin
Weinberg
401 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: 1970-1973

Band/Volume: 1

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

Artikel/Article: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. XCV Vermischte Flechtenanalysen 173-185