

FUNGI

LICHENS

DIE SEKUNDÄRSTOFFE EINIGER FLECHTEN*

S. HUNECK

Institut für Biochemie der Pflanzen Halle/Saale des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, DDR-401 Halle/Saale, Weinberg

(Eingegangen 23 November 1971)

Flechte. Calicium abietinum Pers. (*Caliciaceae*). *Herkunft.* Norwegen, bei Bergen, von Rinde.

Thallusreaktionen. KOH (K)-, NaOCl (Cl)-, *p*-Phenyldiamin (PD)-. *Aufarbeitung und Ergebnis.* Im Ätherextrakt von 1,5 g bei 100° getrocknetem Material lassen sich DC (Kodak-Chromaplate K 301 R 2, CHCl₃-Me₂CO, 7:3) im UV 4 Substanzen mit den *R_f*-Werten 0,20, 0,45 und 0,70 nachweisen, von denen die mit dem niedrigsten *R_f*-Wert mit Vulpinsäure und die mit dem höchsten *R_f*-Wert mit Atranorin identisch ist.

Flechte. Diploschistes ocellatus (Vill.) Norm. (*Diploschistaceae*). *Herkunft.* Griechenland, Felsen an der Straße zwischen Elefsis und Erithre nordöstlich von Vilia, im April 1971 gesammelt.

Thallusreaktionen. Rinde und Mark K gelb → rot und PD orange. *Aufarbeitung und Ergebnis.* 104,0 g lufttrockene und gemahlene Flechte liefern bei Extraktion mit Me₂CO 1,4 g (1,4%) Norstictinsäure. Flechten aus Spanien¹ und Israel² synthetisieren ebenfalls nur Norstictinsäure.

Flechte. Lecanora riparia J. Steiner (*Lecanoraceae*). *Herkunft.* Griechenland, auf Serpentinfelsen nordwestlich von Kap Sounion, im April 1971 gesammelt.

Thallusreaktionen. Rinde und Mark K-, Cl-, Pd-. *Aufarbeitung und Ergebnis.* 47,5 g lufttrockene Flechte werden nacheinander mit Ät₂O und Me₂CO extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit NaHCO₃-Lösung und dann mit 5-proz. NaOH ausgeschüttelt; die wässrigen Phasen werden angesäuert und ausgeäthert. Im NaHCO₃ Auszug nach Kristallisation aus MeOH-H₂O 0,66 g (0,12%) Roccellsäure in rechteckigen Plättchen vom Schmp. 128–129°. Im NaOH Auszug nach Kristallisation aus CH₂Cl₂-MeOH 0,1 g (0,2%) Usninsäure in gelben Prismen vom Schmp. 204–205°. Der Neutralanteil des Ätherextraktes wird eingedampft und der Rückstand in Ät₂O über 6 g Al₂O₃ (Akt. II, neutral) chromatographiert. Zunächst werden mit Ät₂O 0,12 g (0,2%) Zeorin in Doppelpyramiden vom Schmp. 248–250° (aus CH₂Cl₂-MeOH) eluiert, dann mit MeOH 40 mg (0,08%) Leucotylin in Nadeln vom Schmp. 312–315° (aus MeOH). *Lecanora riparia* J. Steiner ist mit *Lecanora muralis* (Schreb.) Rabenh. nahe verwandt, von der sie sich chemisch durch den zusätzlichen Gehalt an Roccellsäure unterscheidet.

Im Acetonextrakt der Flechte scheiden sich beim Aufbewahren über Nacht Kristalle ab,

* Mitteilung LXXXIX über "Flechteninhaltsstoffe". LXXXVIII. G. FOLLMANN und S. HUNECK, *Philippia* 1, 65 (1971).

¹ S. HUNECK and G. FOLLMANN, *Z. Naturforsch.* 22b, 1368 (1967).

² G. FOLLMANN und S. HUNECK, *Bot. Jb.* 89, 344 (1969).

die nach Umkristallisieren aus ÄtOH 60 mg (0,12%) d-Mannit vom Schmp. 162–163° liefern.

Flechte. Normandina pulchella (Borr.) Nyl. (*Dermatocarpaceae*). *Herkunft.* Norwegen, bei Bergen, von Rinde und Moos.

Thallusreaktionen. K-, Cl-, PD-. *Aufarbeitung und Ergebnis.* Im Acetonextrakt von 10 mg Flechte nach präparativer DC an Al_2O_3 (Akt. II, neutral) mit Ät₂O wenige zu Drusen vereinigte Plättchen von Schmp. 129–132° und λ_{\max} 213 nm (in MeOH); die Verbindung konnte aus Substanzmangel nicht identifiziert werden.

Flechte. Ramalina mediterranea H. Magn. (*Ramalinaceae*). *Herkunft.* Griechenland, von Serpentinfelsen nordwestlich von Kap Sounion, im April 1971 gesammelt.

Thallusreaktionen. Rinde K gelb. *Aufarbeitung und Ergebnis.* 98,7 g lufttrockene und gemahlene Flechte werden mit 100 ml Ät₂O extrahiert und das im Extrakt ausgeschiedene Produkt (A) abgesaugt; das Filtrat wird mit NaHCO₃-Lösung und NaOH ausgeschüttelt, dann werden die wässrigen Phasen angesäuert und ausgeäthert. Produkt A gibt aus Me_2CO –ÄtOH–H₂O 0,58 g (0,6%) Obtusatsäure in Nadelchen vom Schmp. 196–198° (Z.). Acetyl obtusatsäure (aus Obtusatsäure mit Ac_2O –H₂SO₄ c.), Schmp. 170–171°. Aus dem NaHCO₃-Auszug nach Kristallisation aus CH₂Cl₂–MeOH 0,3 g (0,3%) Evernsäure in Nadeln vom Schmp. 175–177° (Z.). Aus dem NaOH-Extrakt nach Kristallisation aus CH₂Cl₂–MeOH 0,1 g (0,1%) (+)-Usninsäure in gelben Prismen vom Schmp. 203–204° und $[\alpha]_D^{20} +498^\circ$ (c = 1,0, CHCl₃). Der Neutralanteil wird mit wenig Methanol versetzt, das abgeschiedene Material auf einem Tonteller abgesaugt und aus CH₂Cl₂–MeOH umkristallisiert: 2 mg (0,002%) farblose Plättchen vom Schmp. 120–132° und einer positiven Liebermann-Burchard-Reaktion: offenbar Steringemisch.

Flechte. Stereocaulon implexum Th. Fr. (*Stereocaulaceae*). *Herkunft.* Argentinien, Patagonien, Prov. Chubut, Lago Menendez, 1950 gesammelt. Herb. M. Lamb, Nr. 1223.

Thallusreaktionen. K und PD gelb. *Aufarbeitung und Ergebnis.* Da von dieser Art nur ein einziger Thallus vorlag, konnte nur eine DC Analyse (Kodak-Chromaplate K 301 R 2, Toluol–Ät₂O–HOAc, 3:6:1, PD → gelb bzw. orange) des Acetonextraktes durchgeführt werden, die das Vorliegen von Atranorin und einer Spur Lobarsäure ergab. Damit wird, bis auf die Spur Laborsäure, der Befund von Lamb³ bestätigt.

Flechte. Stereocaulon spathuliferum Vain. f. *pygmaeum* (H.Magn.) M.Lamb (*Stereocaulaceae*). *Herkunft.* U.S.A., Oregon, 1970 gesammelt. Herb. M. Lamb, Nr. 8477.

Thallusreaktionen. K gelb, PD gelb → orange. *Aufarbeitung und Ergebnis.* Der Ätherextrakt von 11,4 g Flechte wird eingedampft, der Rückstand mit 5 ml CH₂Cl₂ erwärmt, vom Ungelösten abfiltriert und mit MeOH eingeengt, wobei 80 mg (0,7%) Atranorin in Prismen vom Schmp. 195–196° resultieren. Das Ungelöste (20 mg, 0,17%) besteht laut DC Analyse aus Stictinsäure (Hauptmenge) und Norstictinsäure. Lamb⁴ fand mit DC die gleichen Substanzen.

Flechte. Stereocaulon sterile (Sav.) M.Lamb (*Stereocaulaceae*). *Herkunft.* U.S.A., Oregon, 1970 gesammelt. Herb. M. Lamb, Nr. 8476.

Thallusreaktionen. K und PD gelb. *Aufarbeitung und Ergebnis.* Die im Ätherextrakt von 20,0 g Flechte ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und aus CH₂Cl₂–MeOH umkristallisiert: 0,2 g (1,0%) Atranorin in Prismen vom Schmp. 195–196°. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand aus MeOH umkristallisiert: 0,2 g (1,0%) Lobarsäure in Nadeln vom Schmp. 190–192°. Lamb⁴ wies in dieser Art DC die gleichen Substanzen nach.

³ I. M. LAMB, *Can. J. Bot.* **29**, 522 (1951).

⁴ I. M. LAMB, briefliche Mitteilung an den Autor.

Flechte. Toninia conglomerata (Ach.) Boist. (*Lecidaeae*). *Herkunft.* Bulgarien, Pirin-Gebirge, 1970 gesammelt.

Thallusreaktionen. Mark K und PD gelb. *Aufarbeitung und Ergebnis.* Im Acetonextrakt der Probe laut DC (Kodak-Chromaplate K 301 R 2, Toluol- Ac_2O -HOAc, 3:6:1, PD) Atranorin (Hauptmenge), Stictinsäure und eine weitere, nicht identifizierte PD + gelb Substanz vom R_f 0,05.

Anerkennungen—Vergleichsproben der untersuchten Flechten befinden sich im Herbar des Verfassers, der den Herren Professor Dr. J. Poelt, Berlin, Professor Dr. I. M. Lamb, Cambridge, U.S.A., P.D. Dr. Ch. Leuckert, Berlin, cand. mag. O. Vevle, Bergen, und Dipl.-Biol. K. F. Günther, Halle, für die Beschaffung und Bestimmung der Flechten herzlich dankt.

Key Word Index—Lichens; lichen acids; depsides.

Phytochemistry, 1972, Vol. 11, p. 1495. Pergamon Press. Printed in England.

CONSTITUENTS OF *TELEOCHISTES FLAVICANS*

M. F. KEOGH and R. M. OBANDO

Instituto de Investigación Química, Facultad de Farmacia, Universidad de Los Andes, Apdo. 142, Mérida, Venezuela

(Received 30 September 1971)

Plant. *Teleochistes flavicans* (Sw) Norm. *Source.* Growing on low bushes near Laguna La Victoria (alt. 3000 m), State of Mérida, Venezuela. *Previous work.* Vicanicin, fallacinal, parietin, telochistin and unidentified colourless substances isolated¹ from other geographical races.

Present work. The orange coloured lichen (150 g) was air-dried, milled, continuously extracted with benzene until exhaustion, and the solvent evaporated to yield an orange solid (8.2 g), TLC analysis on silica gel HF₂₅₄ (benzene-dioxane-HOAc, 90:25:4) showed the solid to consist of two compounds; the major component at R_f 0.62 and a slight trace of the second at R_f 0.48. The compounds were separated using PLC (above system). The major component was shown (IR, UV, TLC) to be parietin m.p. 205–206° (HOAc), diacetate m.p. 185–186° (benzene-hexane), dimethyl ether m.p. 224–225° (benzene-hexane), MS *m/e* 284, 255, 254, 241, 226, 213, 198, 185, 167, 149. The minor compound was shown (IR, UV, TLC) to be identical with fallacinal m.p. 250–251°.

The plant residue was then continuously extracted with acetone for three days and the solvent evaporated to afford a brown solid which after crystallization from EtOH-ether (carbon) yielded crystals (2.1 g) m.p. 100–111°, $[\alpha]_D^{20} +7.7$ (sat. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution) penta-acetate m.p. 74–75°, $[\alpha]_D^{20} +37.1$ (CHCl_3). Comparison of these properties with those published for D-arabitol suggested identity which was confirmed by comparison (IR, acetate, benzylidene derivative² m.p. 151–152° (EtOH)) with an authentic sample.

Acknowledgements—The authors are indebted to Dr. M. E. Hale of the Smithsonian Institution and Dr. López Figueiras of Universidad de Los Andes who identified the plant material and to Daniel Salerno for technical assistance.

¹ C. F. CULBERSON, *Chemical and Botanical Guide to Lichen Products*, p. 525, The University of North Carolina Press (1969).

² W. C. HASKINS, R. M. HANN and C. S. HUDON, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1663 (1943).

Key Word Index—*Teleochistes flavicans*; Lichens; parietin; fallacinal; D-arabitol.