

Zur Chemie chilenischer Flechten IV ¹
**Das Vorkommen von Gyrophorsäure in
Dolichocarpus chilensis SANT.**

SIEGFRIED HUNECK

Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität
 Dresden in Tharandt und

GERHARD FOLLMANN

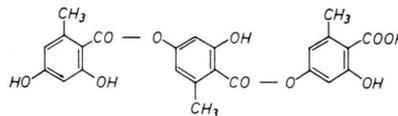
Abteilung für Cytologie und Virologie der Landwirtschaft-
 lichen Fakultät der Universität von Chile, Santiago ²
 (Z. Naturforsch. 20 b, 496 [1965]; eingegangen am 13. Januar 1965)

Die von SANTESSON ³ zu den Rocellaceen gestellte Strauchflechte *Dolichocarpus chilensis* SANT. besiedelt ähnlich der halbstrauchigen Chrysothricacee *Chrysothrix noli-tangere* MONT. fast ausschließlich Kakteendornen. Wie bei dieser handelt es sich um eine monotypische Gattung, die in den Dornstrauch- und Sukkulenten-Formationen des mittel- und nordchilenischen Litorals endemisch auftritt ⁴. Soziologisch kann *Dolichocarpus chilensis* SANT. als Begleiter des nordchilenischen *Anaptychietum intricatae* FOLLM. und des vikariierenden mittelchilenischen *Chrysothricetum noli-tangere* FOLLM. (*Teloschistidium chrysophthalmae* FOLLM.) angesprochen werden ⁵.

Der graubräunliche Thallus der Art schmeckt schwach bittersalzig und färbt sich mit Calcium- sowie Natriumhypochlorit-Lösung rot, was besonders auf die in der Rinde eingelagerten Grana zurückgeht. Mit Kalilauge tritt erst nach einigem Aufbewahren an der Luft eine rötlichbraune Verfärbung auf. (Hierauf beruht vermutlich die Angabe einer negativen KOH-Reaktion durch SANTESSON ³.)

28 g der bei 100° getrockneten Flechte von *Eulychnia acida* PHIL. aus einem lockeren Kakteenbestand bei Zapallar (Provinz Aconcagua) wurden 12 Stdn. lang mit absolutem Äther extrahiert, wobei sich im gelbgrünen Extrakt 2,8 g (10%) farblose Kristalle vom Schmp. 185–190° (u. Z.) ausschieden. Nach wiederholter Kristallisation aus Aceton resultierten Nadelchen vom Schmp. 220–225° (u. Z.); sie färbten sich mit Natriumhypochlorit rot, mit Eisentrichlorid violett und gaben eine positive Homofluorescein-Reaktion. Im Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, IR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm (R_f 0,33, Kieselgel G,

Pastuska-Gemisch, diazotiertes Benzidin, dann 10-proz. Natronlauge: rote Flecken) zeigte sich die Verbindung mit Gyrophorsäure identisch.



Das daraus hergestellte Tetraacetat (mit Acetanhydrid/Schwefelsäure) hatte den Schmp. 225° (u. Z.) und das Permethyl-Produkt (mit Diazomethan in Äther/Methanol in 24 Stdn.) den Schmp. 195–196°. Nach ASAHINA und SHIBATA ⁶ schmilzt Gyrophorsäure bei 220° (u. Z.), das Tetraacetat bei 228° (u. Z.) und Tetramethyl-gyrophorsäuremethylester bei 196–197°. Hydrolytische Spaltung der Säure mit konz. Schwefelsäure lieferte nach dünnschicht-chromatographischer Prüfung nur ein Produkt, das aus Methanol/Wasser in Nadeln vom Schmp. 184–185° resultierte und mit Orsellinsäure identisch war.

Im Neutralanteil des ätherischen Extraktes ließen sich dünnschicht-chromatographisch mindestens 5 Carotinoide mit den R_f -Werten 0,86 (gelb), 0,38 (gelb), 0,25 (rot), 0,05 (orange) und Start (gelb) (Al_2O_3 , Aktivität IV, neutral, 1 Hexan/1 Benzol) und im wäßrigen Auszug die Ionen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- und SO_4^{2-} nachweisen.

Gyrophorsäure ist aus verschiedenen Flechtenfamilien bekannt, die sämtlich zu den höher entwickelten Ordnungseinheiten tendieren (Caloplacales, Cyanophiales, Lecanorales, Lecideales) ^{6,7}. Ihr Vorkommen in der Familie Roccellaceae und damit in der gesamten Reihe Graphidiidae ist neu. Zweifellos wäre es verfrüht, daraus weiterreichende systematische Schlüsse zu ziehen; hier sei jedoch darauf hingewiesen, daß sich *Dolichocarpus chilensis* SANT. auch in mehreren morphologischen Charakteren (Fruchtkörperanlage, Rindenstruktur, Sporenszeptierung) von den übrigen Roccellaceen unterscheidet.

Über die Untersuchungen an weiteren chilenischen Flechten wird demnächst berichtet.

HERRN DR. G. SNATZKE, Organisch-chemisches Institut der Universität Bonn, danken wir herzlich für die Aufnahme der IR-Spektren.

¹ 13. Mitt. über Flechteninhaltsstoffe. 12. Mitt.: S. HUNECK u. R. TÜMLER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

² Anschrift: Universidad de Chile, Facultad de Agronomía, Laboratorios de Citología y Virología, Casilla 1004, Santiago de Chile.

³ R. SANTESSON, Svensk. bot. Tidskr. 43, 547 [1949].

⁴ G. FOLLMANN, An. Acad. chil. Ci. nat. 25, 63 [1962].

⁵ G. FOLLMANN, Ber. dtsch. bot. Ges. 73, 449 [1961].

⁶ Y. ASAHINA u. S. SHIBATA, Chemistry of lichen substances, S. 84, Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo 1954.

⁷ W. ZOPF, Die Flechtenstoffe, S. 138, G. Fischer-Verlag, Jena 1907; W. BRIEGER, Isolierung, Nachweis und Abbaustudien auf dem Gebiete der Flechtenstoffe, in: E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 10, S. 296, Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1923; S. HUNECK, Naturwissenschaften 49, 396 [1962].