Die entsprechenden Alkylgermanium-Verbindungen sind noch instabiler; ihre Reindarstellung ist uns noch nicht gelungen.

Für das Dioxinat darf sicher die KZ 6 um das Zentralatom angenommen werden. Ob $(C_6H_5)_2GeCl(ox)$ über Chloridbrücken die KZ 6 am Germanium erreicht, oder ob — wie bei den entsprechenden monomeren Pb- und Sn-Verbindungen zumindest in Lösung — die

KZ 5 anzunehmen ist, konnten wir noch nicht entscheiden.

Wie die analogen Pb- und Sn-Verbindungen zeigen auch $(C_6H_5)_2Ge(ox)_2$ und $(C_6H_5)_2GeCl(ox)$ eine scharfe, intensive, der $-C-O$ -Valenzschwingung zugeschriebene Bande bei ca. 1110 cm^{-1} (bei Pb-Verbindungen bei ca. 1100 cm^{-1}) im bandenreichen IR-Spektrum.

Zur Chemie chilenischer Flechten VII¹
Über die Inhaltsstoffe von *Nephroma gyelnikii*
(RAES.) LAMB, *Byssocaulon niveum* MONT.
und *Stereocaulon corticulatum* NYL. var.
***procerum* LAMB**

SIEGFRIED HUNECK

Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität
Dresden in Tharandt und

GERHARD FOLLMANN

Abteilung für Cytologie und Virologie der Landwirtschaft-
lichen Fakultät und Abteilung für Botanik der Veterinär-
medizinischen Fakultät der Universität von Chile, Santiago²

(Z. Naturforschg. **20 b**, 1012—1013 [1965]; eingeg. am 9. August 1965)

Nachfolgend wird über die spezifischen Inhaltsstoffe dreier Charakterflechten der mittelhilenischen Nebelwälder berichtet, die bisher noch nicht phytochemisch untersucht waren. Vergleichsmaterial der besprochenen Flechtenarten wird durch den Internationalen Botanischen Tauschdienst des Botanischen Museums der Universität Lund (Schweden) ausgegeben³.

Nephroma gyelnikii (RAES.) LAMB (Sektion *Nephromium*), die der japanischen *Nephroma squamigerum* INUM. ähnelt, ist eine relativ verbreitete endemische Peltigeracee feuchtgetönter, schattiger Fels- und Stammpartien des subtropischen bis subantarktischen Südamerikas. Unser Untersuchungsmaterial stammte von moosigen Plattenschüssen in der Tigerschlucht (500 m ü. M., Provinz Aconcagua).

16,0 g der getrockneten und gemahlenden Flechte wurden mit 100 ml Äther extrahiert, die ätherische Lösung nacheinander mit 5-proz. Natriumbicarbonatlösung (A), 10-proz. Sodalösung (B) und 10-proz. Natronlauge (C) ausgeschüttelt und die Auszüge sowie der im Äther verbleibende Neutralanteil (D) wie üblich aufgearbeitet. Aus B und C resultierten nach Kristallisation aus Methanol/Methylchlorid 0,2 g (1,2%) gelbe Prismen vom Schmp. $203-204^\circ$ und $[\alpha]_D^{20} + 490^\circ$ (c 1,00; Chloroform), identisch mit (+)-*Usninsäure*. Aus D wurden nach Kristallisation aus Essigester und Chloroform/Äthanol 16 mg (0,1%) farblose

Doppelpyramiden vom Schmp. $245-246^\circ$ erhalten, identisch mit *Zeorin*.

Der Aceton-Extrakt wurde eingeeengt, das ausgeschiedene Produkt auf Tonteller abgepreßt und unter Kohlen wiederholt aus Äthanol umkristallisiert: 2 mg (0,01%) süß schmeckende Blättchen vom Schmp. 190° , die aus Substanzmangel nicht näher untersucht wurden.

Das Stoffpaar Usninsäure/*Zeorin* ist auch für *Nephroma arcticum* (L.) TH. Fr.⁴ und *N. antarcticum* JACQ.⁵ charakteristisch.

Byssocaulon niveum MONT., im tropischen und subtropischen Ozeanien und Südamerika beheimatet, besiedelt dagegen ausschließlich stark beschattete Rindenflächen. Da die wenigen Arten stets steril angetroffen werden, ist die Gattung mangelhaft definiert; auch ihre Zuordnung zu den Chrysotrichaceen ist durchaus unsicher. Ihre phytochemische Untersuchung beansprucht daher besonderes Interesse. Unser Versuchsgut stammte aus einem dichten Bestand von *Bellota miersii* GAY im Gebiet der Tigerschlucht (600 m ü. M., Provinz Aconcagua).

7,0 g der Flechte, deren Mark sich mit Natriumhypochlorit rot färbt, wurden wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet, wobei nur der Bicarbonat-Extrakt A ein kristallines Produkt lieferte: aus Aceton/Wasser und dann aus Aceton/Benzol 0,22 g (3,1%) Nadeln vom Schmp. $176-178^\circ$, identisch mit *Lecanorsäure*.

Lecanorsäure war zwar noch nicht von Chrysotrichaceen bekannt, der Befund kann aber vorläufig nicht zur weiteren Einordnung der Gattung *Byssocaulon* dienen, da es sich um einen der häufigsten Flechtenstoffe handelt, der praktisch in allen höheren Ordnungseinheiten vorkommt.

Die Abart *procerum* LAMB von *Stereocaulon corticulatum* NYL. besiedelt ein *Nephroma gyelnikii* (RAES.) LAMB ähnliches Areal. In der Tigerschlucht (100—700 m ü. M., Provinz Aconcagua), von wo unser Analysenmaterial stammte, bildet sie dichte, monotypische Rasen auf den Kulm- und Neigungsflächen isolierter Felsblöcke annähernd neutraler Oberflächenreaktion. Ihr Lichtbedürfnis ist jedoch höher als bei den beiden vorgenannten Arten.

St. corticulatum NYL. var. *procerum* LAMB zeigt folgende Reaktionen: Rinde: Natronlauge + gelb, Na-

¹ 19. Mitt. über Flechteninhaltsstoffe. 18. Mitt.: J.-M. LEHN u. S. HUNECK, Z. Naturforschg. **20 b**, 1013 [1965].

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

³ Anschrift: International Plant Exchange, Botanical Museum, University of Lund, Box 5, Sweden.

⁴ W. ZOPF, Liebigs Ann. Chem. **364**, 273 [1908]; D. H. R. BARTON u. T. BRUUN, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1683.

⁵ W. ZOPF, Liebigs Ann. Chem. **364**, 273 [1908].

triumhypochlorit + rot, *p*-Phenylendiamin + gelb; Mark: nur Natriumhypochlorit + rot. 30,0 g Flechte wurden ebenfalls wie oben beschrieben aufgearbeitet. Der Bicarbonat-Extrakt A lieferte nach Kristallisation aus Aceton/Wasser und dann aus Aceton/Benzol 0,5 g (1,7%) Nadeln vom Schmp. 176–178°, identisch mit *Lecanorsäure*. Aus dem Soda-Extrakt B wurden nach zweimaliger Kristallisation aus Aceton 0,2 g (0,66%) Prismen vom Schmp. 195–196° erhalten, identisch mit Atranorin. Aus dem Extrakt C wurden schließlich nach

wiederholter Kristallisation aus Benzol und Eisessig 6 mg (0,02%) orangegelbe Nadeln vom Schmp. 205 bis 206° erhalten, die sich im Schmelz- und Mischschmelzpunkt sowie Dünnschicht-chromatographischen Verhalten (R_f 0,88, 1 Benzol/1 Essigester) mit Parietin identisch erwiesen.

Während Atranorin bei allen bisher untersuchten *Stereocaulon*-Arten vorkommt, wurden *Lecanorsäure* und Parietin für diese Gattung erstmalig nachgewiesen.

Über Flechteninhaltsstoffe, XVIII¹

Die erstmalige Isolierung des Diterpens (–)-16 α -Hydroxykauran aus einer Flechte

JEAN-MARIE LEHN

Institut de Chimie, Université de Strasbourg und

SIEGFRIED HUNECK

Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität
Dresden in Tharandt bei Dresden

(Z. Naturforsch. **20 b**, 1013 [1965]; eingegangen am 4. August 1965)

HUNECK und FOLLMANN² isolierten kürzlich aus der chilenischen Flechte *Ramalina tumidula* (TAYL.) HUN. et FOLLM. (= *R. ceruchis* (ACH.) DE NOT. var. *tumidula* (TAYL.) NYL.) eine Verbindung $C_{20}H_{34}O$ vom Schmp. 216–217° und $[\alpha]_D^{20} -64,2^\circ$ (c 1,00;

1 Chloroform/1 Äthanol), die sie *Ceruchinol* (I) nannten. Die nähere Untersuchung dieses Produktes ergab seine Identität mit (–)-16 α -Hydroxykauran (II), das bisher nur aus *Gibberella fujikuroi* (SAW.) WOLL.³ und *Trachylobium verrucosum* (GAERTN.) OLIV.⁴ bekannt war. Nachstehend sind die IR-Spektren von I und II wiedergegeben.

Auch die Methylgruppen-Signale in den NMR-Spektren von I und II liegen bei den gleichen Werten:

I	0,80	0,83	1,00	1,32	(ppm)
II	0,80	0,83	1,00	1,40	

Der Mischschmelzpunkt von I mit authentischem II lag bei 216°. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf I in ätherischer Lösung lieferte (–)-Kauran-Hydrochlorid vom Schmp. 110°, das sich durch Chromatographie über Aluminiumoxyd in ein Gemisch aus (–)-Kauran und (–)-Isokauran vom Schmp. 57–60° überführen ließ.

(–)-16 α -Hydroxykauran stellt damit das erste aus Flechten isolierte Diterpen dar.

Über die Struktur der ebenfalls in *R. tumidula* (TAYL.) HUN. et FOLLM. vorkommenden Coquimbosäure² werden wir demnächst berichten.

Herrn Prof. Dr. G. FOLLMANN, Escuela de Agronomía, Universidad de Chile, Santiago de Chile, danken wir für die Beschaffung größerer Mengen Flechte.

Abb. 1. IR-Spektren von I und II (in KBr).

¹ 17. Mitt. über Flechteninhaltsstoffe: S. HUNECK, Z. Naturforsch. **20 b**, im Druck.

² S. HUNECK u. G. FOLLMANN, Z. Naturforsch. **20 b**, 611 [1965].

³ B. E. CROSS, R. H. B. GALT, J. R. HANSON, P. J. CURTIS, J. F. GROVE u. A. MORRISON, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2937. Zur Strukturaufklärung von II s. auch: L. H. BRIGGS, B. F.

CAIN, R. C. CAMBIE, B. R. DAVIS, P. S. RUTLEDGE u. J. K. WILMSHURST, J. chem. Soc. [London] **1963**, 1345 und J. R. HANSON, J. chem. Soc. [London] **1963**, 5061.

⁴ G. HUGEL, L. LODS, J. M. MELLOR, D. W. THEOBALD u. G. OURISSON, Bull. Soc. chim. France **1963**, 1974.