PHILIPPIA III/3: 175–188 1977

GERHARD FOLLMANN und SIEGFRIED HUNECK

Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe

CXVI

Neue Flechtenanalysen. 6 *

Abstract

The secondary metabolic products of 26 lichen species belonging to various systematical units have been analyzed by thin layer chromatography, infrared and ultraviolet spectrometry, microcristallographical and other microchemical methods. Fourteen lichen taxa have been studied phytochemically for the first time, among these type material of *Bacidia nivalis* FOLLM. (atranorin), *Buellia cerussata* LLIM. et WERN. (probably new lichen substance), *Lecanactis subdryophila* FOLLM. et VEZDA (norstictic acid), *Ramalina clementeana* LLIM. et WERN. (sekikaic acid, usnic acid), *Ramalina follmannii* DODGE (tumidulin, usnic acid), *Ramalina pontica* VEZDA (evernic acid, usnic acid), *Usnea pseudoceratina* MOT. (salazinic acid, usnic acid), *Usnea tanzanica* MOT. (salazinic acid, stictic acid, usnic acid), and *Xanthoria domogledensis* VEZDA (parietin). The following specific secondary compounds are first records for the corresponding lichen genera: fumarprotocetraric acid, lichesterinic acid, and norstictic acid for *Cornicularia* (*Cornicularia steppae* SAV., Spain), norstictic acid for *Lecanactis* (*Lecanactis subdryophila* FOLLM. et VEZDA, Chile), dihydromuralic and muralic acid for *Lecanora* (*Lecanora muralis* [SCHREB.] RABENH., German Democratic Republic), and ß-orcinic acid methylester for *Lethariella* (*Lethariella canariensis* [ACH.] KROG, Canary Islands). Based on the new results, *Ramalina cantabrica* FOLLM. is placed under synonymy with *Ramalina crassa* (DEL.) MOT. The distribution patterns of the lichen substances found and the chemotaxonomical consequences of the observations made are briefly discussed.

Einleitung

Die hier fortgeführte Reihe von Mitteilungen über neue Flechtenanalysen wurde vor sieben Jahren begonnen (FOLLMANN und HUNECK 1970 a). Sie entwickelte sich zwangsläufig parallel zu unseren chorologischen, taxonomischen und soziologischen Untersuchungen an den verschiedensten Formenkreisen und dient vorwiegend der Abrundung und Vervollständigung des allgemeinen Verbreitungsbildes spezifischer Flechteninhaltsstoffe. Bei geringen Probenmengen an Einzelexemplaren durchgeführte Erstanalysen haben verständlicherweise nur vorläufigen Charakter und sollen zu weiteren Beobachtungen anregen.

Methodik

Die Herkunftsangaben entsprechen den auf Vereinheitlichung abzielenden Vorschlägen C. F. CULBERSONs (1970). Die Arbeitsweise wurde gegenüber den vorausgegangenen Mitteilungen nicht verändert: Tüpfelreaktionen mit den gebräuchlichen Prüfmitteln, Extraktion des lufttrockenen und gemahlenen Flechtenmaterials mit den jeweils genannten Lösungsmitteln,

---

* HUNECK, S., HÖFLE, G. und CULBERSON, C. F., 1977: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CXV. 3,5-Dichlor-2'-0-methylanziasäure, ein neues Depsid aus Lecanora sulphurella. Phytochemistry **16**: 995–998.

Dünnschichtchromatographie und (oder) präparative Aufarbeitung. Erstanalysen sind mit einem * gekennzeichnet, Nachuntersuchungen mit zwei **. Folgende Abkürzungen finden Anwendung: DC = Dünnschichtchromatographie, F = Schmelzpunkt, IR = Infrarotspektrometrie, K = Kaliumhydroxid, KASSEL = Flechtenherbar des Naturkundemuseums im Ottoneum zu Kassel, LE = Lichenes Exsiccati Selecti a Museo Historiae Casselensi Editi, MK = Mikrokristallisation, MS = Massenspektrometrie, N = Natriumhypochlorit, P = p-Phenylendiamin, PA = präparative Aufarbeitung, TM = Trockenmasse, TR = Tüpfelreaktion, UV = Ultraviolettspektrometrie.

Ergebnisse

1. Acarospora nitrophila MAGN.*

Familie: Acarosporaceae
Herkunft: Ungarn, Matragebirge, Hasznos
Substrat: Andesit (pH 6,9)
Herbar: KASSEL 26005
Methode: DC, TR

Das Mark reagiert mit N rötlich. Das DC weist das Tridepsid Gyrophorsäure aus. Hierbei handelt es sich um einen der häufigsten Inhaltsstoffe der Untergattung *Phaeothallia,* die sich chemotaxonomisch grundlegend von der Untergattung *Xanthothallia* unterscheidet (FOLLMANN und HUNECK 1971).

2. Anaptychia ulotrichoides (VAIN.) VAIN.**

Synonymie: *Physcia asiana* NYL.
Herkunft: Sowjetunion, Tadschikistan, Cormazak
Substrat: Laubstrauchrinde (pH 6,8)
Herbar: KASSEL 26 006
Methode: DC, MK, TR

Das Lager zeigt keine Tüpfelreaktionen. Der AE liefert wenig öliges Material, aus dem keine kristallinen Verbindungen anfallen und in dem sich mittels DC auch keine phenolischen Flechtenstoffe nachweisen lassen. Dieser Befund bestätigt das Ergebnis von KUROKAWA (1962) an Aufsammlungen aus dem gleichen Gebiet. Soweit bis jetzt bekannt, besitzen die meisten *Anaptychia*-Sippen dagegen verhältnismäßig reiche Sekundärstoffspektren, wobei durchgehend Atranorin als Leitsubstanz vorzukommen scheint. Nur verhältnismäßig wenige Arten wie z. B. *Anaptychia isidiza* KUR., *Anaptychia kaspica* GYELN. oder *Anaptychia subaquila* (NYL.) KUR. erwiesen sich als sekundärstofffrei.

3. Bacidia nivalis FOLLM. — Holotypus *

Familie: Lecideaceae
Herkunft: Vereinigte Staaten von Nordamerika, Washington, Mount Baker
Substrat: Silikat (pH 6,3)
Herbar: KASSEL 26 050
Methode: DC, TR

Die Beschreibung der neuen Art erfolgt an anderer Stelle; Vergleichsmaterial wird zu einem späteren Zeitpunkt mit den LE ausgegeben. Der Thallus reagiert mit K sowie P gelb. Laut DC führt die Sippe als Hauptinhaltsstoff das Depsid Atranorin. Außerdem treten zwei noch nicht identifizierte Produkte auf, die in sehr geringer Konzentration vorliegen. Von einer ersten orientierenden Übersicht abgesehen, ist über das Inhaltsstoffspektrum der artenreichen Lecideaceengattung noch sehr wenig bekannt (HUNECK und FOLLMANN 1972). Atranorin wurde bisher in zwei Arten, *Bacidia luteola* (SCHRAD.) MUDD. und *Bacidia rosella* (PERS.) DE NOT., gefunden, die aber mit *Bacidia nivalis* FOLLM. nicht näher verwandt sein dürften.

4. Buellia cerussata LLIM. et WERN. — Isotypus *

Familie: Physciaceae
Herkunft: Spanien, Almería, Cabo de Gata
Substrat: Andesit (pH 7,1)
Herbar: KASSEL 26 026
Methode: DC, IR, PA, TR

Das Lager läßt keine spezifischen Tüpfelreaktionen erkennen. Aus dem AE fallen jedoch farblose sechseckige Plättchen vom F 160–162 ° C an, die nach dem IR mit der vermutlich neuen Flechtensäure aus *Buellia tesserata* KOERB. identisch sind (HUNECK und FOLLMANN 1970). Hier wie dort reichte jedoch das spärliche Analysengut nicht zur Konstitutionsaufklärung aus. Beide Arten gehören der Untergattung *Buellia* an und stehen einander auch morphologisch nahe. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch die Inhaltsstoffe aus den verwandten Formen *Buellia spuria* (SCHAER.) ANZI sowie *Buellia stellulata* (TAYL.) MUDD. noch nicht zugeordnet werden konnten (HUNECK und FOLLMANN 1970).

5. Buellia zoharyi GALUN **

Familie: Physciaceae
Herkunft: Canada, Saskatchewan, Matador
Substrat: Kalkboden (pH 7,2)
Herbar: KASSEL 26 057
Methode: DC, TR

Der Thallus verfärbt sich mit K sowie P gelb. Laut DC enthält er das Depsid Atranorin. Eine früher untersuchte wesentlich reichlichere Probe der gleichen Art aus Spanien lieferte neben Atranorin Constictinsäure, Norstictinsäure und Stictinsäure (FOLLMANN und HUNECK 1976). Diese Bodenflechte war bisher nicht aus Nordamerika bekannt; unser Analysenmaterial entspricht jedoch morphologisch völlig verschiedenen Aufsammlungen aus Südwesteuropa und Vorderasien. Ob sich die nordamerikanische Population in chemotaxonomischer Hinsicht grundsätzlich von der eurasischen unterscheidet, müßte an umfangreicherem Sammelgut untersucht werden.

6. Cornicularia steppae SAV.*

Familie: Parmeliaceae
Herkunft: a) Rumänien, Dobrogea, Tirgusor
b) Spanien, Teruel, Sierra de la Costera

Substrat: a) Kalkboden (pH 7,6)
b) Kalkboden (pH 7,5)
Herbar: a) KASSEL 26 036
b) KASSEL 26 035 (LE 184)
Methode: DC, IR, PA, TR

Das Lager reagiert nicht mit den üblichen lichenologischen Prüfmitteln. Aus den AE der beiden Proben fallen farblose Plättchen an, die untereinander wahrscheinlich identisch sind. Nach dem IR des Produkts aus dem spanischen Muster handelt es sich dabei um ein Gemisch der Lactoncarbonsäuren Protolichesterinsäure und Lichesterinsäure, das in einer Konzentration von 0,9 % TM vorliegt. Die spanische Probe enthält ferner laut DC geringe Mengen der Depsidone Fumarprotocetrarsäure und Norstictinsäure. Protolichesterinsäure darf als Charakterstoff der *Cornicularia*-Arten angesehen werden. Lichesterinsäure, Fumarprotocetrarsäure und Norstictinsäure, bereits aus der Schwestergattung *Cetraria* bekannt, stellen dagegen Neufunde für *Cornicularia* dar und belegen nun auch chemotaxonomisch die Eigenständigkeit der Bodenflechte. Da aus Rumänien nur wenig Analysenmaterial vorlag, wäre es jedoch verfrüht, auf das Vorkommen unterschiedlicher südwest- und südosteuropäischer Rassen zu schließen.

7. Desmazieria bourgeana (MONT.) FOLLM.**

Synonymie: *Ramalina bourgeana* MONT.
Familie: Ramalinaceae
Herkunft: Spanien, Almería, Cabo de Gata
Substrat: Andesitlava (pH 7,1)
Herbar: KASSEL 26 002 (LE 185)
Methode: DC, PA, TR

Rinde und Mark färben sich mit K gelb, das Mark zusätzlich mit P zunächst gelb, dann orange. 11,8 g Flechtenpulver liefern nach PA 0,3 % TM des Depsidons Salazinsäure und 0,06 % TM des Dibenzofuranderivats (+) - Usninsäure. Gemäß DC kommen ferner die Depsidone Stictinsäure und Constictinsäure sowie zwei nicht identifizierte Substanzen vor. FOLLMANN und HUNECK (1969) fanden in Aufsammlungen der gleichen Art von den Kanarischen Inseln als Hauptinhaltsstoffe ebenfalls Salazinsäure und Usninsäure, wobei Salazinsäure allerdings in wesentlich höherer Konzentration vorlag (5,3 % TM). BODO, HÉBRARD, L. MOLHO und D. MOLHO (1973) diente kanarisches Analysenmaterial zur Konstitutionsaufklärung von Bourgeansäure. Wie von FOLLMANN (1976) angedeutet, treten auf den Kanaren und dem Kontinent also möglicherweise verschiedene Sippen auf. Derzeit laufende Vergleichsuntersuchungen sollen klären, wieweit die morphologischen Abweichungen signifikant sind. Durch den Salazinsäuregehalt ist ein Anschluß an *Desmazieria josecurvoi* RUND. et BOWL. möglich, durch den Stictinsäuregehalt ergeben sich Verbindungen zu *Desmazieria combeoides* (NYL.) FOLLM. et HUN.

8. Desmazieria maciformis (DEL.) FOLLM.**

Synonymie: *Ramalina maciformis* (DEL.) BORY
Familie: Ramalinaceae
Herkunft: Israel, Negev-Wüste, Avdat Farm and Research Center

Substrat: Silikat (pH 6,5)
Herbar: a) KAKKEL 25 996 (LE 186)
b) KASSEL 25 997
Methode: DC, PA, TR

Das Mark reagiert mit K stellenweise rot, mit P orangerot. Die Art wurde bereits von FOLLMANN und HUNECK (1969) untersucht. Während seinerzeit jedoch nur eine verhältnismäßig kleine Probe zur Verfügung stand, konnte jetzt umfangreicheres Material analysiert werden. 107,0 g der Normalform (KASSEL 25 996) lieferten nach Extraktion mit Äther 0,06 g (= 0,05 % TM) des Dibenzofuranderivats (+)-Usninsäure, 1,15 g (= 1,07 % TM) des Depsidons Norstictinsäure sowie eine Spur des Depsidons Stictinsäure (DC). Stictinsäure stellt dabei einen Neufund für die Lappenflechte dar. Bezüglich des Norstictin- und Usninsäuregehalts scheinen auch hier erhebliche Konzentrationsunterschiede aufzutreten: Die von FOLLMANN und HUNECK (1969) untersuchte ägyptische Probe enthielt 0,75 % TM des Depsidons und 0,50 % TM des Dibenzofuranderivats. Chemotaxonomische Beziehungen bestehen zu *Desmazieria chilensis* (BERT.) FOLLM. et HUN. (Norstictinsäure) und *Desmazieria combeoides* (NYL.) FOLLM. et HUN. (Stictinsäure).

Nach Feuchte-, Hitze- oder auch Kälteschock zeigt *Desmazieria maciformis* (DEL.) FOLLM. am natürlichen Standort wie im Labor eine auffällige orangerote bis rostbraune, offenbar irreversible Lagerverfärbung, die auch oft genug an Herbarmaterial in Erscheinung tritt. Deshalb untersuchten wir auch eine derartige Streßform (KASSEL 25 997). 76,0 g Flechtenpulver lieferten nach Extraktion mit Äther 0,33 g (= 0,43 % TM) Norstictinsäure und 0,015 g (= 0,02 % TM) Usninsäure. Der Depsidon- und Dibenzofurangehalt ist hier also stark gesunken. (Standörtliche Konzentrationsunterschiede sind ausgeschlossen, da als Ausgangsmaterial Teile der Aufsammlung KASSEL 25 996 dienten.) Danach darf angenommen werden, daß die prämortale Rotfärbung wesentlich auf Zersetzungsprodukte der Norstictinsäure zurückgeht. Möglicherweise handelt es sich auch um den roten Komplex von Norstictinsäure mit Kalium, welch letztes beim Absterbevorgang freigesetzt wird.

9. Lecanactis subdryophila FOLLM. et VEZDA — Holotypus **

Familie: Lecanactidaceae
Herkunft: Chile, Aconcagua, Quebrada del Tigre
Substrat: Nadelbaumborke (pH 6,5)
Herbar: KASSEL 26 721
Methode: DC, TR

Die Beschreibung der neuen Art erfolgt an anderer Stelle; Vergleichsmaterial wird zu einem späteren Zeitpunkt mit den LE ausgegeben. Das Lager zeigt eine orangerote P-Reaktion. Das DC weist das Depsidon Norstictinsäure aus, ein Neufund für *Lecanactis*. Norstictinsäure war bisher lediglich aus einer Art der Schwestergattung *Schismatomma* bekannt: *Schismatomma pericleum* (ACH.) BRANTH. et ROSTR. (HUNECK und FOLLMANN 1969). Auch bei den übrigen Hysterialenfamilien tritt Norstictinsäure nur vereinzelt auf (W. L. CULBERSON und C. F. CULBERSON 1970).

10. Lecanora muralis (SCHREB.) RABENH.**

Synonymie: *Lecanora saxicola* (POLL.) ACH.
Familie: Lecanoraceae

Herkunft: Deutsche Demokratische Republik, Halle, Welfesholz-Gerbstedt
Substrat: Kupferschiefer (pH 6,3)
Herbar: KASSEL 26 105
Methode: DC, PA, TR

Vergleichsmaterial dieser Krustenflechte wird in Kürze mit den LE verteilt. Der Thallus ergibt mit K + N eine gelbe Reaktion. Nach PA liegt folgendes Sekundärstoffspektrum vor: 1) das Dibenzofuranderivat (+)-Usninsäure, 2) die Triterpene Leucotylin und Zeorin, 3) die aliphatischen Lactoncarbonsäuren Muralsäure und Dihydromuralsäure (HUNECK unveröffentlicht), 4) des Depsidon Psoromsäure. Die weitverbreitete und hochvariable Art wurde schon mehrfach untersucht, wobei die meisten Bearbeiter ebenfalls Usninsäure, Leucotylin, Zeorin und Psoromsäure fanden (C. F. CULBERSON 1969, 1970). Daneben scheint auch eine Chemorasse vorzukommen, die anstelle von Psoromsäure Fumarprotocetrarsäure führt. Muralsäure und Dihydromuralsäure dürften konstante Inhaltsstoffe darstellen, da sie jüngst auch in Aufsammlungen aus Tadschikistan festgestellt wurden (HUNECK und POELT im Druck). Das Vorkommen von Usninsäure und Psoromsäure läßt eine chemotaxonomische Verwandtschaft zur Schwestergattung *Squamarina* erkennen (EIGLER und POELT 1965).

11. Lecanora psarophana NYL.**

Familie: Lecanoraceae
Herkunft: Bulgarien, Burgas, Micurin
Substrat: Silikat (pH 6,5)
Herbar: KASSEL 26 056
Methode: DC, IR, TR

Das Mark reagiert mit K + N rot. Laut DC und IR enthält das Lager des Depsidon Lobarsäure. FOLLMANN und HUNECK (1969) meldeten früher aus rumänischem Sammelgut, das keine Thallusreaktionen zeigte, eine Spur Lecanorsäure. Möglicherweise lag hier eine Fehlbestimmung vor; der Befund muß also korrigiert werden. Lobarsäure, in einigen Laub- und Strauchflechtenfamilien verbreitet, kommt bei *Lecanora*-Arten selten vor. Vorbehaltlich weiterer Untersuchungen darf nunmehr angenommen werden, daß *Lecanora psarophana* NYL. nicht nur morphologisch, sondern auch chemotaxonomisch *Lecanora badia* (HOFFM.) ACH. nahesteht.

12. Lethariella canariensis (ACH.) KROG **

Synonymie: *Usnea canariensis* (ACH.) DU RIETZ
Familie: Usneaceae
Herkunft: Kanarische Inseln, Gran Canaria, Juncalillo
Herbar: KASSEL 22 046
Methode: DC, MS, PA, TR, UV

Diese auffällige orangerote und in Massenvegetation auftretende makaronesische Endemflechte war seit ZOPF (1907) immer wieder Gegenstand phytochemischer Untersuchungen (C. F. CULBERSON 1969, 1970). Inzwischen wurde die Gattung *Lethariella* von *Usnea* abgetrennt (KROG 1976). Da aber KROGs (1976) monographische Bearbeitung ein unvollständiges Bild der Sekundärstoffausstattung von *Lethariella canariensis* (ACH.) KROG bietet, sei diese

hier noch einmal zusammengefaßt. Der Thallus verfärbt sich mit K grünschwarz bis schwarz, mit N weinrot. Er synthetisiert folgende spezifische Inhaltsstoffe: 1) das Phenolcarbonsäurederivat ß-Orcinsäuremethylester, 2) die Depside Atranorin und Chloratranorin sowie 3) das Naphthochinon Canarion, dessen Struktur erst kürzlich aufgeklärt werden konnte (HUNECK, STEGLICH und HÖFLE 1977). Die alte Annahme des Vorkommens von Salazinsäure kann nach qualitativen Stichproben an etwa 50 verschiedenen Aufsammlungen von Gomera, Gran Canaria, Hierro, La Palma, Madeira und Tenerife endgültig fallengelassen werden.

Infolge Wasserlöslichkeit unterliegt der Canariongehalt starken Konzentrationsschwankungen, die sich auch in Farbvariationen von schmutziggelb bis dunkelorange am natürlichen Standort manifestieren. Offenbar wird aber der normale Naphthochinonspiegel (um 0,5 % TM) unter günstigen Umweltbedingungen verhältnismäßig rasch wieder aufgebaut. Atranorin, Chloratranorin und Canarion bleiben im wesentlichen auf die Rindenschicht beschränkt. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand kommt Canarion ausschließlich in der Untergattung *Chlorea* von *Lethariella* vor, was die Eigenständigkeit dieser Gruppe auch in chemotaxonomischer Hinsicht belegt. Neben Rhodocladonsäure handelt es sich um das einzige bisher aufgefundene Flechtennaphthochinon.

13. Lethariella cladonioides (NYL.) KROG **

Synonymie: *Usnea hookeri* MOT.
Familie: Usneaceae
Herkunft: Nepal, Khumbu, Gorak Shep
Substrat: Felsschutt (pH 6,7)
Herbar: KASSEL 22 315
Methode: DC, PA, TR

Der Thallus färbt sich ebenfalls mit K grünschwarz bis schwarz, mit N weinrot. FOLLMANN und HUNECK (1970 b) wiesen im DC von *Usnea hookeri* MOT. das Depsid Atranorin sowie einen chinoiden Farbstoff nach. KROG (1976) fand zusätzlich Psoromsäure und Conpsoromsäure (Chemorasse I) bzw. Norstictinsäure (Chemorasse II). Inzwischen konnte der genannte chinoide Farbstoff mit dem Naphthochinon Canarion identifiziert werden. Die übrige Sekundärausstattung entspricht völlig derjenigen der Chemorasse I von *Lethariella cladonioides* (NYL.) KROG. Auch hier sind Atranorin und Canarion in der Rindenschicht angereichert.

14. Psora compaginata MUELL.-ARG.*

Synonymie: *Lecidea compaginata* (MUELL.-ARG.) ZAHLBR.
Familie: Lecideaceae
Herkunft: Argentinien, Misiones, San Ignacio
Substrat: Laubbaumborke (pH 6,4)
Herbar: KASSEL 26 069
Methode: DC, TR

Das Lager reagiert nicht mit den üblichen lichenologischen Prüfmitteln. Entsprechend fallen aus dem AE keine kristallinen Verbindungen an, noch gibt das DC Hinweise auf phenolische Produkte. Die großflächig wachsende Halbkruste gehört also zur verhältnismäßig umfangreichen Gruppe sekundärstofffreier *Psora*-Taxa (HUNECK und FOLLMANN 1976).

15. Ramalina angulosa LAUR.*

Familie: Ramalinaceae
Herkunft: Südwestafrika, Lüderitz, Große Bucht
Substrat: Laubstrauchzweige (pH 6,7)
Herbar: KASSEL 26 028
Methode: DC, MK, TR

Das Mark färbt sich mit K + N gelb. Aus dem AE kristallisieren farblose Nadeln vom F 112 bis 113 ° C aus, die noch nicht zugeordnet werden konnten. Möglicherweise handelt es sich dabei um einen neuen Flechteninhaltsstoff. Das DC zeigt ferner Usninsäure (Rindenfarbstoff), wobei es sich wie bei allen anderen *Ramalina*-Arten um (+)-Usninsäure handeln dürfte. Die Art steht morphologisch *Ramalina ecklonii* (SPRENG.) MEY. et FLOT. nahe, die aber lediglich Usninsäure synthetisiert.

16. Ramalina cantabrica FOLLM. — Holotypus **

Familie: Ramalinaceae
Herkunft: a) Spanien, Galizien, Cabo Finisterre
b) Spanien, Galizien, Cabo de la Estaca de Bares
Substrat: Silikat (pH 6,5)
Herbar: a) KASSEL 25 858
b) KASSEL 25 495 — Holotypus
Methode: DC, PA, TR

Die Rinde reagiert mit K gelblich, mit K + N gelb, während das Mark eine orangefarbene K + N- sowie P-Reaktion zeigt. Das DC weist das Dibenzofuranderivat Usninsäure ([+]-Usninsäure), das Depsidon Hypoprotocetrarsäure und einen unbekannten Flechtenstoff aus, der von W. L. CULBERSON (1967) als „Unbekannte B" bezeichnet wurde. FOLLMANN (1974) führte bei der Beschreibung von *Ramalina cantabrica* FOLLM. als Differentialstoff zusätzlich Stictinsäure an. Dieser Befund wurde dann von FOLLMANN und HUNECK (1974) noch durch die Angabe von Norstictinsäure ergänzt. Das oben zitierte Ergebnis bezieht sich auf Material, das morphologisch völlig mit dem Holotypus von *Ramalina cantabrica* FOLLM. übereinstimmt.

Dies gab Anlaß zu einer Nachuntersuchung des Typusexemplars, wobei ebenfalls nur die drei erstgenannten Flechtenstoffe gefunden wurden. Danach ist anzunehmen, daß das für die Erstanalyse verwendete reichliche Sammelgut durch Fragmente anderer Arten des Formenschwarms um *Ramalina siliquosa* (HUDS.) A. L. SMITH verunreinigt war, die am gleichen Standort vorkommen (FOLLMANN 1973), etwa *Ramalina curnowii* CROMB. (Stictinsäure) oder *Ramalina stenoclada* CULB. (Norstictinsäure). Unter Berücksichtigung der Typenstudie von SHEARD und JAMES (1976) fällt *Ramalina cantabrica* FOLLM. hiernach chemotaxonomisch in die Variationsbreite von *Ramalina crassa* (DEL.) MOT. Auch die morphologischen Unterschiede rechtfertigen keine Aufrechterhaltung der Endemart. Sie wird deshalb eingezogen: *Ramalina crassa* (DEL.) MOT. (syn. *Ramalina cantabrica* FOLLM. syn. nov.).

17. Ramalina capitata (ACH.) NYL.**

Synonymie: *Ramalina strepsilis* (ACH.) ZAHLBR.
Familie: Ramalinaceae

Herkunft: Spanien, Toledo, Sierra de Altamira
Substrat: Silikat (pH 6,6)
Herbar: KASSEL 25 096

Bisher wurde noch kein Material der Kleinstrauchflechte von der Iberischen Halbinsel analysiert. Die Rinde zeigt mit K eine schwache Gelbfärbung. Das DC weist lediglich das Dibenzofuranderivat Usninsäure ([+]-Usninsäure) und eine Spur einer unbestimmbaren phenolischen Substanz aus. Dies stimmt im wesentlichen mit früheren Analysen (z. B. STOLL, BRACK und RENZ 1947) sowie den Angaben von KROG und SWINSCOW (1976) überein. Dagegen wiesen FOLLMANN und HUNECK (1969) in Proben aus Tirol zusätzlich Obtusatsäure nach. Wieweit hier verschiedene Sippen vorliegen, müßten weitere Vergleichsuntersuchungen zeigen. Vorläufig möchten wir uns nicht der Auffassung von KROG und SWINSCOW (1976) anschließen, die ausreichend umgrenzte Art zu *Ramalina polymorpha* (ACH.) ACH. zu stellen.

18. Ramalina clementeana LLIM. et WERN. — Isotypus *

Familie: Ramalinaceae
Herkunft: Spanien, Almería, Cabo de Gata
Substrat: Silikat (pH 6,8)
Herbar: KASSEL 26 003
Methode: DC, PA, TR

Die Rinde reagiert mit K + N gelb. Die PA von 6,0 g Flechtenpulver liefert 50 mg (= 0,83 % TM) des Depsids Sekikasäure in Nadeln vom Schmelzpunkt 148–149 ° C und 1 mg (= 0,02 % TM) des Dibenzofuranderivats (+) - Usninsäure. Das DC zeigt ferner mehrere phenolische Produkte in geringer Konzentration an, die jedoch in Anbetracht der kleinen Probenmenge nicht identifiziert werden konnten. Es handelt sich um eine Felsflechte aus dem Verwandtschaftskreis von *Ramalina pusilla* LE PRÉV., die als Markinhaltsstoff ebenfalls Sekikasäure, außerdem aber Salazinsäure führt.

19. Ramalina follmannii DODGE — Isotypus *

Synonymie: *Desmazieria cactacearum* (FOLLM.) FOLLM.
Familie: Ramalinaceae
Herkunft: Chile, Antofagasta, Cerro Moreno
Substrat: Kakteenrinde (pH 6,1)
Herbar: KASSEL 14 204
Methode: DC, TR

Die Rinde färbt sich mit K gelb, das Mark mit N blutrot. Laut DC enthält die Bandflechte des Dibenzofuranderivat Usninsäure ([+]-Usninsäure) und das Depsid Tumidulin (Methyl-3,5-dichlorlecanorat). Das Inhaltsstoffspektrum entspricht damit demjenigen von *Desmazieria cactacearum* (FOLLM.) FOLLM. *(Ramalina cactacearum* FOLM.), von der *Ramalina follmannii* DODGE auch morphologisch nicht zu trennen ist. Aus Prioritätsgründen wurde die letzte deshalb zu *Desmazieria cactacearum* (FOLM.) FOLLM. gezogen (FOLLMANN 1976). Bei Tumidulin handelt es sich nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen um einen gattungsspezifischen Inhaltsstoff.

20. Ramalina pollinaria (WESTR.) ACH.**

Familie: Ramalinaceae
Herkunft: Spanien, Toledo, Sierra de Altamira
Substrat: Silikat (pH 6,5)
Herbar: KASSEL 26 097
Methode: DC, PA, TR

Spanische Aufsammlungen der Strauchflechte wurden noch nicht chemisch untersucht. Wir analysierten eine silikatbesiedelnde Sippe, die *Ramalina pollinaria* (WESTR.) ACH. f. *rupestris* FLOERKE nahesteht. Die Rinde weist eine schwache Gelbfärbung mit K + N auf. Der AE von 2,0 g Flechtenhomogenat liefert 0,11 g Rückstand, der sich durch fraktionierte Kristallisation in die schwerer lösliche Obtusatsäure (Depsid, 20 mg = 1 % TM) und die leichter lösliche Evernsäure (Depsid, 60 mg = 3 % TM) trennen läßt. Nach dem DC enthalten die Thalli ferner geringe Mengen des Dibenzofuranderivats Usninsäure (([+]-Usninsäure). Die Sekundärstoffausstattung entspricht also derjenigen der Normalform (C. F. CULBERSON 1969, KROG und SWINSCOW 1976).

21. Ramalina pontica VEZDA — Isotypus *

Familie: Ramalinaceae
Herkunft: Rumänien, Dobrogea, Camena
Substrat: Silikat (pH 6,6)
Herbar: KASSEL 26 027
Methode: DC, TR

Das Mark zeigt eine gelbe K + N-Reaktion. Das DC des AE weist das Depsid Evernsäure als Markinhaltsstoff und das Dibenzofuranderivat Usninsäure ([+]-Usninsäure) als Rindenfarbstoff aus. Diese erst kürzlich beschriebene Polsterflechte steht *Ramalina pollinaria* (WESTR.) ACH. nahe, mit der sie also auch den Evernsäuregehalt, nicht aber den Obtusatsäuregehalt teilt.

22. Ramalina protecta MAGN.**

Familie: Ramalinaceae
Herkunft: a) Spanien, Teruel, Sierra de Albarracín
b) Spanien, Madrid, Sierra de Guadarrama
c) Spanien, Toledo, Sierra de Altamira
Substrat: Silikat (pH 6,5 — 6,8)
Herbar: a) KASSEL 26 090
b) KASSEL 26 091 (LE 217)
c) KASSEL 26 092 — 26 095
Methode: DC, TR

Die Rinde aller Proben läßt eine mehr oder minder deutliche gelbe K-Reaktion erkennen. Neben Spuren einer nicht identifizierbaren phenolischen Substanz konnte mittels DC lediglich das Dibenzofuranderivat Usninsäure ([+]-Usninsäure) festgestellt werden. Dies Ergebnis stimmt mit der Angabe KROGs und SWINSCOWs (1976) überein, die das Typusexemplar untersuchten. Die spanische Population scheint sich also einheitlich zu verhalten. Ob die Endemart jedoch — wie von den genannten Autoren vorgeschlagen — zu *Ramalina polymorpha*

(ACH.) ACH. gezogen werden kann, mag wegen der nicht unbeträchtlichen morphologischen Unterschiede vorläufig dahingestellt bleiben.

23. Usnea pseudoceratina MOT. — Isotypus *

F a m i l i e : Usneaceae
H e r k u n f t : Tanzania, Mbeya, Poroto
S u b s t r a t : Laubbaumborke (pH 6,7)
H e r b a r : KASSEL 26 024
M e t h o d e : DC, TR

Die Rinde färbt sich mit K gelblich, das Mark mit K gelb, mit P orangerot. Laut DC enthält der Thallus neben dem Dibenzofuranderivat U s n i n s ä u r e ([+]-Usninsäure, Rindenfarbstoff) das Depsidon S a l a z i n s ä u r e (Markinhaltsstoff). Die erst vor kurzem beschriebene afrikanische Bartflechte teilt den Salazinsäuregehalt mit anderen Sippen der Untersektion *Ceratinae* der Sektion *Elongatae* (HUNECK und FOLLMANN 1975), ist hiernach aber von der morphologisch nahestehenden *Usnea ceratina* ACH., die neben Usninsäure Diffractasäure führt, chemotaxonomisch deutlich getrennt.

24. Usnea tanzanica MOT. — Isotypus *

F a m i l i e : Usneaceae
H e r k u n f t : Tanzania, Mbeya, Rungwe
S u b s t r a t : Laubbaumborke (pH 6,7)
H e r b a r : KASSEL 26 054
M e t h o d e : DC, TR

Das Mark reagiert mit K gelb, mit P gelb gegen orange. Nach dem DC synthetisiert die Art die Depsidone S a l a z i n s ä u r e und S t i c t i n s ä u r e (Markinhaltsstoffe) sowie das Dibenzofuranderivat U s n i n s ä u r e ([+]-Usninsäure, Rindenfarbstoff). Die beiden Markinhaltsstoffe finden sich innerhalb der Gattung *Usnea* relativ häufig, wobei allerdings die Kombination Norstictinsäure/Salazinsäure öfter vorkommt (HUNECK und FOLLMANN 1975). Die erst kürzlich entdeckte Art wird vom Autor zur Subsektion *Pycnocladae* der Sektion *Stramineae* der Untergattung *Usnea* gestellt. Von den übrigen hier vereinigten Arten wie z. B. *Usnea cartilaginea* LAUR. oder *Usnea haumannii* MOT. ist *Usnea tanzanica* MOT. *also* auch durch das Inhaltsstoffspektrum getrennt.

25. Usnea vesiculata MOT.*

F a m i l i e : Usneaceae
H e r k u n f t : Tanzania, Arusha, Meru
S u b s t r a t : Nadelbaumborke (pH 6,4)
H e r b a r : KASSEL 26 052
M e t h o d e : DC, TR

Die Rinde färbt sich mit K + N gelb, das Mark mit K gelb sowie mit P gelb gegen orange. MOTYKA (1936) konnte dagegen keine Thallusreaktionen feststellen. Laut DC treten die gleichen Inhaltsstoffe wie bei *Usnea tanzanica* MOT. auf: S t i c t i n s ä u r e und S a l a z i n s ä u r e (Depsidone), U s n i n s ä u r e ([+]-Usninsäure, Dibenzofuranderivat). Hier handelt es sich jedoch um einen Vertreter der Sektion *Articulatae* der Untergattung *Usnea*, wo Sala-

zinsäure ziemlich regelmäßig vorkommt (HUNECK und FOLLMANN 1975). Die Inhaltsstoffkombination Salazinsäure/Stictinsäure ist dagegen für diese Gruppe neu und gestattet die Differenzierung der afrikanischen Bartflechte auch auf chemotaxonomischem Wege.

26. Xanthoria domogledensis VEZDA — Isotypus *

F a m i l i e : Teloschistaceae
H e r k u n f t : Rumänien, Mahedinti, Baile Herculane
S u b s t r a t : Karbonat (pH 7,8)
H e r b a r : KASSEL 26 025
M e t h o d e : DC, TR

Der Thallus reagiert mit K violett, nach dem DC auf den Gehalt an P a r i e t i n (Anthrachinonderivat) zurückzuführen. Wie die morphologisch nahestehende *Xanthoria elegans* (LINK) T. M. FRIES synthetisiert die kürzlich neubeschriebene Sippe also lediglich den Familiencharakterstoff.

Anmerkung

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. L. CULBERSON (Botanische Abteilung der Duke-Universität, Durham, USA) für die kritische Nachuntersuchung von *Ramalina cantabrica* FOLLM. sowie Herrn Prof. Dr. O. L. LANGE (Botanische Anstalten der Universität Würzburg, BRD) und Herrn Dr. A. VEZDA (Botanisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Brno, CSR) für die Überlassung von Untersuchungsmaterial.

Zusammenfassung

1. Die sekundären Stoffwechselprodukte von 26 Flechtenarten aus verschiedenen Verwandtschaftskreisen wurden dünnschichtchromatographisch, infrarot- und ultraviolettspektrometrisch, mikrokristallographisch und mikrochemisch untersucht.
2. Bei 14 Lichenentaxa handelt es sich um Erstanalysen. Von *Bacidia nivalis* FOLLM. (Atranorin), *Buellia cerussata* LLIM. et WERN. (vermutlich neuer Flechtenstoff), *Lecanactis subdryophila* FOLLM. et VEZDA (Norstictinsäure), *Ramalina cantabrica* FOLLM. (Hypoprotocetrarsäure, Usninsäure, unbekannter Flechtenstoff), *Ramalina clementeana* LLIM. et WERN. (Sekikasäure, Usninsäure), *Ramalina follmannii* DODGE (Tumidulin, Usninsäure), *Ramalina pontica* VEZDA (Evernsäure, Usninsäure), *Usnea pseudoceratina* MOT. (Salazinsäure, Usninsäure), *Usnea tanzanica* MOT. (Salazinsäure, Stictinsäure, Usninsäure) und *Xanthoria domogledensis* VEZDA (Parietin) gelangte Typusmaterial zur Auswertung.
3. Folgende spezifische Sekundärprodukte stellen Neufunde für die entsprechenden Flechtengattungen dar: Fumarprotocetrarsäure, Lichesterinsäure und Norstictinsäure für *Cornicularia* (*Cornicularia steppae* SAV., Spanien), Norstictinsäure für *Lecanactis* (*Lecanactis subdryophila* FOLLM. et VEZDA, Chile), Dihydromuralsäure und Muralsäure für *Lecanora* (*Lecanora muralis* [SCHREB.] RABENH., Deutsche Demokratische Republik) und ß-Orcinsäuremethylester für *Lethariella* (*Lethariella canariensis* [ACH.] KROG, Kanarische Inseln).
4. Aufgrund der neuen Analysenergebnisse wird *Ramalina cantabrica* FOLLM. zur Synonymie von *Ramalina crassa* (DEL.) MOT. gestellt.
5. Die Verbreitungsspektren der aufgefundenen Inhaltsstoffe und die chemotaxonomischen Konsequenzen der Beobachtungen werden jeweils kurz besprochen.

Schriftenverzeichnis

BODO, B., HÉBRARD, P., MOLHO, L. et MOLHO, D., 1973: Un nouvel acide aliphatique des lichens *Desmazieria evernioides* et *Ramalina bourgeana*. Tetrahed. Lett. **18**: 1631–1634.

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., 1967: Analysis of chemical and morphological variation in the *Ramalina siliquosa* species complex. Brittonia **19**: 333–352.

– 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.

FOLLMANN, G., 1973: Beobachtungen zum Vorkommen spanischer Flechten. I. Der Formenkreis um *Ramalina siliquosa* (HUDS.) A. L. SMITH. Philippia **2**: 3–12.

– 1974: Beobachtungen zum Vorkommen spanischer Flechten. III. Eine neue Strauchflechte aus dem Verwandtschaftskreis von *Ramalina crassa* (NYL.) MOT. Philippia **2**: 67–72.

– 1976: Zur Nomenklatur der Lichenen. III. Über *Desmazieria* MONT. (Ramalinaceae) und andere kritische Verwandtschaftskreise. Philippia **3**: 85–89.

– und HUNECK, S., 1969: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXI. Zur Chemotaxonomie der Flechtenfamilie Ramalinaceae. Willdenowia **5**: 181–216.

– – 1970 a: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXXVII. Ergänzende Flechtenanalysen. Willdenowia **6**: 3–12.

– – 1970 b: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXXXIII. Zur Phytochemie und Chemotaxonomie einiger *Usnea*-Arten. Philippia **1**: 28–37.

– – 1971: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXXXVIII. Zur vergleichenden Phytochemie der Flechtenfamilie Acarosporaceae. Philippia **1**: 65–79.

– – 1974: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CV. Neue Flechtenanalysen. 4. Philippia **2**: 129–138.

– – 1976: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CXII. Neue Flechtenanalysen. 5. Philippia **3**: 9–19.

HUNECK, S. und FOLLMANN, G., 1969: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. LXVII. Zur Phytochemie und Chemotaxonomie der Lecanactidaceae. Bryologist **72**: 28–34.

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

– – 1972: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. XCIV. Zur vergleichenden Phytochemie der Sammelgattung *Bacidia* (Lecideaceae). J. Hattori bot. Lab. **36**: 54–56.

– – 1975: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CX. Zur Phytochemie und Chemotaxonomie einiger *Usnea*-Arten. 2. Philippia **2**: 276–282.

– – 1976: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CXIV. Zur Sekundärstoffchemie und Chemotaxonomie der Formgattung *Psora* HOFFM. (Lecideaceae CHEV.) Philippia **3**: 73–84.

– STEGLICH, W. und HÖFLE, G., 1977: Canarion, ein neues Naphthochinon aus *Usnea canariensis*. Phytochemistry **16**: 121–123.

KROG, H., 1976: *Lethariella* und *Protousnea*, two new lichen genera in Parmeliaceae. Norw. J. Bot. **23**: 83–106.

– and SWINSCOW, T. D., 1976: The genus *Ramalina* in East Africa. Norw. J. Bot. **23**: 153–175.

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

MOTYKA, J., 1936: Lichenum generis *Usnea* studium monographicum. I. Pars systematica. Lublin.

SHEARD, J. W. and JAMES, P. W., 1976: Typification of the taxa belonging to the *Ramalina siliquosa* species aggregate. Lichenologist **8**: 35–46.

STOLL, A., BRACK, A. und RENZ, J., 1947: Mitteilungen über antibakterielle Stoffe. V. Die antibakterielle Wirkung der Usninsäure auf Mykobakterien und andere Mikroorganismen. Experientia 3: 115–116.

ZOPF, W., 1907: Die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer, pharmakologischer und technischer Beziehung. Jena.

Manuskript bei der Schriftleitung eingegangen am 15. Juni 1977.

Anschriften der Verfasser:

Prof. Dr. G. FOLLMANN
Naturkundemuseum im Ottoneum
Steinweg 2
3500 Kassel 1
BRD

Dr. habil. S. HUNECK
Institut für Biochemie der Pflanzen
Forschungszentrum für
Molekularbiologie und Medizin
Akademie der Wissenschaften der
Deutschen Demokratischen Republik
Weinberg
4010 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: 1976-1978

Band/Volume: 3

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

Artikel/Article: Mitteilungen über Flechteninhaltsstoffe. CXVI Neue Flechtenanalysen. 6 175-188