

Beiträge zur Chemie der Flechtengattung *Lasallia* Mérat

On the Chemistry of the Lichen Genus *Lasallia* Mérat

Birgit Posner, Guido Benno Feige

Botanisches Institut der Universität-GH Essen, Fachbereich 9, Postfach 10 37 64,
D-4300 Essen 1

und

Christian Leuckert

Institut für Systematische Botanik und Pflanzegeographie der Freien Universität Berlin,
Altensteinstraße 6, D-1000 Berlin 33

Z. Naturforsch. **46c**, 19–27 (1991); received September 13, 1990

Lasallia, Lichen Substances, Depsides, Anthraquinones

The secondary product patterns of eleven *Lasallia*-species, *L. asiae-orientalis* Asah., *L. brisantium* (Zsch.) Llano, *L. capensis* (Frey) Llano, *L. hispanica* (Frey) Sancho & Crespo, *L. membranacea* (Laur.) Llano, *L. papulosa* (Ach.) Llano, *L. pensylvanica* (Hoffm.) Llano, *L. pertusa* (Rass.) Llano, *L. pustulata* (L.) Mérat, *L. rossica* Dombr. und *L. sinensis* Vej are investigated by hplc. In addition to gyrophoric acid, lecanoric acid, umbilicic acid, 7-chloroemodin, valsarin and skyrin, which were described before, hiascic acid and ovoic acid were found by means of hplc-cochromatography, UV- and mass spectrometry and the reaction of hiascic acid with acetone. The secondary product pattern of *Lasallia*-species is useful for systematic purposes. A key of the species is provided. The distribution of secondary products within the thalli is discussed.

Einleitung

Die Gattung *Lasallia* ist durch Flechtensekondärstoffe aus den Stoffklassen der Depside und Anthrachinone gekennzeichnet. Charakteristischer Inhaltsstoff ist Gyrophorsäure, die in acht der insgesamt 15 bekannten Arten nachgewiesen wurde [1–6]. Neben Gyrophorsäure sind die im Stoffwechsel eng verwandten Depside Lecanorsäure und Umbilicarsäure, die Anthrachinone 7-Chloremodin, Skyrin und Valsarin I und II und mehrere unbekannte Inhaltsstoffe beschrieben (Tab. I).

Die Sekundärstoffausstattung der Gattung *Lasallia* wurde bisher als nicht signifikant dargestellt und fand insbesondere im Hinblick auf die Chemosystematik wenig Beachtung [7–13]. In der vorliegenden Arbeit wird daher das Inhaltsstoffmuster von elf von insgesamt 15 bekannten *Lasallia*-Arten, *L. asiae-orientalis* Asah., *L. brisantium* (Zsch.) Llano, *L. capensis* (Frey) Llano, *L. hispanica* (Frey) Sancho & Crespo, *L. membranacea* (Laur.) Llano, *L. papulosa* (Ach.) Llano mit den

Varietäten *v. dilacerata* (Frey) Llano, *v. laceratula* (Vain.) Llano und *v. rubiginosa* (Pers.) Llano, *L. pensylvanica* (Hoffm.) Llano, *L. pertusa* (Rass.) Llano, *L. pustulata* (L.) Mérat, *L. rossica* Dombr. und *L. sinensis* Vej mit Hilfe der HPLC untersucht und die Brauchbarkeit der Inhaltsstoffmuster für chemosystematische Zwecke dargestellt. Außerdem wird die Struktur der unbekannten Depside RT 17 und RT 18 [5] aufgeklärt. Die Ablagerungsorte von Depsiden und Anthrachinonen im Thallus von *Lasallia*-Arten werden diskutiert. *L. daliensis* Wei, *L. glauca* (Stiz.) Llano, *L. mayebarae* (Sato) Asah. und *L. xizangensis* Wei & Jiang konnten aus Materialmangel nicht untersucht werden.

Material und Methoden

Belegproben des untersuchten Flechtenmaterials werden unter folgenden Nummern in den angegebenen Herbarien aufbewahrt: *L. asiae-orientalis*: Kurokawa & Kashiwadani, Lich. Rar. Critici Exs. 516, 1641 (HUNECK), 3590 (GZU). *L. brisantium*: 33–83 (CZU), 4279 (ESS), QLA 1, 4280, 4281 (MAF). *L. capensis*: 28058 (BERN). *L. hispanica*: 15669 (BUSCHARDT), 4254 (ESS), Follmann: Lich. Exs. Sel. Mus. Hist. Nat. Cass. Ed. 192, 10152, 10153, 10904 (HAFELLNER),

Reprint requests to Birgit Posner.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0939–5075/91/0100–0019 \$ 01.30/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. I. Bisher bekannte Inhaltsstoffe von hier untersuchten Arten der Gattung *Lasallia*. *L. capensis*, *L. membranacea*, *L. papulosa* var. *dilacerata* und *L. sinensis* sind bisher phytochemisch nicht untersucht worden. Gyr = Gyrophorsäure, Lec = Lecanorsäure, Umb = Umbilicarsäure, AO-1 = 7-Chloremodin.

Art	Gyr	Lec	Umb	Inhaltsstoff		Valsarin I und II	unbekannte Inhaltsstoffe	Literatur
				AO-1	Skyrin			
<i>asiae-orientalis</i>	+						+	[1]
<i>brigrantium</i>	+	+	+				+	[5, 6]
<i>capensis</i>				+				[5]
<i>hispanica</i>	+	+	+		+		+	[5, 6]
<i>membranacea</i>						+		[5]
<i>papulosa</i>	+			+		+		2–5, 9]
<i>pennsylvanica</i>	+							[2–4, 13]
<i>pertusa</i>	+						+	[9]
<i>pustulata</i>	+	+	+		+		+	[2–6, 9, 10, 23]
<i>rossica</i>				+		+		[5]

Tavares: Lich. Lusitaniae Sel. Exs. 66 (M), 33–83, Q4B(2) (MAF), ohne Nummer (POELT). *L. membranacea*: 12952, 12953 (BERN), 15644 (BOLUS). *L. papulosa*: Almborn: Lich. Africani 87, 1365, 1411, 1488, 3361, 4520, 5631, 5634 (ESS), 233-81, WLC 6775 (GZU), 8091 (POELT), 5103, 9513 (KALB). *L. papulosa* var. *laceratula*: 11977 (POELT) 13802, 17944, 17945 (BERN), 4031 (ESS), 4514 (UPS). *L. papulosa* v. *rubiginosa*: 12954, 12955, 12959, 12962, 12970, 28000 (BERN), 3353, 4024, 4025, 4519, 5636, 5646, 5652 (ESS). *L. pennsylvanica*: 787, 1357, 4015, 5632 (ESS), 8P-84, 8P-84a, 69H-79 (GZU), 4777 (HUNECK), Lojka: Lichenotheca Univ. 13, 8205 (POELT), Vezda: Lich. sel. exs. 1962 (B). *L. pertusa*: 3418, 4034, 5630 (ESS), 244 (GZU), 2056, 13556 (LE), L 218, L 521 (M). *L. pustulata*: 434, 435, 436, 502, 511, 548, 597, 666, 695, 801, 982, 1252, 1544, 1622, 1650, 2488, 2472, 3188, 3414, 4249, 4278 (ESS). 730 (POELT), 7552/1 (WITTMANN). *L. rossica*: 5131, 5592 (ESS), 80H79, 135-84 (GZU), MVR61, 83-209 (HUNECK). *L. sinensis*: 7343b (LUMBSCH), 13557, 13558 (POELT). Zusätzlich stand Typusmaterial von *L. brigrantium* (BERN 1345, Isotypus), *L. capensis* (BERN 12974, Holotypus, BOLUS, Isotypus), *L. hispanica* (BERN 7868, Isotypus), *L. papulosa* var. *dilacerata* (syn. *L. dilacerata* (Frey) Llano: BERN 12972, Holotypus, BOLUS, Isotypus), *L. papulosa* var. *laceratula* (syn. *L. laceratula* (Vain.) Llano: BERN 12892, Isotypus) zur Verfügung. Alle Proben wurden lichtmikroskopisch im polarisierten Licht untersucht.

Zur Probenaufbereitung vgl. [14]. Als Extraktionsmittel wurde Aceton benutzt.

Alle HPLC-Untersuchungen wurden mit einer Gradientenanlage der Firma Kontron durchgeführt, die aus einem Programmer 200, 2 Pumpen LC 410, einem Integrator 3390A (Hewlett-Packard), und einem Rheodyne-Ventil 7125 mit 20 µl Probenschleife bestand. Als Detektor wurde ein Photometer UVIKON 720LC verwendet. Die Wellenlänge der Detektion betrug 260 nm. Die Trennung der Flechteneinhaltsstoffe erfolgte mit Hilfe von zwei verschiedenen Gradientensystemen mit Methanol und 1-proz. Phosphorsäure als Laufmittel. Alle Proben wurden in beiden Systemen untersucht:

System 1: Säule: LiChrosorb RP8, 10 µm, 250 × 4 mm, Merck, Gradient: von 50% Methanol bis 80% Methanol linear in 20 min, von 80% Methanol bis 100% Methanol linear in 2 min, danach 10 min konstant auf 100% Methanol. Dauer der Analyse: 45 min. Flußrate: 1 ml/min.

System 2: Säule: Nucleosil RP 18, 5 µm, 250 × 4 mm, Macherey & Nagel, Gradient: von 50% Methanol auf 90% Methanol linear in 30 min, von 90% Methanol auf 100% Methanol in 1 min, danach konstant 10 min auf 100% Methanol. Dauer der Analyse 50 min. Flußrate: 0,7 ml/min.

Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der Flechtensubstanzen erfolgte durch Vergleich von Retentionszeiten, UV-Spektren in Methanol und Cochromatographie mit authentischen Reinsubstanzen. Hinweise auf die Struktur von

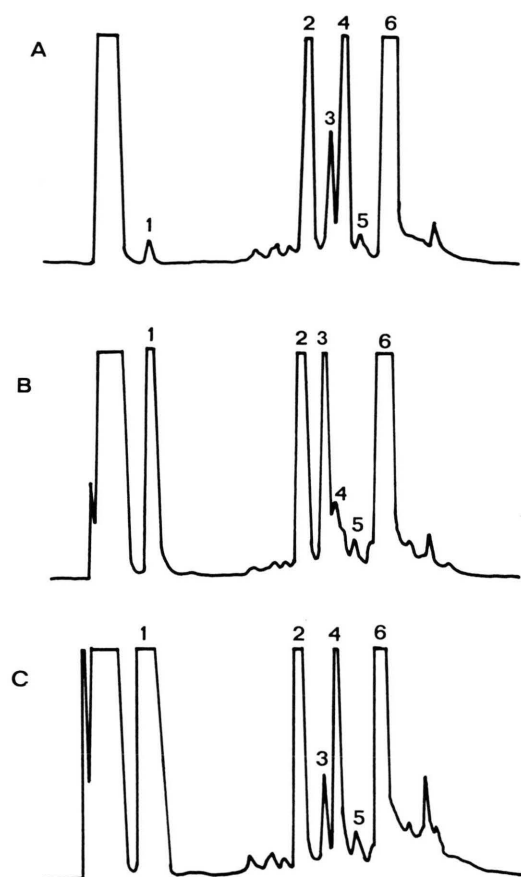


Abb. 1. Entstehung von Extraktionsartefakten aus Inhaltsstoffen von *Lasallia pustulata* (ESS 4508). 1 = Orsellinsäure, Abbauprodukt von Gyrophorsäure und Lecanorsäure durch Hydrolyse der Esterbindungen, 2 = Lecanorsäure, 3 = Hiascinsäureacetal (RT 17), 4 = Hiascinsäure, 5 = Umbilicarsäure, 6 = Gyrophorsäure, Chromatographiesystem 1. A = 15 min nach Fertigstellung des Extraktes. B = 48 Stunden nach Fertigstellung des Extraktes und Aufbewahrung bei Zimmertemperatur. C = nach 12stündiger Einwirkung von 0,1 ml konzentrierter Salzsäure auf B.

unbekannten Depsiden wurden auch durch thermische Hydrolyse [15–17] gewonnen, bei der Depside in der Regel an ihren Esterbindungen hydrolysiert werden. Aus den Reaktionsprodukten kann auf die Struktur von unbekannten Substanzen geschlossen werden. In Abweichung zu dem bereits bestehenden Verfahren wurden schon analysierte Extrakte im geschlossenen System 1 h bei 100 °C ohne Zugabe von Säure erhitzt. Quantitative Daten werden als prozentualer Anteil am Trockenge-

wicht angegeben (%TG). Bei Valsarin und dem unbekannten Depsid RT 12 war eine Kalibrierung nicht möglich. Die Quantifizierung erfolgte an 7-Chloremodin bei Valsarin und Umbilicarsäure bei RT 12.

Hiascinsäure wurde zunächst anhand des UV-Spektrums mit Maxima bei 246, 266 und 306 nm, anhand des chromatographischen Vergleichs mit synthetischer Hiascinsäure und Hiascinsäure aus *Cetraria delisei* (Bory ex Schaer.) Th. Fr. (ESS 6531) identifiziert. Ein weiterer Hinweis auf die Identität dieses Depsids ist durch die Reaktion mit dem Extraktionsmittel Aceton gegeben (Abb. 1): Hiascinsäure wurde von einer Satellitenkomponente in geringer Konzentration (%TG < 0,05) begleitet, die zunächst als RT 17 bezeichnet wurde. RT 17 weist ein Depsidspektrum mit Maxima bei 252 und 304 nm auf. RT 17 ist kein nativer Inhaltsstoff sondern Abbauprodukt von Hiascinsäure, die innerhalb von 48 h bei Zimmertemperatur im Extrakt vollständig zu RT 17 reagiert. Durch anschließende Zugabe von 0,1 ml HCl konz. läßt sich das Gleichgewicht der Reaktion wieder zur linken Seite verschieben. Die Umsetzung von RT 17 zu Hiascinsäure erfolgt bei Zimmertemperatur innerhalb von ca. 24 h. Die Reaktion ist durch Einwirkung des Extraktionsmittels Aceton auf Hiascinsäure zu erklären. Dabei erfolgt die Bildung eines Acetals (Abb. 2). Die Reaktion ist nur

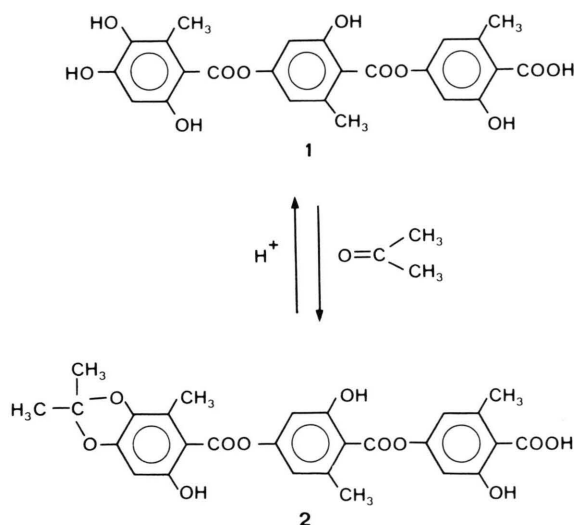


Abb. 2. Reaktion von Hiascinsäure mit Aceton. 1 = Hiascinsäure, 2 = Hiascinsäureacetal (RT 17).

bei Inhaltsstoffen mit zwei benachbarten Hydroxygruppen möglich. Bei der Reaktion entsteht, besonders nach Zugabe von Salzsäure, Orsellinsäure als Abbauprodukt von Gyrophorsäure und Lecanorsäure, die neben Hiascinsäure im Extract vorliegen (säurekatalysierte Hydrolyse der Esterbindungen, Signal 1, Abb. 1).

Ovosäure, die als Inhaltsstoff der Gattung *Lasallia* bisher ebenfalls nicht bekannt war, wurde durch Flechtenmassenspektrometrie und HPLC sowie TLC identifiziert (Cochromatographie mit der authentischen Reinsubstanz (Dr. S. Huneck, Halle) und dem Extrakt von Ovosäure aus *Umbilicaria torrefacta* (Lightf.) Schrad.).

Die Massenspektrometrie erfolgte mittels des „negative ion fast atom bombardment“ Verfahrens (NI-FABMS). Die methodischen und instrumentellen Details sind identisch mit bereits früher beschriebenen [18].

Das NI-FAB-Massenspektrum von *L. pennsylvanica* (Probe B) zeigte folgende für Ovosäure charakteristische Peaks bei m/z : (481)[−] (Quasimolpeak). (331)[−] (Quasimolpeak von 2-O-Methylecanorsäure; Abbauprodukt von Ovosäure; von genuiner 2-O-Methylecanorsäure nicht unter-

scheidbar). (167)[−] (Quasimolpeak von Orsellinsäure; Abbauprodukt von Ovosäure; von genuiner Orsellinsäure nicht unterscheidbar). – Im gleichen Spektrum ließ sich Gyrophorsäure nachweisen. m/z : (467)[−] (Quasimolpeak). (317)[−] (Quasimolpeak von Lecanorsäure; Abbauprodukt von Gyrophorsäure; von genuiner Lecanorsäure nicht unterscheidbar). (167)[−] (Quasimolpeak von Orsellinsäure; Abbauprodukt von Gyrophorsäure; von genuiner Orsellinsäure nicht unterscheidbar). – Das aufgenommene NI-FAB-Massenspektrum ist praktisch identisch mit dem in einer früheren Studie abgebildeten Spektrum von *Umbilicaria torrefacta* (Lightf.) Schrad. Chemotyp B, der ebenfalls Gyrophorsäure und Ovosäure enthält [18].

Ergebnisse und Diskussion

Als Inhaltsstoffe der Gattung *Lasallia* konnten die Depside Gyrophorsäure, Hiascinsäure, Lecanorsäure, Ovosäure, Umbilicarsäure und ein weiteres unbekanntes Depsid, das als RT 12 bezeichnet wird, nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden die Anthrachinone 7-Chloremodin, Skyrin und Valsarin gefunden (Tab. II). Im Gegensatz zur

Tab. II. Inhaltsstoffe der *Lasallia*-Arten. H = Hauptkomponente, N = Nebenkompente. ± = Spurenkomponente (%TG ist kleiner als 0,01). * = Anthrachinone sind zwar beschrieben, wurden in dieser Untersuchung jedoch nicht gefunden. Gyrophorsäure (Gyr), Lecanorsäure (Lec), Ovosäure (Ovo), Umbilicarsäure (Umb), Hiascinsäure (Hia), Skyrin (Sky), Valsarin (Val), 7-Chloremodin (AO-1), unbekanntes Depsid (RT 12). 1, 2, 3 = unterschiedliche Depsidgruppen.

Art	Gyr	Lec	Ovo	Umb	RT 12	Hia	Sky	Val	AO-1
<i>asiae-orientalis</i> *	H	N	–	H	N	N	–	–	–
<i>brigrantium</i>	H	N	–	±	–	N	–	–	–
<i>capensis</i>	H	N	–	±	–	N	–	N	N
<i>hispanica</i>	H	N	–	±	–	N	N	–	–
<i>membranacea</i> a	H	N	–	±	–	N	–	N	N
b	H	N	–	±	–	N	–	–	–
<i>papulosa</i> 1a	H	N	–	H	N	N	–	N	N
b	H	N	–	H	N	N	–	–	–
2a	H	N	–	N	–	N	–	N	N
b	H	N	–	N	–	N	–	–	–
3a	H	N	–	±	–	N	–	N	N
b	H	N	–	±	–	N	–	–	–
<i>pennsylvanica</i>	H	N	H	±	–	N	–	–	–
<i>pertusa</i> a	H	N	–	H	N	N	–	N	N
b	H	N	–	H	N	N	–	–	–
<i>pustulata</i> a	H	N	–	±	–	N	N	–	–
b	H	N	–	±	–	N	–	–	–
<i>rossica</i> a	H	N	–	±	–	N	–	N	N
b	H	N	–	±	–	N	–	–	–
<i>sinensis</i>	H	N	–	±	–	N	–	–	–

Schwestergruppe *Umbilicaria* sind Nulllinien ohne Inhaltsstoffe, sowie Depsidone bisher nicht bekannt. Hiascinsäure und Ovosäure sind jedoch in *Umbilicaria* weit verbreitet. Das Vorkommen von Hiascinsäure ist z. B. von *Umbilicaria deusta* (L.) Baumg. und *U. polyrhiza* (L.) Fr. bekannt [19], Ovosäure ist Inhaltsstoff von *U. proboscidea* (L.) Schrad. und *U. torrefacta* (Lightf.) Schrad. [18, 19].

1. Depside

Gyrophorsäure ist charakteristischer Inhaltsstoff der Gattung und in allen elf hier untersuchten Arten nachweisbar. Als Satellitenkomponenten dieses Tridepsids sind die im Stoffwechsel eng verwandten Depside Hiascinsäure und Lecanorsäure zu nennen, die für die Chemosystematik von *Lasallia* von geringer Bedeutung sind. Auf der Basis der An- oder Abwesenheit von Ovosäure und Umbilicarsäure läßt sich die Gattung *Lasallia* im Hinblick auf das Sekundärstoffmuster der Depside in vier Gruppen einteilen (Abb. 3). Unterschiedliche Depsidmuster sind bisher nur bei einer Art, *L. papulosa*, nachweisbar.

Zur größten Depsidgruppe 1 gehören insgesamt sieben Arten, *L. brigantium*, *L. capensis*, *L. hispanica*, *L. papulosa* mit den Varietäten *dilacerata*, *laceratula* und *rubiginosa*, *L. pustulata*, *L. rossica* und *L. sinensis*. Hauptkomponente der Inhaltsstoffe (6,1%TG) ist Gyrophorsäure. Als Nebenkomponten werden Lecanorsäure (0,24%TG) und Hiascinsäure (0,22%TG) gebildet. Umbilicarsäure lag immer in äußerst geringen Konzentrationen (%TG < 0,01) vor.

In Gruppe 2, die durch 3 Arten, *L. asiae-orientalis*, *L. papulosa* mit ihren Varietäten und *L. pertusa* repräsentiert wird, konnten zwei Hauptkomponenten, Gyrophorsäure (2,9%TG) und Umbilicarsäure (4,5%TG) nachgewiesen werden. Nebenkomponten sind Lecanorsäure (0,2%TG), RT 12 (0,23%TG) und Hiascinsäure (0,1%TG). RT 12 wird nur in dieser Gruppe als Satellitenkomponente von Umbilicarsäure gebildet und muß im Stoffwechsel eng mit dieser Substanz verbunden sein. Hinweise auf die Struktur von RT 12 ergeben sich durch die thermische Hydrolyse von Umbilicarsäure. Beim Erhitzen dieser Substanz in Aceton entstehen als Hydrolyseprodukte Orsellinsäure und zwei unbekannte Depside. Lecanorsäu-

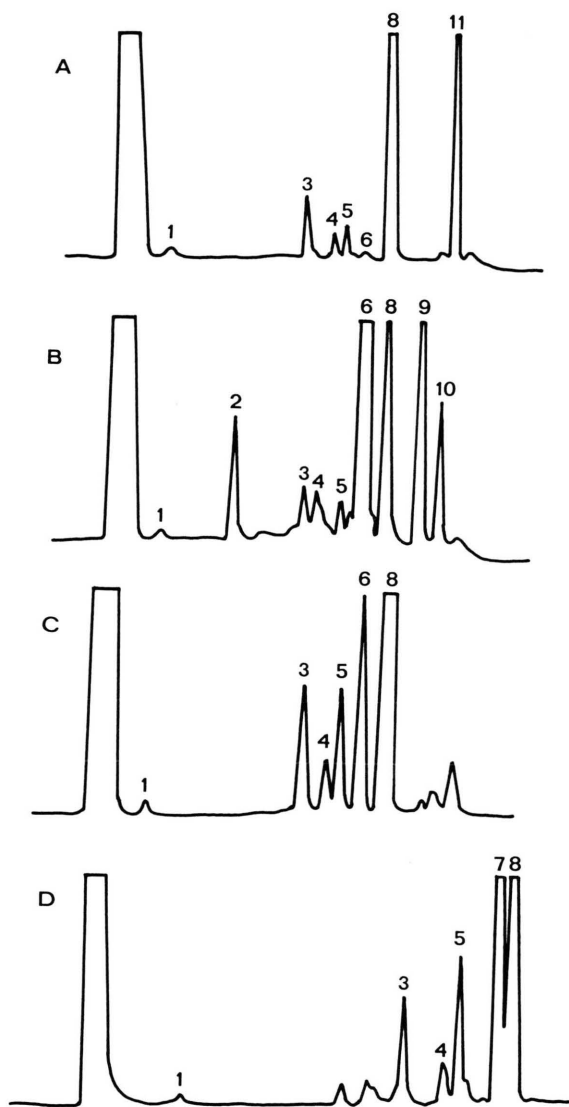


Abb. 3. Inhaltsstoffmuster von *Lasallia*-Arten. A = Depsidgruppe 1 (*Lasallia hispanica* ESS 4254, Nabelregion). B = Depsidgruppe 2 (*Lasallia papulosa* ESS 4025). C = Depsidgruppe 3 (*Lasallia papulosa* ESS 4031). D = Depsidgruppe 4 (*Lasallia pensylvanica* ESS 787). A–C: Chromatographiesystem 1, D: Chromatographiesystem 2. 1 = Orsellinsäure, 2 = RT 12, 3 = Lecanorsäure, 4 = Hiascinsäureacetal, 5 = Hiascinsäure, 6 = Umbilicarsäure, 7 = Ovosäure, 8 = Gyrophorsäure, 9 = 7-Chloremodin, 10 = Valsarin, 11 = Skyrin.

re wurde nicht detektiert. Bei den unbekannten Substanzen muß es sich daher um 2-O-Methylorsellinsäure und 2-O-Methyllecanorsäure handeln. Cochromatographie von 2-O-Methyllecanorsäure

mit dem unbekannten Peak RT 12 aus *Lasallia*-Arten erbrachte völlige Übereinstimmung. Auch die UV-Spektren von RT 12 und dem Hydrolyseprodukt mit Maxima bei ca. 260 und 300 nm sind identisch. Weitere strukturaufklärende Maßnahmen, wie Massen- oder NMR-Spektroskopie waren aus Materialmangel jedoch nicht möglich.

Gruppe 3 stellt ein Bindeglied zwischen Gruppe 1 und Gruppe 2 dar. Hauptkomponente der Inhaltsstoffe ist Gyrophorsäure (5,3%TG) als Nebenkomponenten werden Lecanorsäure (0,3%TG), Hiascinsäure (0,2%TG) und Umbilicarsäure (0,3%TG) in etwa gleich hoher Konzentration gebildet. Gruppe 3 wurde bei insgesamt fünf Aufsammlungen von *L. papulosa* var. *lacertula* (ESS 4031, UPS 4514, BERN 17945, BERN 17944, POELT 11977) aus Zentralafrika gefunden.

In Gruppe 4, die nur durch *L. pennsylvanica* repräsentiert wird, sind wiederum zwei Hauptkomponenten nachzuweisen, Gyrophorsäure (4,17%TG) und Ovosäure (1,37%TG). Nebenkomponenten sind Hiascinsäure (0,2%TG) und Lecanorsäure (0,24%TG).

2. Anthrachinone

Die Anthrachinonmuster der *Lasallia*-Arten können wie folgt charakterisiert werden:

Gruppe 1: Bei allen *Lasallia*-Arten außer bei *L. capensis* und *L. hispanica* sind bisher Chemotypen nachzuweisen, die keine Anthrachinone enthalten. Anthrachinonhaltige Thalli und 0-Linien sind innerhalb der beschriebenen Art morphologisch und anatomisch völlig identisch. Eine geographische Trennung der Chemotypen ließ sich nicht nachweisen. Vielmehr wachsen anthrachinonhaltige Thalli und nicht anthrachinonhaltige Thalli häufig in enger Gemeinschaft an einem Standort. Besonders deutlich wird das direkte Nebeneinander der Chemotypen bei *L. papulosa* var. *rubiginosa*, wo gleitende Formenreihen in bezug auf die Anthrachinonkonzentration und somit der Farbe der Thallusoberseite bekannt sind [7].

Gruppe 2 ist durch das dimere Anthrachinon Skyrin gekennzeichnet. Skyrin ist bisher nur von den Arten *L. hispanica* und *L. pustulata* bekannt [5].

Gruppe 3 mit 7-Chloremodin und Valsarin ist von *L. papulosa* var. *rubiginosa* bekannt [20–22] und wurde zusätzlich bei den Arten *L. capensis*,

L. membranacea, *L. pertusa* und *L. rossica* gefunden. 7-Chloremodin und Valsarin konnten immer gemeinsam nachgewiesen werden, obwohl Valsarin oder 7-Chloremodin oftmals nur als Spurenkomponenten (%TG < 0,01) vorlagen.

Valsarin wurde mittels Dünnschichtchromatographie nach Bohmann [20] mit dem Laufmittel Chloroform:Aceton (4:3) und Cochromatographie identifiziert. Während Briggs *et al.* [21] und Fox *et al.* [22] Valsarin als homogene Substanz beschrieben, legte Bohmann [10] Hinweise vor, daß Valsarin inhomogen ist und aus 2 Tetrahydroxyanthrachinonen besteht, die sich durch die Stellung einer Hydroxygruppe in 4- oder 5-Position unterscheiden. In der hier vorliegenden Untersuchung lag Valsarin jedoch immer als ein homogener Peak vor, auch bei der Dünnschichtchromatographie.

Bei allen chemischen Gruppen wurden zusätzlich zu den erwähnten Inhaltsstoffen Spurenkomponenten nachgewiesen, die aufgrund ihrer geringen Konzentration (%TG < 0,05) und aus Materialmangel nicht weiter berücksichtigt werden konnten.

Die Ablagerungsorte von Depsiden und Anthrachinonen im Thallus von *Lasallia*-Arten sind heterogen. Depside werden innerhalb des Thallus bevorzugt auf den Pilzhyphen an der Kontaktzone Pilz-Alge abgelagert und kleiden Teile der Medulla aus, in denen die Pilzhyphen nur locker verflochten sind und viele Hohlräume bilden. Anthrachinone werden demgegenüber außerhalb des Thallus abgelagert. Bevorzugter Ablagerungsort ist das Epihymenium und der Apothecienrand. Viele Thalli, die zunächst zur Anthrachinonnullinie zugehörig schienen, enthielten nach der mikroskopischen Kontrolle Anthrachinone in den Apothecien. Bei allen Thalli mit Anthrachinonüberzügen auf dem Lager wurden diese Inhaltsstoffe immer auch im Epihymenium gefunden.

Häufig ist auch die Akkumulation von Anthrachinonen auf der Thallusoberseite in unregelmäßigen Flecken oder vollständigen und farbgebenden Überzügen bei *L. capensis*, *L. papulosa* (besonders bei der var. *rubiginosa*) und *L. pertusa*. Bei diesem Ablagerungstyp fällt auf, daß Anthrachinone dann auch an Thalluswunden und an Stellen, wo das Mark offen zutage tritt, abgelagert werden. Auch Isidien sind bei diesem Typ häufig mit Anthrachinonen überzogen.

Anthrachinone können auch auf der Thallusunterseite in Pustelgruben abgelagert sein. Sie befinden sich dann an Stellen mit besonders dünner bzw. fehlender Rinde. Zusätzlich werden Anthrachinone auch auf der Thallusunterseite an Thalluswunden abgelagert. Diese Ablagerungsform ist von *L. papulosa* und *L. rossica* bekannt. Bei *L. hispanica* und *L. pustulata* wird Skyrin auf der Thallusunterseite im Nabel in schwarz pigmentierten Schichten und in der unteren Rinde der Nabelregion abgelagert [5].

Die Bedeutung der Stoffmuster für die Systematik der Gattung *Lasallia* soll anhand eines Schlüssels der Arten demonstriert werden.

1. Thallus häufig fruchtend. Isidien fehlend oder spärlich. 2

1. Isidien häufig, Apothecien fehlend oder spärlich. 14

2. Unterseite einheitlich tiefschwarz, grob oder fein areoliert. 3

2. Unterseite grau bis dunkelbraun, nie einheitlich tiefschwarz. 7

3. Unterseite fein areoliert, Thallus bis ca. 8 cm im Durchmesser, Pusteln unscheinbar. Obere Rinde glatt, dunkelgrau bis -braun. Apothecienscheibe geteilt, rillig. Isidien schwarz, korallloid, in Knäueln über das Lager zerstreut, Ostasien, Himalaya, Depsidgruppe 1. *L. sinensis* Vej

3. Pusteln immer deutlich ausgebildet, Thallusunterseite sehr grob areoliert, Apothecien nicht rillig. 4

4. Thallus oberseits kräftig braun, am Rand immer unbereift, Apothecien aufsitzend, Scheibe ungeteilt, glatt. Depsidgruppe 4 5

4. Thallus oberseits grau bis cremefarben, bis zum Thallusrand weißlich oder aschgrau bereift, manchmal mit roten Anthrachinonüberzügen, Apothecienscheibe glatt oder mit Ausbuchtungen, oftmals wie die Thallusoberfläche rot überlaufen (Anthrachinone). 6

5. Thallus bis über 25 cm im Durchmesser, Pusteln deutlich (bis 2 cm). Obere Rinde glänzend glatt, nicht oder seltener nur über dem Nabel weiß bereift. Apothecien häufig in Gruppen, besonders am Rand. Isidien selten, wenn vorhanden blättrig. Nord- und Zentralamerika.

L. pennsylvanica (Hoffm.) Llano

5. Thallus der oberen Art entsprechend, Oberseite dunkler und bis über die Thallusmitte sehr stark weiß bereift. Pusteln kleiner, unscheinbarer (bis

0,5 cm), über ganz Asien verbreitet, Osteuropa (Kaukasus).

L. pennsylvanica var. *caucasica* Lojka

6. Thallus bis 8 cm im Durchmesser, Pusteln sehr deutlich. Oberseite aschgrau bereift, grob areoliert. Apothecienscheibe ungeteilt und plan, Isidien vereinzelt, schwarz, blättrig, verzweigt. Korsika, Sardinien, Depsidgruppe 1.

L. brigantium (Zsch.) Llano

6. Thallus bis 6 cm im Durchmesser, Pusteln deutlich. Oberseite glatt berindet. Apothecien häufig, aufsitzend, die Apothecienscheiben sehr häufig mit Ausbuchtungen oder unregelmäßig geteilt, meist rötlich überlaufen und K+ rot (Anthrachinone 7-Chloremodin und Valsarin). Thallusoberseite häufig mit auffälligen roten Anthrachinonüberzügen. Südafrika, Kapprovinz. Vorwiegend Depsidgruppe 2.

L. papulosa var. *rubiginosa* (Pers.) Llano

7. Apothecienrand und -unterseite wenigstens bei einigen Apothecien hell, weißlich, Thallusunterseite ebenfalls weißlich, wie die Oberseite glatt berindet. Südafrika, Kapprovinz. Mit Vorsicht zu bestimmende Formen, die zum Formenkreis um *L. papulosa* gehören. 8

7. Apothecienrand und Unterseite einheitlich schwarz gefärbt. 9

8. Thallus klein (1–3 cm), vom Nabel an völlig zerschlitzt aber auch einblättrig und dann am Rand beginnende dichotome Zerschlitzung zeigend, oberseits grünlich braun gefärbt. Apothecienscheiben mit Ausbuchtungen oder ungeteilt. Südafrika, Kapprovinz. Depsidgruppe 1. 7-Chloremodin und Valsarin im Epihymenium.

L. papulosa var. *dilacerata* (Frey) Llano

8. Thallus bis 5 cm im Durchmesser, einblättrig, oberseits grünlich braun und meist unbereift. Pusteln deutlich, von länglicher Form. Die Thalli sind oft am Rand fein gezähnt und zeigen eine beginnende dilacerate Zerschlitzung. Depsidgruppen 1–3. Depsidgruppe 2. 7-Chloremodin und Valsarin im Epihymenium.

L. membranacea (Laur.) Llano

9. Oberseite kräftig braun, meist nur über dem Nabel weiß bereift, Apothecienscheibe ungeteilt, glatt. 10

9. Oberseite grau bis cremefarben, bis zum Thallusrand weiß bereift. 11

10. Thallus bis 6 cm, Pusteln sehr unscheinbar. Unterseite dunkelbraun, glatt. Apothecienscheibe

einfach, plan, oftmals orange überlaufen und K + rot (Anthrachinone). Isidien dunkelbraun, blättrig, riemenartig, verzweigt, an Wund- und Thallusrändern. Südafrika, Kapprovinz. Depsidgruppe 1. 7-Chloremodin und Valsarin.

L. capensis (Frey) Llano

10. Thallus bis über 25 cm im Durchmesser, Pusteln immer deutlich vorhanden, Unterseite groß areoliert, Isidien meist fehlend. Depsidgruppe 4.

vgl. 5: *L. pensylvanica* (Hoffm.) Llano

11. Thallus oberseits glatt, höchstens rissig oder fein areoliert, Apothecien aufsitzend. 12

11. Thallus oberseits grob areoliert und aschgrau. Apothecien oftmals in Aufbrüchen des Thallus sitzend, die das Apothecium wie einen kleinen Becher umgeben. 13

12. Thallus bis 6 cm im Durchmesser, Pusteln deutlich, Thallus am Rand oft fein netzig gerippt oder gewulstet. Unterseite fein areoliert bis glatt. Apothecienscheiben ungeteilt und plan, Isidien vereinzelt, schwarz, blättrig, verzweigt. Osteuropa, Nord- und Zentralsien. Depsidgruppe 1.

L. rossica Domb.

12. Thallusmorphologie sehr variabel, Thallus bis über 20 cm im Durchmesser erreichend, Pusteln immer deutlich entwickelt. Oberseite hell, grau bis bräunlich. Unterseite glatt bis fein areoliert. Apothecien häufig, besonders zum Rand hin den Thallus dicht bedeckend. Scheibe oft geteilt oder mit Ausbuchtungen. Thallusoberseite und Apothecienscheiben oftmals rötlich überlaufen und K + rot (Anthrachinone). Nord- und Zentralamerika, Afrika (Kenia, Südafrika, Uganda), vereinzelt in Asien. Depsidgruppen 1–3, am häufigsten 2. 7-Chloremodin und Valsarin

L. papulosa (Ach.) Llano

13. Thallus bis 8 cm, Pusteln sehr deutlich ausgebildet. Oberseite aschgrau bereift. Isidien vereinzelt, blättrig, schwarz, verzweigt. Apothecien gestielt, Scheibe ungeteilt. Nabel und Epihymenium K + rot (Skyrin). Spanien, Marokko, Süditalien. Depsidgruppe 1.

L. hispanica (Frey) Sancho & Crespo

14. Isidien weiß oder hellgrau, soredienähnlich, auf den deutlich ausgebildeten Pusteln sitzend, zum Rand hin sehr häufig und dann an Rändern von Löchern, die von ausgebrochenen Pusteln stammen. Thallus bis 15 cm im Durchmesser, oberseits dunkel- bis goldbraun gefärbt, areoliert und unbe-

reift. Apothecien unbekannt. Afrika (Äthiopien), Osteuropa, Ostasien, Himalaya. Depsidgruppe 2.

L. pertusa (Rass.) Llano

14. Isidien nicht weiß und soredienähnlich, anders 15

15. Isidien korallloid, dunkelgrau oder schwarz, mehrstöckige Rasen bildend 16

15. Isidien zumindest an der Basis deutlich verflacht, nicht einheitlich drehrund. 17

16. Thallusunterseite einheitlich schwarz, fein areoliert, Pusteln unscheinbar, Apothecienscheibe rillig, Ostasien

vgl. 3: *L. sinensis* Vej

16. Lager bis 15 cm im Durchmesser, Pusteln deutlich. Thallusunterseite hell- bis dunkelbraun. Isidien schwarz, sehr stark verzweigt, besonders am Thallusrand dichte Rasen bildend. Oberseite aschgrau bis braun, stark areoliert. Apothecien selten. Europa, Amerika (selten), Afrika (Kenia, Tansania). Nabel oft K + rot (Skyrin). Depsidgruppe 1.

L. pustulata (L.) Mérat

17. Thallus bis 4,5 cm im Durchmesser, Pusteln deutlich. Thallus oberseits glatt berindet, gewulstet, dunkelbraun oder -grau. Isidien an Thallusrändern und in Knäueln über das Lager zerstreut, stark verzweigt, lagerfarben, kantig, nicht völlig drehrund. Lagerunterseite hell- bis dunkelbraun. Ostasien (China, Japan, Korea, Taiwan). Depsidgruppe 2.

L. asiae-orientalis Asah.

17. Isidien stark riemenartig verflacht. Apothecien meist vorhanden, Scheibe einfach. Südafrika, Kapprovinz. Depsidgruppe 1.

vgl. 10: *L. capensis* (Frey) Llano

Danksagung

Wir danken Dr. K. Ammann (Bern), Prof. Dr. O. Almborn (Lund), Prof. Dr. Hafellner (Graz), Prof. Dr. H. Hertel (München), Dr. K. Kalb (Neumarkt), Prof. Dr. H. Krog (Oslo), Dipl.-Biol. H. T. Lumbsch (Essen), Prof. Dr. Th. Nash III (Tempe), Prof. Dr. J. Poelt (Graz), Dr. L. G. Sancho (Madrid), Dr. H. Wittmann (Salzburg) und den Kuratoren der Herbarien BOLUS und LE für das zur Verfügung gestellte Flechtenmaterial. Prof. Dr. J. A. Elix (Canberra) und Prof. Dr. I. Kitagawa (Osaka) sind wir für Proben von authentischen Referenzsubstanzen zu Dank verpflichtet. Besonders herzlich danken wir Herrn Dr. S. Hu-

neck (Halle) für bereitgestelltes Flechtenmaterial, die Überlassung authentischer Reinsubstanzen und wertvolle Diskussionen. Weiter bedanken wir

uns bei Herrn Dr. G. Holzmann und Mitarbeitern (Institut für Organische Chemie, FU Berlin) für die Vermessung des FABMS.

- [1] Y. Asahina, J. Jap. Bot. **35** (4), 97 (1960).
- [2] C. F. Culberson, Chemical and Botanical Guide to Lichen Products, University of North Carolina Press, Chapel Hill 1969.
- [3] C. F. Culberson, Bryologist **73**, 177 (1970).
- [4] C. F. Culberson, W. L. Culberson und A. Johnson, Second Supplement to Chemical and Botanical Guide to Lichen Products, American Bryological and Lichenological Society, St. Louis 1977.
- [5] B. Posner, G. B. Feige und S. Huneck, Z. Naturforsch. **45c**, 161 (1990).
- [6] L. G. Sancho, Diss., Madrid 1986.
- [7] E. Frey, Ber. Schweiz. Bot. Ges. **46**, 412 (1949).
- [8] E. Frey und J. Poelt, Khumbu Himal **6** (3), 387 (1977).
- [9] H. Krog und T. D. V. Swinscow, Nor. J. Bot. **6**, 75 (1986).
- [10] E. Lisicka, Biol. Pr. **4** (26), 152 (1980).
- [11] G. A. Llano, A Monograph of the Lichen Family Umbilicariaceae in the Western Hemisphere, Office of Naval Research, Washington D.C. 1950.
- [12] L. G. Sancho und A. Crespo, Lichenologist **21** (1), 45 (1989).
- [13] J. W. Thomson, American Arctic Lichens I, Columbia University Press, New York 1984.
- [14] G. B. Feige, B. Posner und M. Geyer, Herzogia **7**, 649 (1987).
- [15] C. F. Culberson, J. Chromatogr. **72**, 113 (1972).
- [16] J. A. Elix, A. A. Whitton und M. V. Sargent, in: Progress in the Chemistry of Organic Natural Products **45**, p. 103, Springer Verlag 1984.
- [17] C. Leuckert, Beih. zur Nova Hedwigia **79**, 839 (1984).
- [18] G. Holzmann und C. Leuckert, Phytochemistry **29**, 2277 (1990).
- [19] B. Posner und G. B. Feige, in Vorbereitung.
- [20] G. Bohmann, Acta Chem. Scand. **23**, 2241 (1969).
- [21] L. H. Briggs, D. R. Castaing, A. N. Denyer, E. F. Orgias und C. W. Small, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I **1972**, 1464.
- [22] C. H. Fox, W. S. G. Maass und T. P. Forrest, Tetrahedron Lett. **12**, 919 (1969).
- [23] M. Geyer, Diss., Essen 1985.