

## Chemie von *Cladonia furcata* und *Cladonia rangiformis*

Siegfried HUNECK, Guido Benno FEIGE & Jürgen SCHMIDT

**Zusammenfassung:** HUNECK, S., FEIGE, G. B. & SCHMIDT, J. 2004. Chemie von *Cladonia furcata* und *Cladonia rangiformis*. – Herzogia 17: 51–58.

Elf Aufsammlungen von *Cladonia furcata* und vierzehn von *Cladonia rangiformis*, hauptsächlich aus Sachsen-Anhalt (Deutschland), wurden mittels HPLC und HPLC-MS auf ihre Flechtenstoffe analysiert. Die Hauptbestandteile von *C. furcata* sind Fumarprotocetrarsäure, Atranorin, Protocetrarsäure, Rangiformsäure, Bourgeansäure, Norrangiformsäure und 3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester (neu). *Cladonia rangiformis* ist charakterisiert durch den Gehalt an Atranorin, Rangiformsäure, Norrangiformsäure und 3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester, während Bourgeansäure fehlt.

**Abstract:** HUNECK, S., FEIGE, G. B. & SCHMIDT, J. 2004. Chemistry of *Cladonia furcata* and *Cladonia rangiformis*. – Herzogia 17: 51–58.

Eleven collections of *Cladonia furcata* and fourteen of *Cladonia rangiformis*, mainly from Saxony Anhalt (Germany) have been analyzed for their lichen substances by HPLC and HPLC-MS. The main compounds of *C. furcata* are fumarprotocetraric acid, atranorin, protocetraric acid, rangiformic acid, bourgeanic acid, norrangiformic acid and the new lichen metabolite 1-methyl 3,4-dicarboxydecanoate. *C. rangiformis* is characterized by atranorin, rangiformic acid, norrangiformic acid and 1-methyl 3,4-dicarboxyhexadecanoate, while bourgeanic acid is absent.

**Key words:** Metabolites, chemotaxonomy, HPLC, HPLC-MS.

### Einleitung

Im Rahmen einer Untersuchung der Flechtenflora der Kupferschieferhalden im Mansfelder und Sangerhäuser Revier (HUNECK 2004) hat der eine von uns (S.H.) zahlreiche Proben von *Cladonia furcata* (Huds.) Schrad. und *Cladonia rangiformis* Hoffm. gesammelt. Beide Arten gehören zur Gruppe *Furcatae* und manche Wuchsformen lassen sich schwierig unterscheiden. So schreibt SANDSTEDTE (1924) über *C. furcata* „Man weiß wirklich nicht, wo die Grenzen liegen. Die *C. furcata* ist eine sehr schwierige Art, auch nach der berechtigten Ausscheidung der *C. scabriuscula* und *subrangiformis* bleiben noch viele Rätsel zu lösen“. SCHADE (1964) hat sich intensiv mit *Cladonia furcata* und *Cladonia rangiformis* beschäftigt und gibt als wichtigstes Unterscheidungsmerkmal für *C. furcata* die blutrote Reaktion mit para-Phenylendiamin (PD) an, die auf dem Vorliegen von Fumarprotocetrarsäure (FPS) beruht. Dagegen soll *C. rangiformis* infolge Fehlens von FPS nicht mit PD rot reagieren, sondern wegen des Vorliegens von Atranorin (AT) mit Kalilauge (K) eine reingelbe Färbung geben (SCHADE 1963). In einer weiteren Arbeit bemerkt SCHADE (1964): „*C. rangiformis* ist nicht schwer zu erkennen, wenn man folgendes beachtet: Podetien von Habitus der *C. furcata*, ohne Soredien, dichotom verzweigt, zusammenhängend glatt berindet, weiß gesprenkelt (scheckig), aber meist gröber und auffälliger als bei *C. furcata*; PD minus“.

Um eventuell *C. furcata* und *C. rangiformis* auf Grund ihrer Sekundärstoffe (außer FPS) unterscheiden zu können, sind insgesamt 25 – hauptsächlich in Sachsen-Anhalt – gesammelte Proben mittels HPLC und HPLC-MS sowie HPLC-MS/MS analysiert worden.

## Material und Methoden

Die Aufsammlungen stammen von folgenden Lokalitäten; sie befinden sich zur Zeit im Privatbesitz von S.H., sollen aber später nach B überführt werden.

### *Cladonia furcata*

- 1.) Sachsen-Anhalt, Kreis Merseburg-Querfurt, Schmoner Höhen, auf gipshaltiger Erde ("Badland") oberhalb von Spielberg; 26.5.2002. PD+ gelb, dann rot.
- 2.) Sachsen-Anhalt, Landkreis Bernburg, Könnern, auf kalkhaltiger Erde der Georgsburg; 22.6.2003; PD+ gelb, dann rot.
- 3.) Sachsen-Anhalt, Mansfelder Land, auf Erde an der Nordseite der Halde vom Lichtloch 28 Z bei Welfesholz; 10.6.2003. PD+ rot.
- 4.) Sachsen-Anhalt, Mansfelder Land, auf der Halde des ehemaligen Wassermann-Schachtes bei Eisleben-Wimmelburg; 8.5.2003. PD+ rot.
- 5.) Sachsen-Anhalt, Mansfelder Land, auf der Halde vom Lichtloch 28 Z bei Welfesholz; 10.6.2003. PD+ rot.
- 6.) Sachsen-Anhalt, Mansfelder Land, in Magerrasen am Nordhang vom Süßen See bei Seeburg; 9.9.2000. PD+ rot.
- 7.) Sachsen-Anhalt, Mansfelder Land, am Wegrand oberhalb von Sittichenbach; 14.10.2001; PD+ gelb, dann rot.
- 8.) Sachsen-Anhalt, Mansfelder Land, auf der Halde vom ehemal. Theodor-Schacht bei Klostermansfeld; 25.5.2003. PD+ rot.
- 9.) Rheinland-Pfalz, auf sonnigem Fels im Hasental bei St. Goarshausen; 21.4.2001. PD+ gelb, dann rot.
- 10.) Brandenburg, auf Sandboden in der Schorfheide nördlich von Berlin; 11.8.1998. PD+ rot.
- 11.) Schweiz, Tessin, oberhalb von Intragna auf bemoostem Fels in sonniger Lage; 30.9.2001. PD+ gelb, dann rot.

### *Cladonia rangiformis*

- 12.) Sachsen-Anhalt, Mansfelder Land, auf Kupferschieferhalde bei Gerbstedt; 13.10.2001. Phyllocladien stellenweise PD+ orangerot.
- 13.) Sachsen-Anhalt, Mansfelder Land, auf Kupferschieferhalde bei Benndorf; 1.4.2001. PD-.
- 14.) Sachsen-Anhalt, Kreis Merseburg-Querfurt, im Toten Tal zwischen Größnitz und Großwilsdorf; 24.5.2001. PD+ stellenweise orange.
- 15.) Sachsen-Anhalt, Saalkreis, auf Hang nordwestlich von Friedeburg; 29.5.1988. PD+ orange.
- 16.) Sachsen-Anhalt, Saalkreis, Lunz-Berge bei Lettin; 21.11.2002. PD-.
- 17.) Sachsen-Anhalt, Saalkreis, Lunz-Berge bei Lettin, 14.11.2002. PD-.
- 18.) Sachsen-Anhalt, Saalkreis, in aufgelassener Kaolingrube zwischen Bennstedt und Köllme; 8.12.2002. PD-.
- 19.) Sachsen-Anhalt, Saalkreis, auf Kupferschieferhalde zwischen Wettin und Dobis; 10.11.2000. Phyllocladien PD+ gelb, dann orangerot.
- 20.) Sachsen-Anhalt, Kreis Merseburg-Querfurt, in Magerrasen oberhalb Spielberg; 26.5.2002. Thallusspitzen und Phyllocladien PD+ gelb, dann orangerot.
- 21.) Sachsen-Anhalt, Saalkreis, Lunz-Berge bei Lettin; 14.11.2002. PD-.
- 22.) Sachsen-Anhalt, Kreis Sangerhausen, auf der Kupferschieferhalde des ehemaligen Barbara-Schachtes bei Pölsfeld; 26.8.2001. Thallusspitzen PD+ gelb, dann rot.
- 23.) Sachsen-Anhalt, Kreis Merseburg-Querfurt, am Wegrand oberhalb von Sittichenbach; 14.10.2001. PD-.
- 24.) Sachsen-Anhalt, Saalkreis, Saalehang bei Wettin-Mücheln; 31.10.2002. PD-.
- 25.) Sachsen-Anhalt, Saalkreis, in einem Seitental der Saale bei Kloschwitz; 24.3.2002. PD-.

**Extrakte:** Etwa 0,1 g lufttrockenes zerkleinertes Flechtenmaterial wurden dreimal mit je 1 ml siedendem Aceton extrahiert, die Extrakte filtriert, vereinigt und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampft. Der Rückstand wurde mittels HPLC und HPLC-MS analysiert.

**HPLC:** nach FEIGE et al. (1993).

**HPLC-MS:** Die Elektrospray (ES)-Massenspektren mit negativen Ionen und die CID („collision-induced dissociation“)-Spektren wurden an einem Finnigan MAT TSQ 7000 Instrument gekoppelt mit einer Surveyor Mikro HPLC (Thermo Finnigan) mit Photodiodenarraydetektor (PDA) aufgenommen.

Aufnahmebedingungen Massenspektrometer: Elektrosprayspannung 4.5 kV, Kapillartemperatur 220 °C, Spraygas Stickstoff. HPLC: RP 18-Säule (5 µm, 1×100 mm, Ultrasep), Gradientensystem von Wasser : Acetonitril = 8 : 2 (jede Komponente mit 0,2 % Essigsäure) auf 1 : 9 in 15 min, dann 15 min isokratisch; Flussrate 70 µl/min. Die CID-Spektren der [M-H]<sup>-</sup>-Ionen der Flechtenstoffe wurden mit folgenden Kollisionsenergien aufgenommen: Fumarprotocetrarsäure, Atranorin und Bourgeansäure 15 eV; Protocetrarsäure, Rangiformsäure, Norrangiformsäure, 3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester 25 eV; Stoßgas Argon, Kollisionsdruck  $1,8 \times 10^{-3}$  Torr. Alle Massenspektren wurden durch Mittelung und Untergrundsubtraktion erhalten.

CID-Spektren (*m/z*, relative Intensität):

Protocetrarsäure (**PS**), Retentionszeit in der Micro-HPLC RT = 9,70 min: *m/z* 373 ([M-H]<sup>-</sup>), 46, 355 ([M-H-H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>), 329 (7), 311 ([M-H-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 100), 285 (63), 267 (52), 257 (31), 255 (70), 239 (12), 229 (37), 213 (31), 151 (12).

Fumarprotocetrarsäure (**FPS**), RT = 10,31 min : *m/z* 471 ([M-H]<sup>-</sup>), 22), 355 ([M-H-Fumarsäure]<sup>-</sup>), 100), 311 ([M-H-Fumarsäure-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 8).

Atranorin (**AT**), RT = 18,01 min: *m/z* 373 ([M-H]<sup>-</sup>), 20), 341 ([M-H-MeOH]<sup>-</sup>), 100), 195 (34), 177 (100), 163 (6).

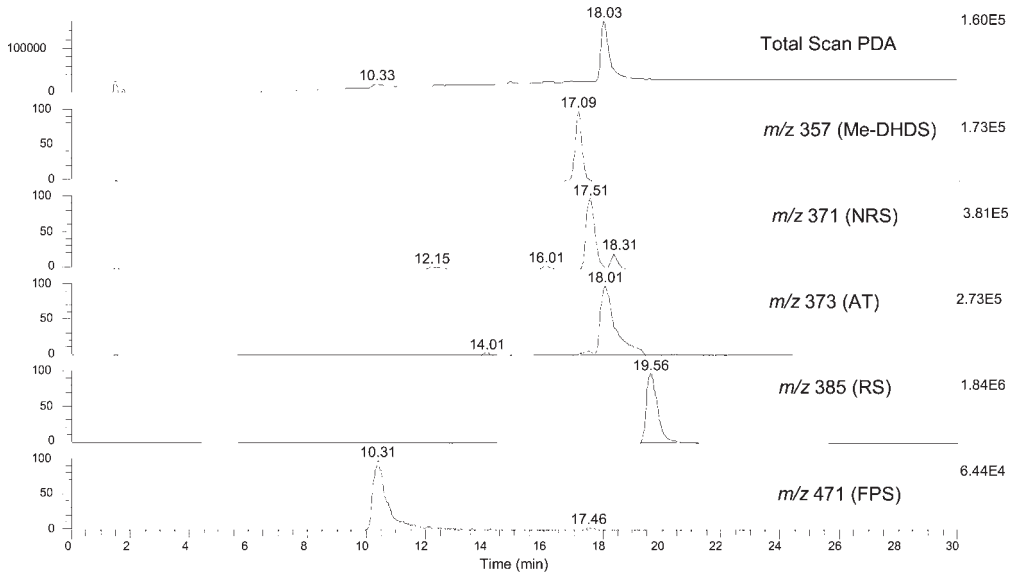
Rangiformsäure (**RS**, revidierte Struktur siehe BENN et al. 1998), RT = 19.56 min: *m/z* 385 ([M-H]<sup>-</sup>), 7), 353 ([M-H-MeOH]<sup>-</sup>), 100), 309 ([M-H-MeOH-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 23), 293 (15), 265 ([M-H-MeOH-2CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 88), 255 (3).

Norrangiformsäure (**NRS**), RT=17.51 min: *m/z* 371 ([M-H]<sup>-</sup>), 3), 353 ([M-H-H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>), 100) 309 ([M-H-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 17), 293 (16), 265 ([M-H-H<sub>2</sub>O-2CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 79), 255 (2).

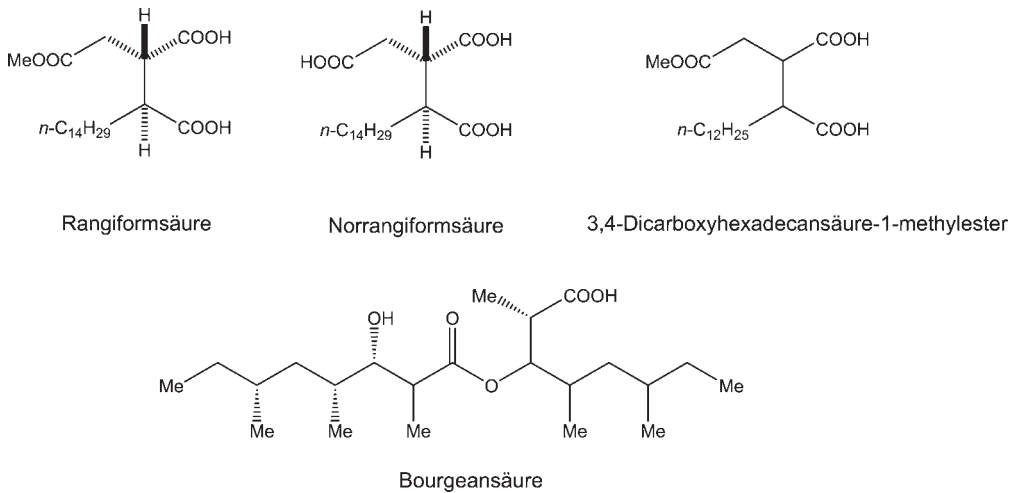
Bourgeansäure (**BS**), RT=18.47 min: *m/z* 385 ([M-H]<sup>-</sup>), 26), 325 (10), 315 (9), 265 (7), 201 ([C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 100); Hochauflösung (FT-ICR-MS): *m/z* 409.292304 ([M+Na]<sup>+</sup>), berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>Na 409.292446.

3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester (**Me-DHDS**), RT=17.09 min: *m/z* 357 ([M-H]<sup>-</sup>), 1), 325 ([M-H-MeOH]<sup>-</sup>), 67), 297 ([M-H-HCO<sub>2</sub>Me]<sup>-</sup>), 22), 281 ([M-H-MeOH-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 19), 265 (14), 237 ([M-H-MeOH-2CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 100), 227 (4).

Im Gegensatz zu den phenolischen Flechtenstoffen lassen sich die im UV-VIS nicht absorbierenden aliphatischen Verbindungen nicht ohne weiteres mittels HPLC erfassen. Darum haben wir die Extrakte auch mittels HPLC-MS analysiert. Dafür hat sich die Kopplung der HPLC mit der Elektrosprayionisierung (negative Ionen) als besonders gut erwiesen. Um die einzelnen Verbindungen besser charakterisieren zu können wurden teilweise MS-MS Untersuchungen durchgeführt, da die CID-Spektren ein charakteristisches Muster liefern. Ein typisches Ionenprofil (Probe 12 von *Cladonia rangiformis*) ist in Abb. 1 dargestellt. Die Formeln der HUOVINEN et al. 1990), dass Fumarprotocetrarsäure die Hauptkomponente von *C. furcata* ist. Ferner



**Abb. 1:** Ionenchromatogramm eines Extraktes von *Cladonia rangiformis* (Probe 12, HPLC-Elektrospray-MS negativer Ionen). In der obersten Spur ist die UV-Absorption abgebildet (Photodiodenarray-Detektor, PDA), die anderen Spuren zeigen die entsprechenden  $[M-H]^-$ -Ionen der detektierten Flechtenstoffe an.



**Abb. 2:** Strukturformeln von Rangiformsäure, Norrangiformsäure, 3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester und Bourgeansäure.

erwähnten Flechtenstoffe finden sich in HUNECK & YOSHIMURA (1996); die von Rangiformsäure, Norrangiformsäure, 3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester und Bourgeansäure sind in Abb. 2 wiedergegeben.

**Tab. 1:** In *Cladonia furcata* detektierte Verbindungen (LC/PDA-MS, Retentionszeiten und [M-H]<sup>-</sup> in Klammern). FPS = Fumarprotocetrarsäure, AT = Atranorin, RS = Rangiformsäure, NRS = Norrangiformsäure, PS = Protocetrarsäure, Me-DHDS = Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester, BS = Bourgeansäure. +++ sehr viel, ++ viel, + wenig, (+) Spuren, (-) nicht nachweisbar.

| Probe | Depsidone/Depside                  |                                      |                                      | Aliphatische Flechtensäuren              |                                      |                                     |                                     |
|-------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|       | PS<br>(RT=9.70<br>min,<br>m/z 373) | FPS<br>(RT=10.31<br>min,<br>m/z 471) | AT<br>(RT=18.0<br>1 min,<br>m/z 373) | Me-DHDS<br>(RT=17.09<br>min,<br>m/z 357) | NRS<br>(RT=17.51<br>min,<br>m/z 371) | BS<br>(RT=18.47<br>min,<br>m/z 385) | RS<br>(RT=19.56<br>min,<br>m/z 385) |
| 1     | +                                  | +++                                  | +                                    | (+)                                      | ++                                   | +++                                 | +                                   |
| 2     | (+)                                | +++                                  | ++                                   | +  | +                                    | (-)                                 | ++                                  |
| 3     | +                                  | +++                                  | (+)                                  | ++                                       | (-)                                  | (-)                                 | +                                   |
| 4     | +                                  | +++                                  | (-)                                  | (+)                                      | (-)                                  | (-)                                 | ++                                  |
| 5     | (+)                                | +++                                  | (+)                                  | +  | (+)                                  | (-)                                 | +++                                 |
| 6     | (+)                                | +++                                  | +                                    | (+)                                      | +                                    | +++                                 | +                                   |
| 7     | (+)                                | +++                                  | (-)                                  | ++                                       | (-)                                  | (-)                                 | +                                   |
| 8     | +                                  | +++                                  | +                                    | (+)                                      | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 9     | (+)                                | +++                                  | (+)                                  | (+)                                      | +                                    | +                                   | +                                   |
| 10    | (+)                                | +++                                  | +                                    | (+)                                      | ++                                   | (+)                                 | ++                                  |
| 11    | (+)                                | +++                                  | +                                    | +  | (+)                                  | ++                                  | ++                                  |

**Tab. 2:** In *Cladonia rangiformis* detektierte Verbindungen (LC/PDA-MS, Retentionszeiten und [M-H]<sup>-</sup> in Klammern). Abkürzungen siehe Legende zu Tab. 1.

| Probe | Depsidone/Depside                  |                                      |                                     | Aliphatische Flechtensäuren              |                                      |                                     |                                     |
|-------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|       | PS<br>(RT=9.70<br>min,<br>m/z 373) | FPS<br>(RT=10.31<br>min,<br>m/z 471) | AT<br>(RT=18.01<br>min,<br>m/z 373) | Me-DHDS<br>(RT=17.09<br>min,<br>m/z 357) | NRS<br>(RT=17.51<br>min,<br>m/z 371) | BS<br>(RT=18.47<br>min,<br>m/z 385) | RS<br>(RT=19.56<br>min,<br>m/z 385) |
| 12    | (-)                                | ++                                   | +++                                 | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 13    | (-)                                | (+)                                  | +++                                 | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 14    | (-)                                | ++                                   | ++                                  | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 15    | (-)                                | ++                                   | +++                                 | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 16    | (+)                                | +++                                  | +                                   | +  | ++                                   | (-)                                 | ++                                  |
| 17    | (-)                                | (+)                                  | +++                                 | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 18    | (-)                                | +                                    | +++                                 | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 19    | (-)                                | ++                                   | +++                                 | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 20    | (+)                                | +++                                  | ++                                  | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 21    | (-)                                | (+)                                  | +++                                 | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 22    | (-)                                | ++                                   | +++                                 | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 23    | (-)                                | (+)                                  | +++                                 | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 24    | (-)                                | (-)                                  | +++                                 | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |
| 25    | (-)                                | +                                    | +++                                 | ++                                       | ++                                   | (-)                                 | +++                                 |

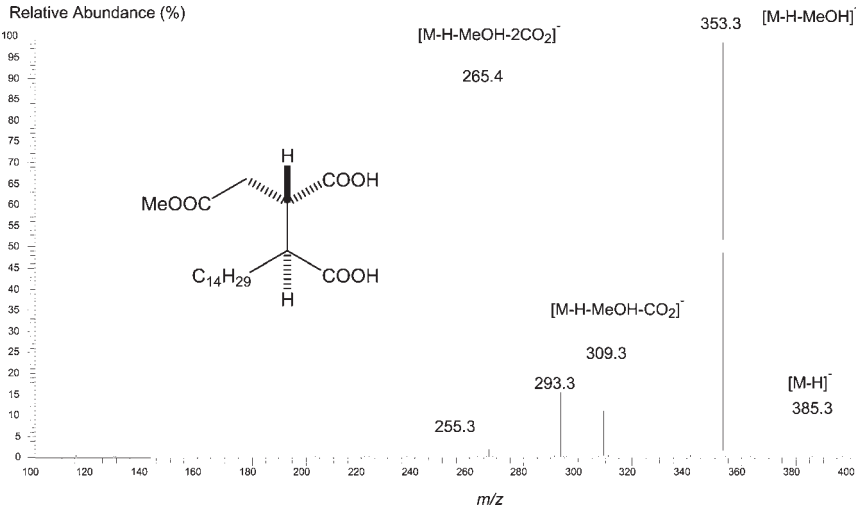


Abb. 3: 25 eV-CID-Massenspektrum des [M-H]<sup>-</sup>-Ions ( $m/z$  385) von Rangiformsäure.

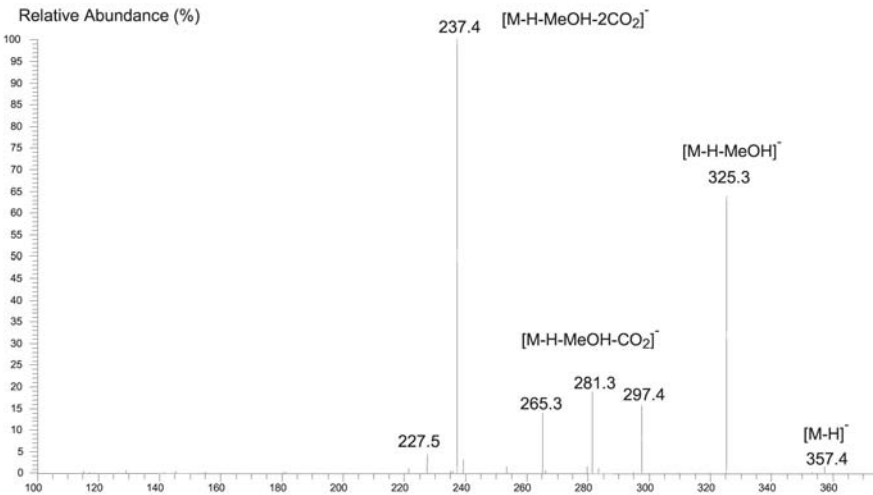
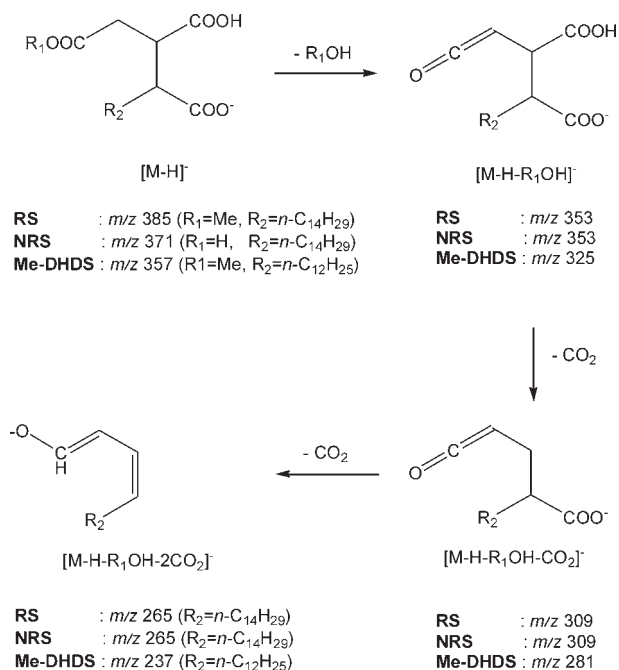


Abb. 4: 25 eV-CID-Massenspektrum des [M-H]<sup>-</sup>-Ions ( $m/z$  357) von 3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester.

## Ergebnisse und Diskussion

Die in *Cladonia furcata* und *C. rangiformis* mittels HPLC und HPLC-MS detektierten Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet.

Die Ergebnisse der HPLC- und HPLC-MS-Analysen zeigen in Übereinstimmung mit vorangegangenen Untersuchungen und Literaturangaben (CULBERSON 1969, 1970, CULBERSON et al. 1977,



**Abb. 5:** Massenspektrometrische Fragmentierung der [M-H]<sup>-</sup> Ionen von Rangiformsäure (RS), Norrangiformsäure (NRS) und 3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester (Me-DHDS).

wurden Protocetrarsäure, Rangiformsäure und 3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester in allen Proben gefunden, während Atranorin in 2 von 11 Aufsammlungen fehlte und eine Probe Confumarprotocetrarsäure enthielt. Norrangiformsäure konnte in 3 von 11 Proben nicht nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist das Vorkommen von Bourgeansäure in 5 von 11 Aufsammlungen. Im Gegensatz zu der Angabe von HUOVINEN et al. (1990) fanden wir Bourgeansäure nur in *Cladonia furcata*, nicht aber in *C. rangiformis*. Die Hoffnung, Bourgeansäure als Differentialmerkmal für *C. furcata* zu benutzen, erfüllte sich leider nicht, da sie nur in 45 % der untersuchten Proben präsent war.

Der Hauptmetabolit von *Cladonia rangiformis* ist Atranorin, das in allen Proben in Konzentrationen von 70 bis 90 % (bezogen auf den Gesamtextrakt) vorliegt. Es wird begleitet von Rangiformsäure, Norrangiformsäure und 3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester, während – wie bereits erwähnt – Bourgeansäure in keiner Probe nachgewiesen werden konnte; ihr Fehlen scheint charakteristisch für *C. rangiformis* zu sein. 3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester ist ein neuer Flechtenmetabolit. Fumarprotocetrarsäure konnte in höheren Konzentrationen in 2 von 14 Aufsammlungen und in geringen Mengen bzw. Spuren in 13 Proben nachgewiesen werden.

In den HPLC-Massenspektren der untersuchten Extrakte von *C. furcata* und *C. rangiformis* traten zahlreiche Peaks auf, die nicht zugeordnet werden konnten. So wurden in den Negativionen-Massenspektren z. B. Ionen bei *m/z* 393 (RT 24.66 min) und 417 (RT 24.56 und 25.50 min.) (in allen Proben), bei *m/z* 357 (RT 17.08 min (in Probe Nr. 13) und bei *m/z* 385 (RT 12.51 und 19.02 min) (in Probe Nr. 11) detektiert.

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die ESI-CID-Massenspektren negativer Ionen von Rangiformsäure

und 2,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester mit ihren typischen Fragmentierungsmustern. Das Fragmentierungsverhalten von Rangiformsäure und 3,4-Dicarboxyhexadecansäure-1-methylester ist durch den Verlust von MeOH aus dem [M-H]-Ion und darauf folgender zweifacher CO<sub>2</sub>-Abspaltung charakterisiert (Abb. 5). Dieses ähnliche Fragmentierungsmuster weist auf eine gemeinsame Partialstruktur (3,4-Dicarboxy-1-methylester) und eine unterschiedliche Länge der aliphatischen Kette hin. Im CID-Spektrum der Norrangiformsäure wird im ersten Schritt Wasser abgespalten, was in Analogie zur Rangiformsäure auch zum Ion *m/z* 353 führt.

## Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. A. Elix (Chemistry Dept., ANU, Canberra) für die HPLC-Analyse einiger Flechtenextrakte und Frau Christine Kuhnt (Leibniz-Institut für Pflanzenbiochemie, Halle/Saale) für die HPLC-MS-Messungen.

## Literatur

- BENN, M. H., LORIMER, S. D. & PERRY, N. B. 1998. Revision of structure of rangiformic acid. – *Phytochemistry* **47**: 1649.
- CULBERSON, C. F. 1969. Chemical and botanical guide to lichen products. – Chapel Hill: University North Carolina Press.
- CULBERSON, C. F. 1970. Supplement to „Chemical and botanical guide to lichen products“. – *Bryologist* **73**: 177–377.
- CULBERSON, C. F., CULBERSON, W. L. & JOHNSON, A. 1977. Second supplement to „Chemical and botanical guide to lichen products“. – St. Louis: The American Bryological and Lichenological Society.
- FEIGE, G. B., LUMBSCH, H. T., HUNECK, S. & ELIX, J. A. 1993. The identification of lichen substances by a standardized high-performance liquid chromatographic method. – *J. Chromatogr.* **646**: 417–427.
- HUNECK, S. 2004. Die Flechtenflora der Kupferschieferhalden um Eisleben, Mansfeld und Sangerhausen. – Schriftenreihe des Mansfeld-Museums (Neue Folge). Zur Veröffentlichung eingereicht.
- HUNECK, S. & YOSHIMURA, I. 1996. Identification of lichen substances. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- HUOVINEN, K., AHTI, T. & STENROOS, S. 1990. The composition and contents of aromatic lichen substances in *Cladonia* section *Cladonia* and group *Furcatae*. – *Biblioth. Lichenol.* **38**: 209–241.
- SANDSTEDTE, H. 1924. Die Cladonien des nordwestdeutschen Tieflandes und der deutschen Nordseeinseln. – *Abh. Naturwiss. Vereins Bremen* **22**: 89–234.
- SCHADE, A. 1963. Ein Beitrag zur Kenntnis der Oberlausitzer Cladonien-Flora. – *Abh. Ber. Naturkundemus. Görlitz* **38**: 1–35.
- SCHADE, A. 1964. *Cladonia furcata* (Huds.) Schrad. und die Ursachen ihrer schwierigen Taxonomie. – *Abh. Ber. Naturkundemus. Görlitz* **39**: 1–39.
- SCHADE, A. 1965. Beiträge zur Kenntnis der Flechtengattung *Cladonia* Hill. ex G.H.Web. mit dem Fundortsverzeichnis der sächsischen Arten. B. *Chasmariae* (Ach.) Flk. (Forts.). – *Abh. Ber. Naturkundemus. Görlitz* **40**: 1–30.

Manuskript angenommen: 23. Februar 2004.

## Anschriften der Verfasser

Siegfried Huneck, Fliederweg 34 a, D-06179 Langenbogen/SK, Deutschland.  
E-Mail: shuneck@gmx.de

Guido Benno Feige, Universität Essen-GHS, FB 9-Botanik, Universitätsstr. 5. D-45117 Essen, Deutschland. E-Mail: benno.feige@uni-essen.de

Jürgen Schmidt, Leibniz-Institut für Pflanzenbiochemie, Weinberg 3, D-06120 Halle/Saale, Deutschland. E-Mail: jschmidt@ipb-halle.de