

Zur Chemie der Flechten

(I. Mitteilung)

Über *Peltigera canina* L.

Von

JULIUS ZELLNER

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dezember 1931)

Seit den umfassenden Arbeiten von HESSE und ZOPF, die sich etwa bis zum Jahre 1909 erstrecken, ist die Kenntnis der Flechtenstoffe durch die Arbeiten zahlreicher Forscher (ASAHINA und Mitarbeiter, KOLLER und Mitarbeiter, PFAU, ROBERTSON und STEPHENSON, SCHÖPF, SONN u. a.) wesentlich gefördert worden. Nicht das gleiche gilt von den übrigen chemischen Bestandteilen der Flechten.

Im folgenden wird über die chemische Untersuchung einer bisher wenig beachteten Flechte: *Peltigera canina* L., berichtet, wobei aber nicht nur die eigentlichen Flechtenstoffe, sondern auch andere charakterisierbare Inhaltsstoffe in Betracht gezogen wurden.

Das Material stammte aus der Umgebung von Hallstadt (Oberösterreich). Die Spezies wurde von dem Flechtenspezialisten Dr. J. SUZA (Technische Hochschule in Brünn) bestimmt. Auf eine genaue Feststellung der Spezies ist besonderes Gewicht zu legen, da Irrtümer in dieser Richtung, wie aus der Literatur hervorgeht, in früherer Zeit des öfteren zu unliebsamen Streitigkeiten bezüglich des Vorkommens einzelner Flechtenstoffe geführt haben. Die ganze Untersuchung wurde in zwei aufeinanderfolgenden Jahren zweimal durchgeführt (erst mit 500, dann mit 800 g lufttrockener Flechte). Die Flechte wächst auf kalkhaltigem Waldboden, die Beseitigung von fest haftenden Erdpartikeln, Moos, Holz, Buchenlaub usw. war recht mühsam. Das sorgfältig gereinigte Material wurde folgendermaßen verarbeitet:

1. Da nach den Angaben der Literatur die Flechtenstoffe ausnahmslos in Azeton löslich sind und dieses keine merkliche chemische Wirkung auf sie ausübt, wurde das zerkleinerte Material zunächst mit diesem Lösungsmittel in der Wärme erschöpft. Der Azetonextrakt ist seiner Menge nach nicht beträchtlich, braungrün gefärbt und teilweise kristallinisch. Er wurde zunächst mit Petroläther in der Kälte gründlich ausgezogen (Extrakt A) und sodann der in Petroläther ungelöst gebliebene Anteil mit wässriger 2%iger Kaliumbikarbonatlösung und Äther gründlich durch-

geschüttelt, wobei sich drei Phasen ergaben: eine ätherische Schichte (*B*), eine wässrige Schichte (*C*) und eine dazwischen schwebende unlösliche Substanz (*D*).

Der Anteil *A* wurde vom Äther befreit, mit alkoholischer Lauge verseift und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Die darin löslichen unverseiften Anteile sind zunächst gelbrot gefärbt, lassen sich aber durch Umkristallisieren aus Essigester leicht reinigen und lieferten als Hauptbestandteil *Ergosterin*, das übrigens in größerer Menge aus der Partie *B* gewonnen werden konnte. Die Fettsäuren, deren relative Menge sehr klein ist und die aus festen und flüssigen Säuren bestehen, konnten wegen zu geringer Menge nicht getrennt werden.

Der Anteil *B* lieferte nach Beseitigung des Äthers und Umkristallisieren aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ohne Schwierigkeit einen gut kristallisierten, farblosen Körper vom Schmelzpunkt 161° .

Anal yse:

- 2·761 mg Substanz (im Exsikkator getrocknet) gaben 2·711 mg H_2O und 8·238 mg CO_2 , somit C 81·37, H 10·98%.
- 3·274 mg Substanz (von anderer Darstellung) lieferten 3·34 mg H_2O und 9·75 mg CO_2 , daher C 81·22, H 11·42%.
- 4·434 mg Substanz gaben 4·53 mg H_2O und 13·18 mg CO_2 , somit C 81·07, H 11·43%.

Ber. für $C_{27}H_{42}O + H_2O$: C 81·0, H 11·0%.

Analyse und Eigenschaften (Farbenreaktionen) zeigten, daß *Ergosterin* vorlag, und zwar in ziemlich reinem Zustande; denn der Schmelzpunkt des Körpers (161°) lag dem des reinen Ergosterins (165°) schon recht nahe, so daß erhebliche Mengen des Begleitstoffes Fungisterin nicht anwesend sein konnten.

Die Partie *C* war rot gefärbt; nach dem Übersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther erhielt man aus dem letzten eine kristallinische Substanz von deutlichem Säurecharakter, die aber wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden konnte.

Der Anteil *D*, der relativ reichlichste, aber seiner absoluten Menge nach auch nur gering, bildete eine pulverige Substanz, die durch Umfällen aus Azeton, Benzol und Essigester weiß erhalten werden kann. Einmalige Anwendung von Tierkohle ist empfehlenswert. Zur weiteren Reinigung löst man in verdünnter wässriger Lauge, filtriert von unlöslichen Beimengungen (*Ergosterin*) ab, fällt die Substanz mit verdünnter Säure aus, wäscht die Fäl-

lung gut mit Wasser und kristallisiert aus Azeton um. Doch war es nicht möglich, zu gut ausgebildeten Kristallen zu gelangen, man erhielt immer nur unvollkommen begrenzte Kristallfragmente (Blättchen). Auch Benzol und Eisessig ergaben keine günstigeren Resultate. Im Kapillarrohr erhitzt, sintert die Substanz bei etwa 150° und schmilzt unter Gelbfärbung bei 158°. Die alkoholische Lösung reagiert gegen Lackmus neutral, doch löst sich die in Wasser fast unlösliche Substanz leicht in verdünnter wässriger Lauge und ist daraus durch Säuren in weißen Flocken fällbar; es handelt sich also wohl um einen phenolartigen Körper. Die alkoholische Lösung liefert weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung Farbenreaktionen.

Analysen:

- 4·274 mg Substanz gaben 2·243 mg H₂O und 9·906 mg CO₂, somit C 63·21, H 5·87 %.
- 5·550 mg Substanz gaben 2·615 mg H₂O und 12·945 mg CO₂, daher C 63·60, H 5·27 %.
- 4·095 mg Substanz gaben 1·916 mg H₂O und 9·474 mg CO₂, daher C 63·10, H 5·23 %.

Diese Zahlen weisen darauf hin, daß die Substanz mit dem von ZOFF¹ beschriebenen Peltigerin identisch ist, dem die Formel C₁₆H₁₆O₆ oder C₂₁H₂₀O₈ zugeteilt wurde. Jedoch stimmen die Schmelzpunktangaben nicht überein, da in der Literatur² der Schmelzpunkt mit 172° bzw. 193° angegeben wird, während der oben beschriebene Stoff schon bei 158° unter Gelbfärbung schmilzt. Es gelang vorläufig nicht, diese Unstimmigkeit aufzuklären, da die Ausbeute äußerst gering war und daher nur wenig Substanz zur Verfügung stand.

2. Die mit Azeton erschöpfte Flechte wurde mit Alkohol extrahiert, welcher wesentlich mehr Substanz in Lösung brachte als das Azeton. Die grünlichbraune, größtenteils kristallinische Masse wurde mit Wasser aufgenommen, wobei sich amorphe, schlecht filtrierbare Stoffe abschieden, die sich besser durch Ätherausschüttlung oder Zentrifugieren oder, wenn man auf ihre Gewinnung nicht reflektiert, am einfachsten durch Fällung mit Bleiessig beseitigen lassen. Es handelt sich um Substanzen, die bei der Verseifung einerseits Ergosterin, andererseits als saure Bestandteile

¹ Liebigs Ann. 364, 1909, S. 275.

² BRIEGER in Abderhaldens biolog. Arbeitsmethoden, I. Abt., 10, 1. Hälfte, S. 266.

teils fettsäureartige Stoffe, teils pulverige, phlobaphenartige Substanzen liefern. Der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholauszuges liefert nach dem Einengen und einigem Stehen eine reichliche Kristallisation. Die Rohabscheidung wird in 60—70%igem Alkohol in der Kochhitze unter Tierkohlezusatz gelöst, worauf sich allmählich die Substanz in farblosen Kristallen ausscheidet. Die Ausbeute beträgt 4—5% des Flechtengewichtes. Die Substanz ist nicht einheitlich, die lange Schmelzlinie reicht von 105—143°, die Eigenschaften und die Analyse weisen auf ein Gemisch von Zuckeralkoholen hin.

Analyse:

4·363 mg Substanz gaben 3·314 mg H₂O und 6·359 mg CO₂, somit H 8·49, C 39·70 %.

Die Trennung des Stoffgemisches ist schwierig. Bei Vorhandensein größerer Substanzmengen läßt sich durch fraktionierte Kristallisation aus wässrigem Methylalkohol in den vorderen Fraktionen allmählich eine Substanz anreichern, die in Nadeln kristallisiert, bei 165° schmilzt und auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit *Mannit* übereinstimmt.

Analyse:

4·505 mg Substanz geben 3·162 mg H₂O und 6·523 mg CO₂, daher C 39·47, H 7·85 %.

Ber. für C₆H₁₄O₆: C 39·56, H 7·69 %.

Die späteren Fraktionen zeigten Schmelzlinien von 98—135°; es gelang nicht, durch Fraktionierung aus wässrigem Methyl- und Äthylalkohol oder Azeton zu einheitlichen Produkten zu kommen. Daher wurden diese Fraktionen wieder vereinigt und in üblicher Weise azetyliert. Das Reaktionsprodukt, in Eiswasser gegossen, lieferte zunächst eine ölige Abscheidung, die allmählich teilweise kristallisierte. Man trennte vom Wasser und saugte scharf ab. Die kristallisierte Substanz läßt sich durch Umfällen aus Alkohol leicht reinigen und erweist sich durch Schmelzpunkt (118—119°) und Mischschmelzpunkt als Hexaazetylmannit. Die abgesaugte dickflüssige Komponente erstarrte im Exsikkator über Kalk zu einem farblosen Glas. Zur Rückverseifung löste man den völlig amorphen Körper in Alkohol, goß die Lösung in heiße Barytlaug, erhitze einige Stunden auf dem Wasserbade, beseitigte den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure und dampfte das Filtrat ein. Es hinterblieb eine amorphe, glasige, farblose, hygroskopische Substanz, deren Identität mit dem ursprünglichen Körper zwar nicht feststeht, aber doch wahrscheinlich ist. Der

Körper schmilzt schon unter 100°, zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Zuckeralkohole, reduziert FEHLINGSCHHE Lösung nicht und dürfte alkoholischer Natur sein. Seine unerfreulichen Eigenschaften und die geringe Menge verhinderten seine weitere Untersuchung.

3. Der bräunlich gefärbte Wasserauszug der Flechte schied beim Eindampfen gelbliche Schuppen ab, die sich als die Kalkverbindung eines Stoffes erwiesen, der mit dem als *Viskosin* bezeichneten, in Pilzen häufigen Körper identisch oder ihm äußerst ähnlich ist. Bei der Zerlegung mit Salzsäure geht das Kalzium in Lösung, während die organische Substanz als graubraune, gallertige Masse ungelöst bleibt. Außerdem finden sich im Wasserauszug kleine Mengen amorpher, leicht löslicher Polysaccharide vor, die durch Bleiessig und Ätzbaryt fällbar sind. Gerbstoffe sind nicht vorhanden. Von Säuren konnten nach dem FLEISCHERSCHEN Verfahren Schwefel-, Phosphor- und Oxalsäure nachgewiesen werden; letztere konnte auch isoliert und durch Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol rein dargestellt werden.
