

Zur Chemie der Flechten

II. Alectoria ochroleuca Ehrh.

Von

JOSEF KLIMA

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1933)

Die Flechtenart *Alectoria ochroleuca* enthält an Flechtenstoffen *l-Usninsäure* und *Barbatinsäure*, die beide eingehend studiert und strukturell aufgeklärt worden sind¹. Die folgende Mitteilung bezieht sich hauptsächlich auf die sonstigen Inhaltsstoffe der Flechte.

Das Material (3 kg lufttrocken) war auf dem Gipfel des Stuhlecks (Steiermark) gesammelt und von einem Fachmann botanisch bestimmt worden.

1. Zunächst wurde das gut zerkleinerte Material mit Azeton erschöpft und der so erhaltene Extrakt mit Petroläther behandelt, wobei ein darin löslicher Anteil (A) und ein der Menge nach überwiegender unlöslicher Anteil (B) erhalten wurde. Die Partie (A) verseifte man mit 5%iger alkoholischer Kalilauge und trennte nach Beseitigung des Alkohols das Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Äther in einen unverseifbaren Anteil (C) und einen verseifbaren (D).

Die Partie (C) war kristallinisch und konnte durch Umfällen aus Alkohol und Essigester farblos erhalten werden. Schmelzlinie und mikroskopisches Aussehen zeigten jedoch, daß die Substanz nicht einheitlich war. Durch Fraktionierung aus Essigester gelang es, als schwerer löslichen Bestandteil einen in Nadelchen kristallisierenden Stoff zu isolieren, der schließlich den konstanten Fließpunkt 65° zeigte, keine Sterinreaktionen gab und nicht azetylierbar war. Die Analyse zeigte, daß es sich um einen *Kohlenwasserstoff* handle.

3·338 mg Substanz gaben 10·480 mg CO₂ und 4·385 mg H₂O
3·364 mg „ „ 10·510 mg CO₂ „ 4·395 mg H₂O.

¹ ZOPF, Die Flechtenstoffe, Jena 1907, S. 108 und 237; BRIEGER, in Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. 1, 10, 1923, S. 278, 338, 389, 417 ff.; STRAUS, Dissertation, Freiburg i. Br. 1925; SCHÖPF und HENCK, Liebigs Ann. 459, 1928, S. 233—236.

Ber. für $C_{30}H_{62}$: C 85·31, H 14·69%.
 Gef.: C 85·62, 85·21; H 14·70, 14·62%.

Paraffine sind in Wachsüberzügen phanerogamer Pflanzen des öfteren gefunden worden, bei Kryptogamen und speziell bei Flechten ist meines Wissens ihr Vorkommen bisher nicht mit Bestimmtheit festgestellt worden².

In den Mutterlaugen des Kohlenwasserstoffes war ein Körper enthalten, der die Sterinreaktionen zeigte, aber wegen zu geringer Substanzmenge nicht rein gewonnen werden konnte, außerdem mußte noch ein weiterer, bisher nicht isolierter Stoff vorhanden sein, da die Schmelzlinie des Gemisches bis über 200° reichte.

Die oben erwähnte Partie (D) wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; die ausgeschiedenen Fettsäuren waren dunkel gefärbt und flüssig; sie wurden in bekannter Weise nach der Methode von HAZURA oxydiert. Die gewaschenen und getrockneten Oxyfettsäuren extrahierte man zuerst mit Petroläther, um die etwa vorhandenen Fettsäuren abzutrennen, wobei tatsächlich eine kleine Menge solcher Säuren gewonnen wurde, die nach der Reinigung bei 60° schmolzen. Sodann extrahierte man das Oxydationsprodukt im Soxhlet mit wasserfreiem Äther. Die zuerst gewonnene Partie schmolz bei 125°, mehrere folgende bei 128°. Man vereinigte alle diese Anteile und kristallisierte sie öfters aus Alkohol um. Schließlich wurde ein kristallisiertes Produkt vom F. P. 128° erhalten.

Analyse:

3·811 mg Substanz gaben 9·527 mg CO_2 und 3·815 mg H_2O .
 Ber. für $C_{18}H_{36}O_4$: C 68·35, H 11·45%.
 Gef.: C 68·18, H 11·12%.

Es lag also *Dioxyctearinsäure* vor.

Der in der Soxhlethülse verbliebene, in Äther sehr schwer lösliche Rückstand zeigte zunächst den Fp. 155°; nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol stieg derselbe auf 165°. Das gut kristallisierende Produkt erwies sich als *Tetraoxyctearinsäure*.

Analyse:

3·055 mg Substanz gaben 6·948 mg CO_2 und 2·750 mg H_2O .
 Ber. für $C_{18}H_{36}O_6$: C 62·06, H 10·34%.
 Gef.: C 62·02, H 10·10%.

Hexaoxysäuren wurden nicht gefunden. Somit enthält die

² Vgl. ZELLNER, Chemie d. höheren Pilze, 1907, S. 10.

Flechte ursprünglich Öl- und Linolsäure neben wenig gesättigten Fettsäuren. In der sauren Unterlage von der Abscheidung der Fettsäuren wurde Glycerin mittels der bekannten Reaktionen nachgewiesen.

Der eingangs erwähnte Anteil (B) ist seiner Menge nach beträchtlich, bildet eine gelbgrüne, kristallinische Masse und besteht hauptsächlich aus den Flechtensäuren. Die Trennung der Barbatinsäure und Usninsäure nach STENHOUSE und GROVES bietet keine Schwierigkeiten. Man kocht mit Äther aus, läßt erkalten und filtriert die Ätherlösung ab. Diese Prozedur wird einige Male wiederholt. Die ätherischen Flüssigkeiten werden vom Lösungsmittel befreit; sie enthalten alle Barbatinsäure neben wenig Usninsäure. Die rohe *Barbatinsäure* wird durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt (Fp. 186°). Die in Äther ungelöst gebliebenen Anteile werden mit Benzol ausgekocht, wobei *Usninsäure* in Lösung geht, die durch Umkristallisieren aus Benzol leicht rein erhalten werden kann (Fp. 196°). Nach der Extraktion mit Benzol hinterbleibt noch ein Rückstand, der in siedendem Azeton löslich ist; es handelt sich um den kristallisierenden Stoff, von dem unten beim Alkoholauszug die Rede sein wird.

2. Nach der Behandlung mit Azeton wurde die Flechte mit Alkohol ausgekocht und der Extraktionsrückstand, dessen Menge gering war, mit heißem Wasser behandelt. Dabei fiel ein bräunlicher körniger Teil aus, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich war, mit Ausnahme von Eisessig. Aus diesem Lösungsmittel fiel er beim Verdünnen mit heißem Wasser in blaßgelben, amorphen Flocken aus, die im Exsikkator zu braunen Krusten eintrockneten. Behandlung mit Tierkohle in Eisessiglösung hatte keinen Erfolg. Laugen und Säuren lösten auch in der Wärme nicht und zeigten auch sonst keine merkbare Einwirkung. Der Körper ist doch wohl ein *Flechtenstoff*, obwohl er nicht kristallisiert und mit den Flechtenreagentien Ätzbaryt, Chlorkalk und Eisenchlorid keine Färbungen liefert.

Die oben erwähnte wässrige Lösung wurde mit Bleizucker geklärt, sodann mit H_2S entbleit, stark eingeeengt und mit Alkohol versetzt. Nach monatelangem Stehen schied sich eine geringe Menge von Kristallen aus, die abgesaugt und auf einem Tonteller von der zähen Mutterlauge getrennt wurden. Zur Reinigung kristallisierte man den Stoff wiederholt unter Verwendung von Tierkohle aus siedendem Alkohol um, ferner brachte man ihn durch Zusatz von Azeton zur heißen, alkoholischen Lösung in kristalli-

sierter Form zur Ausscheidung. Auch aus Isobutylalkohol ließ er sich kristallisiert erhalten. Der Körper schmolz bei 103° , war optisch inaktiv, in Wasser sehr leicht, in Alkoholen und Azeton schwer, in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht löslich; er reduzierte Fehlingsche Lösung nicht, lieferte mit Phenyl-drazin keine Verbindung, enthielt keinen Stickstoff. Im ganzen wiesen seine Eigenschaften auf einen Zuckeralkohol hin. Es war nahelegend, ihn mit *Erythrit* zu identifizieren, zumal auch die Analyse entsprechende Werte lieferte.

Analyse:

3·025 mg Substanz gaben 4·275 mg CO_2 und 2·165 mg H_2O
 3·431 mg „ „ 4·910 mg CO_2 „ 2·435 mg H_2O .
 Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$: C 39·34, H 8·19%.
 Gef.: C 38·60, 39·03; H 8·04, 7·94%.

Der Körper war azetylierbar. Das Azetylprodukt, in üblicher Weise bereitet, konnte aus Alkohol oder Essigester umkristallisiert werden; es war aber auch in siedendem Wasser löslich und fiel aus diesem Lösungsmittel in glasglänzenden Blättchen aus. Fp. 75° .

Analyse:

2·730 mg Substanz gaben 5·045 mg CO_2 und 1·570 mg H_2O .
 2·556 mg „ „ 4·720 mg CO_2 „ 1·500 mg H_2O .
 Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$: C 49·65, H 6·27%.
 Gef.: C 50·50, 50·36; H 6·40, 6·56%.

Trotz der ziemlich übereinstimmenden Analysendaten trage ich Bedenken, den Stoff ohne weiteres mit *i*-Erythrit für identisch zu erklären. Zunächst sind erhebliche Differenzen in den Schmelzpunkten zu konstatieren. Ein Mercksches Präparat, also wohl ein Flechtenerythrit, schmolz unscharf bei 116° , sein Tetraazetylprodukt bei 87 — 89° , während der oben beschriebene Stoff bei 103° , sein Azetylprodukt bei 75° schmolz. Abgesehen davon unterscheidet sich der Körper durch seine nadelförmige Kristallisation vom natürlichen Erythrit. Besonders auffallend ist aber die Verschiedenheit der Azetylprodukte: die aus dem Merckschen Präparate und einem von ZELLNER aus dem Maisbrand gewonnenen Erythrit dargestellten Azetylprodukte fallen aus siedendem Wasser in Form eines feinen, sandigen Kristallpulvers aus, während das Azetylprodukt des hier beschriebenen Körpers sich in weit größeren, durchsichtigen Kristallblättchen ausscheidet. Das Impfen der anderen Lösungen mit diesen Kristallen ist ohne Einfluß. Die Auf-

klärung dieser eigentümlichen Erscheinungen muß ich der Zukunft vorbehalten.

Der Syrup, aus dem sich der eben besprochene Stoff ausgeschieden hatte, enthielt noch kleine Mengen *Traubenzucker*, der durch die Darstellung des Glukosazons nachgewiesen wurde, ferner auch basische Stoffe, u. zw. wahrscheinlich *Cholin* (Darstellung des Jodquecksilbersalzes, des Silikowolframates und des Gold-doppelsalzes).

3. Der Wasserauszug enthielt reichlich *Lichenin*, so daß er beim Erkalten gallertig erstarrte. Die Lösung, in Pergamentschläuchen der Dialyse unterworfen, gab an Wasser außer Mineralstoffen nur geringe Mengen kristalloider Stoffe ab, die sich nicht mit Sicherheit identifizieren ließen.