

# Zur Chemie der Flechten

## III. *Parmelia physodes* L.

Von

JULIUS ZELLNER

Aus dem Laboratorium der Bundeslehranstalt für chemische Industrie in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1933)

Über die charakteristischen Stoffe der häufig vorkommenden Flechte *Parmelia* (*Hypogymnia*) *physodes* liegt bereits eine ziemlich reichhaltige Literatur vor, über die von ZOPF<sup>1</sup> und BRIEGER<sup>2</sup> zusammenfassend berichtet wurde. Außerdem haben in letzter Zeit KOLLER und Mitarbeiter die bisher bloß vermutete Identität des einen Bestandteiles der Flechte, nämlich der Physodalsäure, mit Kaprarsäure bestimmt nachgewiesen<sup>3</sup> und deren Aufbau weitgehend aufgeklärt<sup>4</sup>. Die vorliegende Arbeit bringt, ohne auf Konstitutionsfragen einzugehen, weitere Beiträge zur Chemie dieser kompliziert zusammengesetzten Flechte.

Das selbstgesammelte Material stammte aus Fichtenwäldern bei Mürzzuschlag (Steiermark) und wog lufttrocken (mit 7·77% Wassergehalt) 3½ kg.

1. Der *Azetonauszug*, eine grünlichbraune, größtenteils kristallinische Masse, enthält Fette, Lipoide und von Flechtenstoffen: Kaprar- (Physodal-) Säure, Physodsäure, Atranorin und amorphe Flechtensäuren. Für die Trennung dieser Stoffe kann folgender Gang empfohlen werden: zunächst wird wiederholt mit Petroläther ausgezogen, der das Rohfett aufnimmt.

Das Rohfett wird in gebräuchlicher Weise verseift, die unverseifbaren Anteile werden durch Umfällen aus Essigester von rotgelben Begleitstoffen befreit. Sie sind ein Gemisch von *Ergosterin* mit einem niedrig schmelzenden Körper, dessen Reindar-

<sup>1</sup> Die Flechtenstoffe, 1907.

<sup>2</sup> ABDERHALDEN, *Biolog. Arbeitsmethoden*, Abt. 1, Teil 10, 1925, S. 280.

<sup>3</sup> KOLLER und LOCKER, *Monatsh. Chem.* 58, 1931, S. 209, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien* (II b) 140, 1931, S. 209.

<sup>4</sup> KOLLER und PASSLER, *Monatsh. Chem.* 56, 1930, S. 212, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien* (II b) 139, 1930, S. 482.

stellung wegen zu geringer Substanzmenge nicht gelang, der aber höchstwahrscheinlich ein *Kohlenwasserstoff* der Paraffinreihe ist, wie er auch bei *Alectoria* gefunden wurde<sup>5</sup>. Die verseiften Anteile bestehen aus dunkelgefärbten flüssigen und aus festen *Fettsäuren*; die letzteren lassen sich durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht weiß erhalten. Schmelzlinie 72—74°.

Wenn man auf die Isolierung des Rohfettes nicht reflektiert, kann die Extraktion mit Petroläther unterbleiben. Jedenfalls wird die Substanz nun einige Male mit Benzol ausgekocht und die Benzollösung heiß filtriert. Die tief grünbraune Lösung gibt einen dunklen Rückstand, der die amorphen Flechtensäuren und den größten Teil des *Atranorins* enthält. Zu dessen Gewinnung löst man die Masse in heißem Äther und läßt erkalten, wobei sich das Atranorin in kristallinischem, gut filtrierbarem Zustand abscheidet, während die amorphen Substanzen in Lösung bleiben. Das Rohatranorin kann aus Benzol oder Alkohol umkristallisiert werden. Seine Menge ist relativ gering und daher die Flechte zur präparativen Darstellung des Stoffes nicht geeignet. Die *amorphen Flechtensäuren* bilden eine rotbraune, bei gewöhnlicher Temperatur äußerst zähe Masse, die auch nach monatelangem Stehen über Ätzkalk und Paraffin nicht ganz fest wird und schon auf dem Wasserbade schmilzt. Sie ist in Azeton, Äther, Alkohol und Benzol löslich. Laugen und Alkalikarbonate lösen glatt,  $\text{NH}_3$  schwerer und nicht ganz vollständig mit braungelber Farbe. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief violettbraune Färbung und mit alkoholischen Blei-, Kupfer-, Kobalt- und Bariumazetatlösungen grau- oder braungrüne Niederschläge.

Nach der Benzolextraktion wird nun der schon wesentlich heller gefärbte Rückstand von den Resten des Lösungsmittels befreit und im Soxhletapparat gründlich mit Äther ausgezogen. Der in Äther nicht gelöste, schwach rötlich gefärbte Anteil besteht nunmehr ganz überwiegend aus *Kaprar- (Physodal-) Säure*. Man löst ihn in 10%iger Kaliumbikarbonatlösung unter gelindem Erwärmen, filtriert rasch und fällt das Filtrat mit verdünnter Mineralsäure aus: die nun schon hellgefärbte Substanz wird filtriert, gut mit Wasser gewaschen und so lange aus viel siedendem Azeton umkristallisiert, bis die Mutterlaugen nicht mehr gelblich gefärbt sind. Einmalige Anwendung von Tierkohle ist empfehlenswert. Der von HESSE und

<sup>5</sup> Monatsh. Chem. 62, 1933, S. 209, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 142, 1933, S. 15.

ZOPF als Kristallisationsmittel verwendete Eisessig wirkt, wie KOLLER (l. c.) gezeigt hat, azetylierend und ist daher zur Darstellung der nativen Substanz ungeeignet. Die reine Kaprarsäure ist ein weißes, kristallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop als aus glashellen, kurzen Prismen bestehend sich erweist und die in der Literatur angegebenen Farbenreaktionen zeigt. Von Elementaranalysen konnte abgesehen werden.

Die bei der obenerwähnten Ätherextraktion in dieses Lösungsmittel gegangenen Anteile werden vereinigt, fein verrieben und mit kleinen Mengen kalten Äthers wiederholt (am besten auf der Schüttelmaschine) ausgezogen. Die Lösung der in Äther am leichtesten löslichen Anteile wird mit 10%iger Kaliumbikarbonatlösung ausgeschüttelt, wobei *Physodsäure* in Lösung geht, während Reste von Atranorin im Äther bleiben. Die Kaliumbikarbonatlösung wird sofort mit verdünnter Salzsäure gefällt, die ausgeschiedene *Physodsäure* filtriert, gewaschen und aus wässrigem Alkohol oder Eisessig umgefällt. Ob der letztere nicht auch auf die *Physodsäure* denaturierend wirkt (wie auf die Kaprarsäure), bleibt noch zu untersuchen. Die relative Menge der *Physodsäure* ist erheblich (s. unten) und würde ihre Darstellung in präparativem Maßstabe ohne Schwierigkeit gestatten. Das aus Eisessig umkristallisierte Produkt bildet mikroskopische kurze Prismen. Schmelzpunkt 192° unter Gasentwicklung. Eisenreaktion tief violett. Zusammensetzung und sonstige Eigenschaften stimmen mit den Literaturangaben überein.

#### Analysen:

4·380 mg Substanz gaben 2·470 mg H<sub>2</sub>O, 10·576 mg CO<sub>2</sub>

4·055 mg „ „ 2·226 mg H<sub>2</sub>O, 9·857 mg CO<sub>2</sub>.

Gef.: H 6·32, 6·10; C 65·84, 66·29; nach ZOPF (im Mittel) H 6·21, C 66·62%.

Die direkte Extraktion der Flechte mit Äther liefert zwar ein helles, bloß schwach grünliches Rohprodukt, ist aber zeitraubend, weil die Kaprar- (*Physodal*-) Säure in Äther sehr schwer löslich ist. Das Verfahren ist aber vorteilhaft, wenn es sich hauptsächlich um die Gewinnung der *Physodsäure* handelt. Das von ZOPF angegebene Verfahren, die *Physodsäure* mit Strontiumhydroxydlösung auszuschütteln, halte ich nicht für empfehlenswert, weil sich Niederschläge bilden und Verfärbungen auftreten.

Über weitere in der Literatur beschriebene Stoffe dieser Flechtenart wäre noch zu bemerken:

Das *Physodin*<sup>6</sup>, vor langer Zeit von GERDING<sup>6</sup> angegeben, war viel-

<sup>6</sup> Chem. Centr. 1856, S. 684.

leicht ein Gemisch von Physod- und Kaprarsäure oder, wie ZOPF<sup>7</sup> meint, ein durch Alkoholbehandlung denaturiertes Produkt. Jedenfalls fand sich in meinem Material kein Körper von so niedrigem Schmelzpunkt (125°) vor.

Die *Physodinsäure*<sup>8</sup> von RAVE ist ebenfalls ein fragwürdiges Produkt. Ihrer Gewinnungsweise nach müßte sie unbedingt Physodsäure sein oder doch diese enthalten, es sei denn, daß die letztere unter Umständen gänzlich fehlt und durch Physodinsäure ersetzt ist. Auch sind die vorliegenden Daten zur sicheren Erkennung der Säure nicht ausreichend.

Das *Physol*<sup>9</sup> von HESSE ist ein amorphes Produkt, wahrscheinlich ähnliche amorphe Flechtensäuren enthaltend, wie sie oben beschrieben wurden.

2. Nach der Extraktion mit Azeton kann man aus der Flechte noch beträchtliche Substanzmengen mit Alkohol ausziehen. Dieser Extrakt wird mit heißem Wasser behandelt, wobei ein Teil in Lösung geht. Der in Wasser unlösliche Anteil besteht hauptsächlich aus Flechtenstoffen, die bisher deshalb übersehen wurden, weil sie in den zumeist gebrauchten Lösungsmitteln, Äther und Azeton, praktisch unlöslich sind. Es handelt sich um ein Gemisch von zwei Stoffen, die sich durch Fraktionierung aus Alkohol trennen lassen. Sie sind von den bereits bekannten Parmeliastoffen sehr verschieden: sie sind amorph, geben keine Eisenchloridreaktion und auch sonst keine Farbenreaktionen, lösen sich weder in freien Alkalien noch in Alkalikarbonaten und geben bei vorsichtiger Behandlung mit Essigsäureanhydrid ebenfalls amorphe, auffallend niedrig schmelzende Reaktionsprodukte. Sie sollen *Hypogymnole* genannt werden.

*Hypogymnol I.* In siedendem Alkohol leicht löslich, fällt beim Erkalten der eingeengten Lösung in gut filtrierbaren Flocken aus, die auf Tonplatten hornartig eintrocknen und zerrieben ein weißes Pulver liefern, das nach vorheriger Sinterung unter schwacher Bräunung bei 190° klar schmilzt. Die Substanz ist auch in Eisessig löslich.

Anal yse:

4·204 mg Substanz gaben 4·223 mg H<sub>2</sub>O, 9·968 mg CO<sub>2</sub>,  
 3·585 mg „ „ „ 3·549 mg H<sub>2</sub>O, 8·426 mg CO<sub>2</sub>.  
 Gef.: H 11·23, 11·0 ; C 64·67, 64·10 %.

*Hypogymnol II.* Auch in siedendem Alkohol nur sehr schwer löslich, nur in siedendem Eisessig gut löslich, aus dem sich die Substanz in dem Aluminiumhydroxyd ähnlichen Flocken ausschei-

<sup>7</sup> Flechtenstoffe 1907, S. 9.

<sup>8</sup> Dissertation, Münster 1908.

<sup>9</sup> J. prakt. Chem. (2) 57, 1898, S. 415.

det. Die auf Tonplatten über Kalk getrocknete Substanz bildet schließlich ein weißes Pulver, das bei etwa 218° klar schmilzt.

A n a l y s e :

4·117 mg Substanz gaben 4·206 mg H<sub>2</sub>O, 9·594 mg CO<sub>2</sub>  
 4·102 mg „ „ 4·052 mg H<sub>2</sub>O, 9·562 mg CO<sub>2</sub>  
 3·919 mg „ „ 3·882 mg H<sub>2</sub>O, 9·168 mg CO<sub>2</sub>.  
 Gef.: H 11·35, 11·05, 11·08; C 63·55, 63·57, 63·80%.  
 Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>O<sub>9</sub>: H 11·01; C 63·60%.

Ob die beiden Stoffe isomer oder vielleicht homolog sind, bleibt noch festzustellen. Auffallend ist der hohe Wasserstoffgehalt. Vielleicht handelt es sich um mehrwertige aliphatische Alkohole mit langer Kohlenstoffkette.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid fügt man ein Körnchen Chlorzink zu und erwärmt vorsichtig, bis die Substanz unter lebhafter Reaktion in Lösung geht. Man läßt nun langsam erkalten, gießt in Eiswasser und nimmt in Äther auf, worin das Produkt im Gegensatz zur Muttersubstanz spielend löslich ist. Man schüttelt mit Blutkohle, filtriert und verdampft den Äther. Das Endprodukt ist ein sprödes, fast farbloses Glas, das schon bei Handwärme schmilzt. Die beiden Hypogymnole verhalten sich ganz gleich.

Der im Wasser lösliche Anteil des Alkoholauszuges stellt nach der Reinigung mit Bleiazetat und Schwefelwasserstoff und nach dem Einengen einen bräunlichen Sirup dar; dieser enthält hauptsächlich *Polysaccharide*, die bei der Säurehydrolyse Glukose, bei der Oxydation mit Salpetersäure nur Oxalsäure, keine Schleimsäure liefern; in dem Sirup ist Glukose nur in Spuren, Mannit und Cholin gar nicht nachweisbar; jedoch scheidet sich nach langem Verweilen im Exsikkator eine kleine Menge einer kristallisierenden Substanz aus. Nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol (unter Tierkohlezusatz) erhält man harte, körnige Kristalle, die bei 104° schmelzen, in Wasser spielend, in starkem Alkohol schwer, in Äther unlöslich sind, kein Kristallwasser enthalten und süßlich schmecken.

A n a l y s e :

4·050 mg Substanz gaben 2·988 mg H<sub>2</sub>O, 5·820 mg CO<sub>2</sub>.  
 Gef.: H 8·20; C 39·18%.  
 Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>: H 8·19; C 39·34%.

Die Substanz ist leicht azetylierbar. Das Azetylprodukt ist in Alkohol, Äther, Azeton und Essigester leicht löslich, kann aus Alkohol-Petroläthermischung umkristallisiert werden, ist aber auch

in siedendem Wasser löslich, aus dem es in prächtig glitzernden, durchsichtigen Blättchen ausfällt. Fp. 75°.

Anal y s e:

4·224 mg Substanz gaben 2·471 mg H<sub>2</sub>O, 7·626 mg CO<sub>2</sub>.

Gef.: H 6·49; C 49·21%.

Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>: H 6·20; C 49·65%.

Die Zahlen weisen auf *Erythrit* hin. Doch zeigen sich hier die gleichen auffälligen Abweichungen, die KLIMA<sup>10</sup> bei dem analogen Produkt aus der Flechte *Alectoria ochroleuca* beobachtet hat.

3. Der Wasserauszug ist sehr beträchtlich und besteht der Hauptmenge nach aus Lichenin.

Die folgende Tabelle gibt ein Bild der relativen Mengenverhältnisse in natürlich teilweise nur angenäherten Zahlen.

In 100 Teilen völlig trockener Flechtensubstanz:

1. In Azeton löslich . . .	14·2		
davon in Petroläther löslich (Fette, Lipoide usw.) . . . . .		1·3	
„ „ Benzol löslich {			
amorphe Flechtensäuren . . . . .		3·0	
Atranorin . . . . .		0·5	
in Petroläther und Benzol unlöslich } Kaprarsäure . . . . .		6·0	
		Physodsäure . . . . .	3·4
2. In Alkohol löslich . . .	3·2		
davon in Wasser unlöslich (Hypogymnol I und II zu ungefähr gleichen Teilen) . . . . .		1·3	
in Wasser löslich {			
amorphe Polysaccharide . . . . .		1·9	
Erythrit, weniger als . . . . .		0·1	
3. Nur in Wasser löslich (Lichenin und Begleitstoffe) . . . . .		20·5	
4. Mineralbestandteile . . . . .		2·8	

<sup>10</sup> Monatsh. Chem. 62, 1933, S. 209, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 15.