

Zur Chemie der Flechten

IV. *Gyrophora Dillenii* (Tuck.) Müll. Arg. und
Parmelia furfuracea L.

Von

JULIUS ZELLNER

Aus dem Laboratorium der Bundeslehranstalt für chemische Industrie
in Wien

(Eingegangen am 14. März 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1935)

1. *Gyrophora Dillenii*.

Diese nordamerikanische Flechte ist meines Wissens noch nicht chemisch untersucht worden. Es stand eine Menge von 2300 g luft-trockener Substanz zur Verfügung.

Ich verdanke das Material der Freundlichkeit des Herrn Dr. MAXIMILIAN STEINER (Technische Hochschule Stuttgart), der die Flechte auf Gneisfelsen in den Berkshire-Hills bei Otis (Massachusetts) sammelte. Die Art ist von Prof. E. W. EVANS (Yale University) bestimmt und durch gütige Vermittlung des Herrn Hofrates Dr. KARL v. KESSLER (Wien) von Herrn Prof. E. FREY (Bern) revidiert worden. Nach Auffassung des letzteren gehört sie zur Gattung *Umbilicaria* und ist als *Umbilicaria Dillenii* (Tuck.) Frey zu benennen.

Der Untersuchungsgang war der gleiche wie in früheren Fällen¹. Zunächst wird die zerkleinerte Flechte mit Azeton extrahiert. Der tiefgrünbraune, kristallinische Extraktionsrückstand (*a*) gibt an siedenden Petroläther einen nicht unerheblichen, ebenfalls dunkel gefärbten Anteil ab, der mit alkoholischer Lauge verseift wird. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, um die unverseifbaren Anteile (*b*) von den verseifbaren (*c*) zu trennen.

Der in Äther lösliche Teil (*b*) bildet eine gelbrote, größtenteils kristallinische Masse, deren Hauptbestandteil durch Umlösen aus Essigester leicht in farblosem, gut kristallisiertem Zustand erhalten werden kann. Der Körper ist annähernd reines *Ergosterin* (kristallwasserfreie Nadeln aus Essigester, kristallwasserhaltige Blättchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 154—156°, starke Cholestolreaktion; Azetylprodukt aus Eisessig: silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 170°).

¹ Mh. Chem. 64 (1934) 6, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 660.

3·082 mg Substanz, wasserfrei, gaben 3·081 mg H₂O und 9·549 mg CO₂.

Ber. für C₂₇H₄₂O: H 11·05, C 84·81%.

Gef.: H 11·10, C 84·49%.

Die rotgelben, amorph erstarrenden Mutterlaugen enthalten *karotinartige Körper* (Blauschwarzfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure, Blaufärbung beim Verreiben mit festem Antimontrichlorid). Der verseifbare Anteil (c) besteht aus flüssigen und festen *Fettsäuren*. Sie sind sehr dunkel gefärbt und nur in geringer Menge vorhanden, so daß ihre weitere Untersuchung unterblieb.

Der mit Petroläther ausgekochte Anteil (a) besteht im wesentlichen aus Flechtensäuren, die zunächst eine rötlich- oder gelblich-graue kristallinische Substanz darstellen. Zur Reinigung extrahiert man zunächst mit Benzol, das eine kleine Menge schwarzbrauner, amorpher Stoffe von Säurecharakter aufnimmt. Da hiedurch eine befriedigende Reinigung nicht erzielt wird, muß die Substanz mit Äther extrahiert werden, was wegen ihrer Schwerlöslichkeit am besten in einem Soxhletapparat mit Heizmantel geschieht. Der Äther läßt zwar eine merkliche Menge von Fremdstoffen ungelöst, liefert aber die Substanz noch immer nicht völlig rein, sondern schwach gelblich gefärbt. Behandlung mit Tierkohle ist wirkungslos. Die Lösungen des Stoffes sind etwas luftempfindlich. Nach wiederholtem Umfällen aus Azeton hat das Produkt folgende Eigenschaften: undeutlich kristallinisches Pulver, gut löslich in heißem Azeton, Methyläthylketon und Alkohol, löslich in Eisessig, wenig löslich in siedendem Äther, praktisch unlöslich in Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; in Laugen, Ammoniak, Alkalikarbonaten und -bikarbonaten glatt löslich; das Kaliumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, läßt sich aus heißem Wasser oder Alkohol umkristallisieren, bildet rhombisch aussehende Blättchen, neigt aber zur Zersetzung (Rotfärbung). In alkoholischer oder azetonischer Lösung entsteht mit Eisenchlorid eine rotviolette, mit Chlorkalklösung eine blutrote Farbenreaktion. Löst man die Substanz in Lauge, erhitzt die gelbe Lösung und fügt tropfenweise Chloroform hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit rot mit prächtig grüner Fluoreszenz (charakteristisch für Orzinderivate)². Die Substanz schmilzt unscharf unter Bräunung und Gasentwicklung bei 160°.

3·864 mg Substanz gaben 1·624 mg H₂O und 8·488 mg CO₂

3·835 mg " " 1·600 mg H₂O " 8·458 mg CO₂.

Ber. für Gyrophorsäure C₁₆H₁₄O₇: H 4·40, C 60·37%.

Gef.: H 4·67, 4·63, C 59·91, 60·14%.

² SCHWARZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **13** (1880) 543.

Die Flechtensäuren sind leicht azetylierbar. Das Azetylprodukt läßt sich aus Eisessig oder Azeton umkristallisieren und ist zum Unterschied von der Muttersubstanz leicht weiß zu erhalten. Schmelzpunkt unscharf 209—212°.

Es liegt zweifellos ein Gemisch vor. Die Trennung der Komponenten stieß auf ungewöhnliche Schwierigkeiten. Aus Analogiegründen war ein Gemisch von Gyrophorsäure und Umbilikarsäure zu erwarten. Das in der Literatur angegebene einfache Trennungsverfahren für diese Säuren mittels Äthers versagte völlig. Auch die systematische Fraktionierung mit Äther, Azeton und Methyläthylketon führte zu keinem Erfolg; andere gut lösende Flüssigkeiten wie Alkohol oder Eisessig verursachen bei längerer Einwirkung Zersetzungen und sind daher für eine Fraktionierung nicht verwendbar. Aus Azeton erhält man wohl höher schmelzende Fraktionen (165—180°), ohne aber die Schmelzpunkte der Umbilikarsäure (189°) oder Gyrophorsäure (203°) zu erreichen. Auch die Fraktionierung der Azetylprodukte aus Eisessig führte nicht zu sicher einheitlichen Stoffen.

Die Analyse und sämtliche oben angegebenen Eigenschaften (mit Ausnahme des Schmelzpunktes) stimmen mit denen der Gyrophorsäure überein, die ja auch zweifellos vorhanden ist; sie sind aber auch vereinbar mit der gleichzeitigen Anwesenheit der isomeren, sehr ähnlichen, aber niedriger (bei 167°) schmelzenden Lekanorsäure. Für die Anwesenheit der Umbilikarsäure oder einer neuen, bisher unbekanntes Flechtensäure ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Nach den bisherigen Erfahrungen ist mit Bestimmtheit anzunehmen, daß *Gyrophorsäure* und daneben eine ihr sehr ähnliche Säure mit niedrigerem Schmelzpunkt, also wahrscheinlich *Lekanorsäure*, vorliegt. Die Ausbeute an Flechtensäuren ist nicht sehr beträchtlich und beträgt etwa 1·5% des lufttrockenen Materials.

Das mit Azeton extrahierte Material wird mit kochendem Alkohol erschöpft. Es ergibt sich dabei eine gelbbraune, sirupöse Masse, die mit Bleiazetat versetzt und nach Beseitigung des geringfügigen Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft wird. Der nunmehr blaßgelbe Sirup wird mit dem doppelten Volumen Alkohol verrührt und in die Eiskälte gestellt. Nach zwölf Stunden hat sich ein erheblicher Niederschlag gebildet, der abgesaugt und einige Male aus siedendem wässrigem Alkohol umgefällt wird. Der Körper bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 166°. Es liegt *Mannit* vor.

4·056 mg Substanz gaben 2·847 mg H₂O und 5·859 mg CO₂.

Ber. für C₆H₁₄O₆: H 7·69, C 39·56%.

Gef.: H 7·83, C 39·39%.

Der Sirup enthält ferner *Glukose*, allerdings nur in sehr geringer Menge (Phenylglukosazon vom Schmelzpunkt 206°). Die Hauptmenge

³ ZOFF, Die Flechtenstoffe, 1907, 169.

des Sirups bildet ein *Polysaccharid*, das dem Lichenin sehr ähnlich, von ihm aber durch seine weit größere Löslichkeit in Alkohol verschieden ist. Es bildet eine fast farblose, amorphe Masse, deren wässrige Lösung durch ammoniakalische Bleizuckerlösung, nicht aber durch Ätzbaryt gefällt wird. Jodlösung gibt keine Färbung. Salzsäure hydrolysiert leicht und liefert dabei bloß Glukose. Weiters sind noch kleine Mengen *basischer Stoffe* nachweisbar; diese sind durch Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure, nicht aber durch Kaliumquecksilberjodid und Kieselwolframsäure fällbar. Sie konnten nicht näher untersucht werden.

Das mit Azeton und Alkohol erschöpfte Flechtenpulver gibt an heißes Wasser beträchtliche Substanzmengen ab, die hauptsächlich aus *Lichenin* bestehen. Isolichenin ist nicht vorhanden, da Jodlösung keine Färbung verursacht.

Die Oberseite des Thallus ist schwarz gefärbt. Dieser *Farbstoff* ist in Wasser und den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, auch höhersiedenden, wie Amylalkohol, Eisessig, Nitrobenzol, völlig unlöslich, in kochenden Laugen etwas löslich und daraus durch Säurezusatz in braunschwarzen Flocken fällbar.

Der Mineralstoffgehalt der Flechte beträgt 3.74% der Trockensubstanz.

2. *Parmelia furfuracea*.

Bezüglich dieser Flechtenart liegt eine interessante Arbeit von ZOPF⁴ vor, auf die unten zurückzukommen sein wird. Das Material war im Veitsch- und Hochschwabgebiet (Steiermark) gesammelt worden, wo die Flechte in der oberen Waldregion, namentlich an der Baumgrenze, auf Nadelholz reichlich und üppig entwickelt, vorkommt.

Der Azetonextrakt ist tief braungrün gefärbt und größtenteils kristallinisch. Er wird zunächst mit Petroläther ausgekocht, der das Rohfett aufnimmt. Das letztere ist ebenfalls sehr dunkel gefärbt und liefert bei der Verseifung einerseits ein *Ergosterin-Fungisterin-Gemisch*, das durch den Schmelzpunkt 154°, den Mischschmelzpunkt mit dem analogen Produkt von *Gyrophora* sowie durch die LIEBERMANNSCHE und MACHSCHE Reaktion identifiziert wurde, sowie eine gelbe, amorphe Substanz, die keine Karotinreaktionen zeigt, andererseits *flüssige* und *feste Fettsäuren*. Die letzteren zeigen, aus Alkohol umgefällt, den auffallend hohen Schmelzpunkt 72°. Ihre Menge ist sehr gering.

Die mit Petroläther extrahierte Masse wird neuerdings in siedendem Azeton gelöst. Beim Erkalten kristallisiert ein großer Teil der

⁴ Beih. botan. Zbl. 14 (1903) 99.

Flechtenstoffe aus (a). Die stark eingeengte Mutterlauge wird mit viel Benzol versetzt und liefert nach längerem Stehen eine weitere, reichliche Ausscheidung (b). Die Partie (a) wird wiederholt mit Benzol ausgekocht, das die Hauptmenge aufnimmt und beim Erkalten kristallisiert ausfallen läßt. Der so gewonnene einheitliche Stoff ist *Atranorin*. Kurze Prismen aus Benzol oder Äther, glashelle Nadeln aus Azeton, löslich in Laugen und Ammoniak mit intensiv gelber Farbe, unlöslich in Alkalibikarbonaten. Eisenchlorid gibt in alkoholischer Lösung eine rotbraune Färbung, Chlorkalklösung erzeugt keine Färbung; Schmelzpunkt 191°.

4·685 mg Substanz gaben 2·108 mg H₂O und 10·444 mg CO₂.

Ber. für C₁₈H₁₈O₈: H 4·83, C 60·96%.

Gef.: H 5·0, C 60·79%.

Beim Auskochen mit Benzol bleibt ein unlöslicher Stoff zurück, der nunmehr auch in Azeton fast unlöslich ist, sich hingegen in siedendem Alkohol löst. Er ist amorph, in Laugen nicht löslich und gibt keine Eisenreaktion. Schmelzpunkt 185°. Man hat den Eindruck, daß dieser Körper erst sekundär bei der wiederholten Behandlung der Flechtenstoffe mit siedendem Azeton und Benzol entsteht, obwohl eine chemische Einwirkung dieser indifferenten und niedrig siedenden Lösungsmittel nicht recht verständlich ist und keinerlei sonstige Zersetterscheinungen zu beobachten sind. Der Stoff erinnert an die aus *Parmelia physodes* gewonnenen *Hypogymnole*⁵, und es wäre daher möglich, daß auch diese sekundär entstandene Produkte sind.

Der Anteil (b) kann entweder so verarbeitet werden, daß man zuerst zur Beseitigung von *Atranorin*-resten mit Benzol auskocht und den Rückstand aus 50%iger Essigsäure wiederholt umfällt oder daß man nach Zopp in Äther löst, mit Natriumbikarbonatlösung ausschüttelt und die letztere mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Das *Atranorin* bleibt in der Ätherlösung. Die ausgeschiedene Rohsäure kann vorteilhaft aus 50%iger Essigsäure oder 60%igem Alkohol umkristallisiert werden. Es liegt *Physodsäure* vor. Mikroskopische, in Azeton, Äther und Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 199°, in Alkalihydroxyden, Alkalikarbonaten und -bikarbonaten ohne Gelbfärbung löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette, mit Chlorkalklösung eine schwache, gelbbraunliche Färbung.

3·895 mg Substanz gaben 2·068 mg H₂O und 9·540 mg CO₂.

Ber. für C₂₀H₂₂O₆: H 6·14, C 67·03%.

Gef.: H 5·93, C 66·79%.

⁵ Mh. Chem. 64 (1934) 6, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 142 (1933) 663.

In den Mutterlaugen reichern sich relativ große Mengen völlig amorpher, harzartiger, zäher, tief grünbrauner Stoffe an, die offenbar mit den kristallinen Flechtenstoffen in Zusammenhang stehen. Sie lösen sich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe, sind in Azeton und Äther leicht, in Benzol schwer löslich und geben mit Eisenchlorid eine schmutzig rotbraune Farbenreaktion.

ZOPF hatte in der eingangs zitierten Arbeit von den zwei einander sehr ähnlichen Arten *Parmelia* (Untergattung *Pseudevernia*) *furfuracea* und *ceratea* drei weitere, sogenannte chemische Arten abgetrennt, die sich nicht oder nicht mit Sicherheit morphologisch, wohl aber chemisch unterscheiden lassen sollen. Die typischen *Parmelia furfuracea* und *ceratea* enthalten nach ZOPF die rotgefärbte Furfurazinsäure und geben daher einen weinroten oder wenigstens rotgelben Ätherauszug, was bei den anderen Arten nicht der Fall ist. Diese Reaktion soll schon mit einigen Gramm der Flechte durchführbar sein. 100 g meines Materiales gaben einen rein grünen Ätherauszug, der, nach ZOPF weiterverarbeitet, keine Spur Furfurazinsäure, sondern bloß Atranorin und Physodsäure lieferte. Da weder die Flechte noch die aus ihr gewonnenen Flechtenstoffe mit Chlorkalklösung eine blutrote Färbung geben, können Isidsäure oder Olivetorsäure nicht vorhanden sein, wodurch auch die ZOPF^{SCHEN} Arten *Parmelia isidiophora* und *olivetorina* ausgeschlossen sind. Es müßte also in meinem Material die *Parmelia soralifera* vorliegen, welche bloß Atranorin und Physodsäure enthält.

Der Alkoholextrakt des vorher mit Azeton erschöpften Flechtenmaterials wird in Wasser gelöst und nach Beseitigung von Resten der Flechtensäuren mit einigen Tropfen Bleiessig versetzt. Das mit H_2S entbleite Filtrat liefert nach dem Einengen einen gelbbraunen Sirup, aus dem nach längerem Stehen in der Eiskälte, schneller nach Impfung, eine kleine Menge *Erythrit* auskristallisiert (auf 100 g trockener Flechte etwa 0.04 g). Mannit ist nicht vorhanden, hingegen Glukose, allerdings nur in sehr geringer Menge. Die Hauptmenge des Sirups bildet ein Polysaccharid von gleicher Art, wie es bei *Gyrophora* beschrieben wurde. Die Flechte enthält auch reichlich *Lichenin*, was bereits von KARRER⁶ festgestellt wurde.

⁶ Helv. chim. Acta 7 (1924) 159.