

Flechtenstoffe in Cladonien. (I.)

Cladonia mitis Sandst. Cl. exs. 55.

Von Br. Schütt.

Im Jahre 1922 veröffentlichte Heinr. Sandstede aus Zwischenahn i. O. in den Abhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Bremen (Bd. XXV, Heft 2) eine dritte Arbeit über „Die Cladonien des nordwestdeutschen Tieflandes und der deutschen Nordseeinseln“, in der er eine neue Art aus der Untergattung *Cladina* (Nyl.) Wain. beschrieb, die von den ihr nahestehenden Formen, besonders von *Cl. silvatica* (L.) Hoffm. nicht nur durch eine Anzahl morphologischer Merkmale, sondern auch durch ihren milden Geschmack ausgezeichnet sei und die er deshalb *Cladonia mitis* nannte. Es schienen also dieser Flechte die bei den verwandten Arten meist vorkommenden Bitterstoffe zu fehlen. Er sandte deshalb größere Rasen im Jahre 1916 an Hesse zur chemischen Untersuchung. Krankheit und Tod hinderten den um die Chemie der Flechtenstoffe verdienstvollen Forscher an der Vollendung der Arbeit, doch konnte er Herrn Sandstede noch brieflich mitteilen, daß er 0,55% rechtsdrehende Usninsäure und 0,1% eines wahrscheinlich mit der von ihm für *Cl. silvatica* (L.) Hoffm. irrtümlich angenommenen, aber höchst hypothetischen Silvat-säure identischen Stoffes gefunden hätte (Abh. d. Nat. Ver. Bremen, Bd. XXV, H. 2, S. 107 u. 108). Zwar wird in den Untersuchungen (Ann. d. Chem., Bd. 300, S. 328) von Zopf für *Cl. silvatica* nicht nur die Usninsäure und Fumarprotocetrarsäure angegeben, sondern noch ein „anderer farbloser Körper“, doch hat er später nochmals reichliches Sandstede'sches Material untersucht, ohne diesen dritten Stoff bei brieflicher Angabe der Untersuchungsergebnisse anzuführen (Sandstede: Clad. d. n. Tiefl. II., Abh. d. Nat. Ver. z. Br., Bd. XXI, S. 341).

Dieser Stand der Angelegenheit, besonders aber die bekannte oft ausgezeichnete Kristallisationsfähigkeit der Flechtensäuren veranlaßten den Verfasser, seine Aufmerksamkeit diesen Stoffen zuzuwenden. Gern benutze ich auch an dieser Stelle die Gelegenheit, um Herrn Sandstede für seine Anregungen und seine Bereitwilligkeit im Uebersenden größerer Mengen absolut einheitlichen Materials oft recht seltener Cladonien-Arten, die mit nicht geringen Mühen zu beschaffen waren, meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Das erste Quantum, das im Spaascher Sand bei Wildeshausen i. O. im Jahre 1927 gesammelt war, wurde hier wie bei allen späteren Untersuchungen vollkommen von den unteren gebräunten Stengelteilen, von Sand, Fichtennadeln, Holzteilchen etc. befreit und lieferte 350 g lufttrockenes Material, das durch Reiben zwischen den Handflächen grob zerkleinert wurde.

Da der Wassergehalt der bei Zimmertemperatur getrockneten Flechte bei verschiedenen Untersuchungen zwischen 10,3 und 13,9% schwankte (Hesse: 12,7% ohne Angabe des Vortrocknens), wurde die Substanz vor dem Trocknen im Trockenschrank bei 100° vorerst auf dem Körper der Heizanlagen bei 40° vorgetrocknet. Dann erhielt ich einen ziemlich konstanten Wassergehalt von 5,7—5,9% und 1,48% Veraschungssubstanz (Hesse: 1,20%). Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, alle prozentualen Zahlen bei Flechten auf Trockensubstanz von 100° zu beziehen.

Ebenso wurde bei der Untersuchung aller Flechtenarten auch weiterhin insofern einheitlich verfahren, als die bei 40° getrocknete Substanz zuerst auf dem elektrisch geheizten Wasserbad am Rückflußkühler mit alkoholfreiem Aether und dann mit wasserfreiem Aceton 5—8 Stunden im Rundkolben ausgezogen wurde. In der Regel lieferte bei Anwendung reichlicher Mengen der Lösungsmittel eine sechste Extraktion selbst beim Vorhandensein von in Aceton sehr schwer löslichen Flechtensäuren kaum noch nennenswerte Mengen von Extraktivstoffen. Immerhin wurden Flechtenarten untersucht, welche bei nur 100 g Ausgangsmaterial weit mehr als 5 l Aceton zur vollständigen Erschöpfung gebrauchten. Diese Tatsache mag für die außerordentliche Schwerlöslichkeit vieler Flechtensäuren in den bekannten Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Aceton etc. sprechen, wobei man bei Anwendung von Alkohol noch Gefahr läuft, daß sich die ursprünglichen Verbindungen spalten oder mit diesen Aethoxyverbindungen eingehen. Stets wurden die Extrakte filtriert, vereinigt und der Ueberschuß des Lösungsmittels abdestilliert. Beim entsprechenden Einengen schieden sich diese schwerlöslichen Stoffe ab und konnten so von den leichter löslichen, bei der Aetherextraktion von den Fetten, befreit werden.

So ergab auch die Aetherextraktion der *Cladonia mitis* Sandst. nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Lösungsmittels eine Abscheidung von gelben Kristallen (A), die durch Abfiltrieren von der grünen ätherischen Lösung (B) und Waschen mit geringen Aethermengen getrennt wurden.

Die bei 100° getrocknete Kristallmasse (A) entsprach einem Gehalt von 1,04%. Kristallform, Farbe, Löslichkeit in verdünnten Alkalien, Drehungsvermögen, Schmelzpunkt sprachen für rechtsdrehende Usninsäure. So konnte eine mehrmalige Reinigung der Substanz nach dem von Zopf für Usninsäure (Flechtenstoffe 1907, S. 105) angegebenen Verfahren, das allerdings mit erheblichen Verlusten verbunden ist, vorgenommen werden: Lösen in geringer Menge

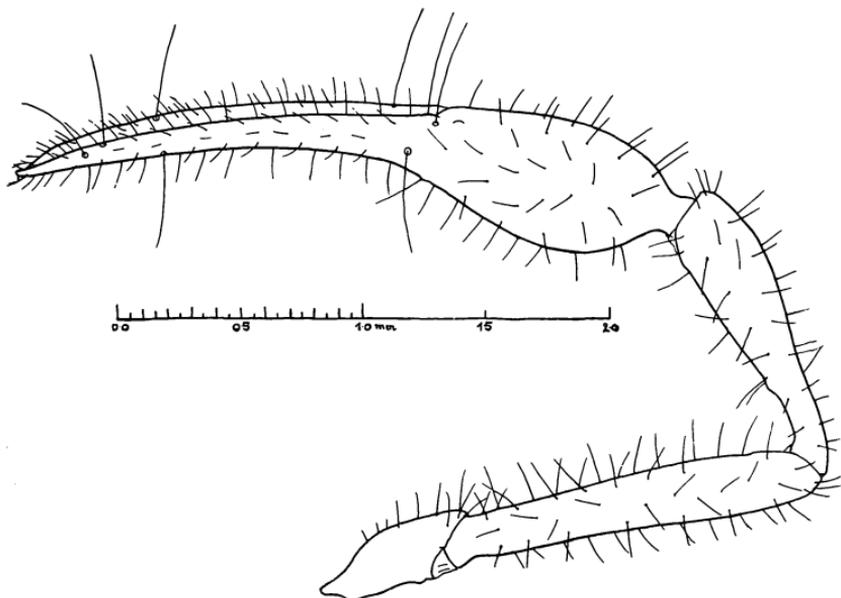


Fig. 1. *Obisium (Blothrus) creticum* n. sp., rechte Pedipalpe.

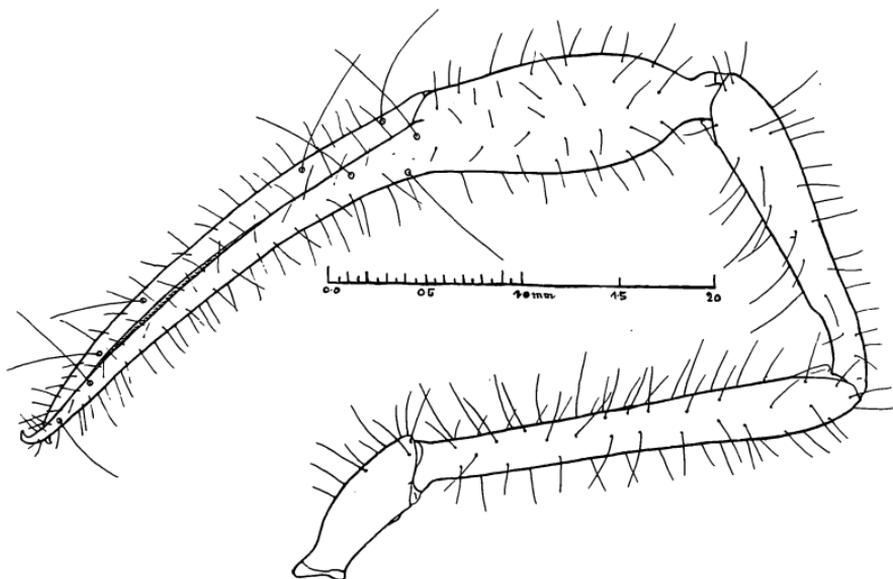


Fig. 2. *Obisium (Blothrus) roeweri* n. sp., rechte Pedipalpe.

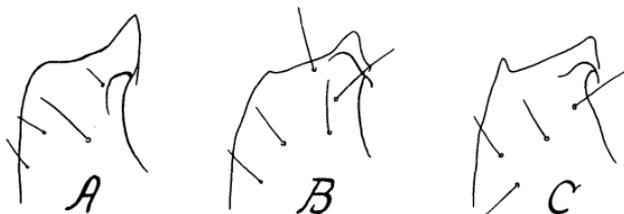


Fig. 3. Coxen des 1. Beinpaares von A *Obisium (Blothrus) creticum*, B *roeweri*, C *minoum*.



siedenden Chloroforms, Filtrieren der heißen Lösung und Ausfüllen der Säure in Form von nadelförmigen gelben Kristallen durch Zusatz der dreifachen Menge abs. Aethylalkohols. Substanzverlust bei der ersten Umkristallisation 10,9, bei der zweiten 6 und bei der dritten 12,9%. Der Schmelzpunkt blieb nach der zweiten und dritten Reinigung der gleiche: 198 bzw. 199° (Zopf, Flechtensstoffe: 196°).

Zur weiteren Identifizierung wurde die Substanz der Elementaranalyse unterworfen.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_7$ (Widmann, Annal. d. Ch., Bd. 310, S. 243, 244): C = 62,79%, H = 4,65%.

Gefunden: C = 63,25 und 62,97%
H = 4,94 und 4,79%.

Optische Aktivität: $[\alpha]_D^{18} = +495^\circ$.

Gefunden: = +526°.

Danach dürfte die von Hesse brieflich ausgesprochene Vermutung, daß *Cl. mitis* Rechts-Usninsäure enthalte, sich als richtig erwiesen haben.

Die von ihm weiterhin angegebene weiße kristallinische, in Aether leicht lösliche Säure mußte nun in dem ätherischen Filtrat B zu suchen sein. Deshalb wurde diese Lösung längere Zeit in einem Scheidetrichter mit einer 10% Sodalösung geschüttelt und die Flüssigkeiten dann voneinander geschieden. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit destilliertem Wasser geschüttelt, um die ihr noch anhaftenden Anteile der Sodalösung zu entfernen. Schließlich wurde aus ihr ein grünes, chlorophyllhaltiges, schon bei 40° schmelzendes Fett erhalten, das aber auch unverseifbare Bestandteile enthält und 0,37% der Flechtensubstanz (100°) ausmacht.

Die Sodalösung wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem dieser mit Wasser gut ausgewaschen, filtriert und abdestilliert worden war, blieb ein gelber Rückstand von Usninsäure (Schmelzpunktbestimmung, Kristallform etc.), der noch 0,2% der trockenen Flechte ausmachte und der in dem ursprünglichen Aetherextrakt in Lösung geblieben war! Hier hätte sich der von Hesse als Silvat-säure bezeichnete Stoff finden lassen müssen. Weitere Extraktionen der Flechte mit Aceton, Benzol und abs. Alkohol ergaben außer geringen Mengen von Usninsäure keinen neuen Stoff. So war in den Acetonextraktionen keine Spur von Fumarprotocetrarsäure, die als Bitterstoff bei den nächsten Verwandten der *Cl. mitis* Sandst., der *Cl. silvatica* (L.) Hoffm. reichlich vorkommt, nachzuweisen.

Damit dürfte die auf der Geschmackprobe beruhende Vermutung Sandstede's, daß dieser neuen Flechtenart dieser Stoff fehle, auf chemischem Wege ihre Bestätigung gefunden haben.

Zur Bestätigung der Ergebnisse dieser ersten Untersuchung stellte mir Herr Sandstede noch ein zweites Mal diese Flechte zur Verfügung, aber von einem anderen Standort, nämlich von den Osenbergen bei Sandkrug i. O. Nach dem Trocknen im Thermostat bei 35° wurde die Masse durch ein sehr feines Messingsieb gerieben und dementsprechend auch bei der Extraktion mit Aether (4 mal je 8 Stunden) eine größere Menge Usninsäure erhalten. 456 g lieferten 6,64 g, die in Sandstede Clad. exs. Nr. 1442 verteilt wurden. Eine fünfte Extraktion ergab nur noch $0,02\%$, so daß die Flechte etwa $1,48\%$, also fast das Dreifache der von Hesse angegebenen Menge Usninsäure enthält. Aber auch bei dieser Untersuchung enthielt weder die rohe Usninsäure, noch die mit 5% NaHCO_3 - und 10% K_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelte restierende ätherische Flüssigkeit einen zweiten Stoff.

Ebenso gab das mit Aether erschöpfte Material bei wiederholtem Kochen mit Aceton am Rückflußkühler keinen Extraktivstoff, der im Rückstand der Lösungen als in kaltem Chloroform unlöslicher Bitterstoff anzusprechen gewesen wäre.

Ergebnisse der Untersuchung:

Cl. mitis Sandst. enthält außer $1,48\%$ d. Usninsäure (Hesse: $0,55\%$) weder eine zweite Säure, noch einen zweiten neutralen Stoff, noch die als Bitterstoff in ihrer nächsten Verwandten, der *Cl. silvatica* (L.) Hoffm. vorkommende Fumarprotocetrarsäure. Will man überhaupt dem Vorhandensein oder dem Fehlen der in den Flechten enthaltenen Stoffe größeren systematischen Wert beimessen, so muß *Cl. mitis* Sandst. als Art oder als selbständige Form von ihren Verwandten unterschieden werden.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Bremen](#)

Jahr/Year: 1930/33

Band/Volume: [28](#)

Autor(en)/Author(s): Schütt Bruno

Artikel/Article: [Flechtenstoffe in Cladonien. Cladonia mitis Sandst. Cl. exs. 55. 87-90](#)