Flechtenstoffe in Cladonien. (II.)

Von Br. Schütt.

Cladonia tenuis Floerk. Comm. p. 164, Sandst. Clad. II., p. 342.

Diese Flechte wurde bereits von Hesse, dem größere Mengen (1700 g) zur Verfügung standen, eingehender erforscht. (Journ. f. pract. Chem., Bd. 92, 1915, p. 451.)

Es konnte sich also bei der verhältnismäßig geringen Menge (300 g) des mir von Herrn Dr. Sandstede-Zwischenahn in gewohnter Reinheit gelieferten Materials nur um eine Nachprüfung der Hesse'schen Untersuchungen, bezw. um die noch ausstehende Feststellung der Mengen der beiden in dieser Art enthaltenen Flechtensäuren handeln.

Zu diesem Zwecke wurde die staubfein zerriebene lufttrockene Flechte 3mal je 8 Stunden mit Aether erschöpft und nach dem Einengen der ätherischen Auszüge eine Abscheidung von etwa 2 g einer unreinen Usninsäure erzielt. Das Filtrat gab einen der Hauptsache nach aus Fetten bestehenden Rückstand, der mit Ausnahme von sehr geringen Mengen eines weißen Pulvers (Fumarprotocetrarsäure der nachfolgenden Acetonextraktion!) von kaltem Aether leicht aufgenommen wurde.

Um die letzten Mengen Usninsäure aus dieser Lösung zu entfernen, wurde sie wiederholt mit einer 10% wässrigen Natriumbikarbonatlösung geschüttelt, die nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Aether noch 0,45 g Usninsäure lieferte.

Der ursprüngliche Aetherextrakt enthielt nun noch 1,45 g einer grünen, schon bei etwa 40° sich verflüssigenden fettartigen Substanz.

Demnach enthält die Flechte (Trockensubstanz von 100°):

0,87% rohe Usninsäure und
0,50% ätherlösliche fettartige Substanzen.

Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol erwies sich diese Säure als rechtsdrehend und zeigte auch in ihrem sonstigen Verhalten alle bei *Cl. mitis* Sandst., Flechtenstoffe in Cladonien (I), S. 87—90 dieses Heftes, erwähnten Eigenschaften der d-Usninsäure.

Nach der nun folgenden Acetonextraktion (5mal je 3 l) schied sich aus den Auszügen beim Abdestillieren des Lösungsmittels eine bräunlich-graue Substanz aus, die aber beim Auswaschen mit wenig kaltem Aceton eine fast weiße Farbe annahm. Der außerordentlich bittere Geschmack, der erst bei längerem Verweilen der Substanz auf der Zunge und beim Kauen zum Vorschein kommt, ihr Verkohlen bei 240° und Abspalten von kleinen Kristallen im Schmelzröhrchen machten die Angabe von Hesse, daß es sich um Fumarprotocetrarsäure handele, wahrscheinlich, eine Angabe, die von mir durch Verbrennen der Substanz bestätigt wurde.

Bemerkenswert ist die Schwerlöslichkeit dieses hochmolekularen Bitterstoffs in fast allen bekannteren Lösungsmitteln. Am besten eignet sich noch kochendes Aceton, von dem 1 l etwa 1 g in Lösung bringt. Bei der Untersuchung einer anderen Cladonienart (*Cl. gracilis* L. var. *chordalis* Floerke) machte ich die Beobachtung, daß die bei der Acetonextraktion zu erwartende Fumarprotocetrarsäure vollkommen ihren bitteren Geschmack verloren hatte. Die schon von anderer Seite beobachtete Tatsache, daß Aethylalkohol auf diese Säure verändernd einwirke, veranlaßte mich, statt des Acetons des Handels bei obiger Extraktion von de Haën geliefertes garantiert alkoholfreies Aceton zu verwenden. Auf diese Weise gelang es mir, den unveränderten Bitterstoff zu erhalten und die Bildung einer Aethoxylverbindung zu vermeiden.

Die so gewonnene rohe Fumarprotocetrarsäure entspricht ihrer Menge nach einem Gehalt von 0,38% der bei 100° getrockneten Flechte. Sie wurde wieder in großen Mengen Aceton gelöst, dieser abdestilliert und als erste Abscheidung (I) eine schneeweiße Säure erhalten.

Diese wie die beiden nächsten Ausscheidungen (II und III) wurden dann mit Eisessig gekocht, um etwa noch vorhandene Verunreinigungen, wie Protocetrarsäure, zu entfernen. Daß solche vorhanden waren zeigten die Gewichtsabnahmen der drei Acetonausscheidungen nach dem Kochen mit Eisessig.

Während aber II und III nach dem Verdunsten des Eisessigs noch in Lösung gegangene, der Aetherextraktion entgangene Usninsäure lieferten, schied das heiße Filtrat von I nach dem Erkalten noch geringe Mengen von Fumarprotocetrarsäure und nach Abfiltrieren der letzteren und Verdunsten des Eisessigs eine auch in kaltem Eisessig lösliche Substanz aus. Die geringe Menge derselben ließ eine weitere Untersuchung leider nicht zu.

Cladonia tenuis Floerke enthält also in Uebereinstimmung mit Hesse im wesentlichen nur die Usninsäure und Fumarprotocetrarsäure und zwar auf Trockensubstanz von 100°:

0,87% d-Usninsäure,
0,38% Fumarprotocetrarsäure und
0,50% fettartige Substanzen.

Cladonia polydactyla Floerk. Comm. p. 108.

Von dieser bei der Einwirkung von Kalilauge sich gelb färbenden seltenen Flechtenart ist nur bekannt, daß Zopf in einer brieflichen Mitteilung an Sandstede am 23. X. 1908 angab, daß er ebenso wie in der verwandten *Cl. digitata* Schaer. 2% Thamnolsäure gefunden habe, daß er aber noch eine zweite, gleichfalls auf Laugen reagierende, jedoch nicht näher untersuchte Flechtensäure festgestellt hätte.

Danach wiese auch der chemische Befund auf eine nähere Verwandtschaft der *Cl. polydactyla* Floerk. mit *Cl. digitata* Schaer. hin und zwar auch deshalb, weil nach Sandstede bei beiden Arten sich bei längerem Lagern im Herbar eine rötliche Färbung bemerkbar mache. Daneben sei in den roten „Früchten" und Spermogonien Rhodocladonsäure enthalten (Sandstede: Die Cladonien des nordwestdeutschen Tieflandes und der deutschen Nordseeinseln, II. und III. in den Abh. d. Nat. Ver. Bremen, Bd. XXI, 1912, S. 353 und Bd. XXV, 1922, S. 140).

Es handelte sich also bei einer erneuten und gründlicheren Untersuchung um die Feststellung, ob diese Cladonie in der Tat Thamnolsäure enthält und ob noch andere kristallisierbare Substanzen in ihr vorkommen.

Es standen mir dank der Sammeltätigkeit von Herrn Dr. Sandstede in Anbetracht der Seltenheit dieser Flechtenart verhältnismäßig große Mengen zur Verfügung. Die erste Sendung aus dem Barneführer Holz bei Oldenburg gab nach Befreiung von allen Verunreinigungen 45 g, die zweite aus den Osenbergen bei Oldenburg 75 g eines lufttrockenen Materials.

Eine zweite Untersuchung wurde erforderlich, weil das durch Acetonextraktion aus der ersten Sendung gewonnene Produkt durch einen unglücklichen Zufall verloren ging.

Die Aetherauszüge ergaben trotz mehrfacher Wiederholung, trotz langer Einwirkung und Anwendung großer Mengen des Lösungsmittels, abgesehen von fettartigen Substanzen, nur verhältnismäßig geringe Mengen von Extraktivstoffen. Ein solcher schied sich beim Einengen der ätherischen Lösungen als gelbes Pulver aus und konnte durch Waschen mit Aether und mit heißem Chloroform gereinigt werden. Der in kochendem Eisessig lösliche Anteil schied beim Erkalten gelbe, sich unter dem Mikroskop als aus winzigen, aber gut ausgebildeten Kristallen bestehende Masse ab.

Diese Säure löst sich mit intensiv gelber Farbe in Natronlauge.

Die alkoholische Lösung färbt Lackmuslösung rot und gibt mit Eisenchlorid eine braunviolette Färbung. Wie viele Flechtensäuren ist die Säure auch in Pyridin unter Salzbildung leicht löslich.

Sie schmilzt bei 203°, zersetzt sich aber schon bei 207°.

Ergebnisse der Elementaranalyse:

3,324 mg geben 6,635 mg CO_2 und 1,29 mg H_2O
= 54,44% C und 4,34% H;

3,278 mg geben 6,56 mg CO_2 und 1,24 mg H_2O
= 54,58% C und 4,23% H.

Eine Mikromolekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Rast — Kampfer als Lösungsmittel — war leider nicht möglich, da sich die Substanz dabei zersetzte.

Die in Aether leicht löslichen fettartigen Substanzen, die beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückblieben, enthielten noch einige Kristalle und wurden von diesen durch Lösen in kaltem Chloroform getrennt, wobei auch wachsartige Stoffe zurückblieben. Der schließlich bei 100° getrocknete chlorophyllhaltige bräunlich-grüne Aetherextrakt machte etwa 1,5% der Flechtensubstanz aus. Er bildete eine zähe, schmierige Masse, die auch in 96% Alkohol löslich ist. Eine nähere Untersuchung ergab:

Verseifungszahl	192
Jodzahl	71,1
Unverseifbares	19,12%.

Die mit Aether erschöpfte Flechte wurde nun mit alkoholfreiem Aceton am Rückflußkühler ausgekocht. Die sechs filtrierten Acetonauszüge wurden vereinigt und eingeengt, der Rückstand von neuem in 5 l heißem Aceton gelöst und dieses bis auf einen kleinen Rückstand abdestilliert. Der sich abscheidende hellgelbe Stoff wurde durch Filtrieren von der dunkelbraunen Lösung getrennt und wiederum in 4 l kochendem Aceton gelöst. Beim Erkalten schied sich in geringer Menge ein weißer Stoff ab, der nicht weiter untersucht wurde. Beim Abdestillieren des Acetons wurden schließlich sieben verschiedene Fraktionen gewonnen, von denen drei aus einer ersten, bald eintretenden Abscheidung (A), die also die in Aceton schwer löslichen Stoffe enthielt, und vier aus der fast zuletzt erhaltenen Abscheidung (B) stammten. In dieser zweiten Ausscheidung mußten die in Aceton leicht löslichen Stoffe enthalten sein. Diese sieben Fraktionen machten etwa 2,5% des Trockengewichtes der Flechte aus.

A.	B.
I. 1,185 g	IV. 0,029 g
II. 0,208 g	V. 0,093 g
III. 0,23 g	VI. 0,337 g
	VII. 0,008 g.

Meine besondere Aufmerksamkeit wandte ich nun dem in Aceton schwer löslichen Stoff I und dem darin leicht löslichen Stoff VI zu. In beiden Fällen wurde zur weiteren Reinigung kochender Eisessig verwendet, der sich bei meinen Untersuchungen in der Regel als ein gutes Mittel zum Umkristallisieren erwies, ohne daß Acetatbildung eintrat. Leider waren die Verluste an Material auf Kosten der Reinheit der Substanz oftmals sehr erheblich.

So gelang es, die erste Fraktion (1) in 400 ccm kochendem Eisessig zu lösen. Beim Erkalten schieden sich 0,87 g einer unter dem Mikroskop einheitlich erscheinenden rötlichen Kristallmasse ab, während das Filtrat beim Abdestillieren der Essigsäure unreinere Produkte lieferte.

Diese bei 100° getrocknete, ohne Rückstand verbrennende Säure wurde der Gegenstand weiterer Untersuchungen. Sie bildet sowohl Einzelkristalle wie auch stern- und kreuzförmige Kristallaggregate, die aus Säulen bestehen, deren kleinere Flächen schräg zur Längsachse stehen. Diese Säure von rötlicher Farbe löst sich mit zitronengelber, charakteristischer Färbung leicht in allen Alkalien und in NH_4OH, und auch in Pyridin, mit dem sie äußerst leicht Verbindungen eingeht. Leider konnte diese schließlich zur Kristallisation gebrachte Verbindung bei der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz nicht in genügender Reinheit erhalten werden. Konz. H_2SO_4 ruft eine schön rote Färbung, Chlorkalk dagegen keine Veränderung hervor. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

Benzol, Aethylalkohol und Chloroform lösen nicht oder nur sehr schwer. Der Schmelzpunkt liegt bei 215°, doch tritt bei dieser Temperatur schon Bräunung und Zersetzung ein.

Elementaranalyse:

I. 0,1587 g geben 0,3107 g CO_2 und 0,0561 g H_2O = 53,40% C und 3,91% H.

II. 0,1390 g geben 0,2710 g CO_2 und 0,0481 g H_2O = 53,17% C und 3,84% H.

M = 400 (angenähert, Siedepunktserhöhung in Essigsäure).

Die Formel $C_{18}H_{15}O_{11}$ (407) verlangt 53,07% C und 3,68% H.

In gleicher Weise wurde VI aus heißem Eisessig umkristallisiert und dabei schon beim Erkalten eine schwach rosenrote, mikrokristallinische Substanz (a) erhalten, die getrennt von dem beim Verdunsten des Eisessigs gewonnenen gleichfalls rosenroten Stoff (b) untersucht wurde.

Eigenschaften von a: Schmelzpunkt: 250°. (Bei 208° Zersetzung!)

Die alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine stark dunkelviolette Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser braunviolett wird. In Chloroform unlöslich, leicht löslich in Pyridin und Aceton.

Elementaranalyse:

I. 3,108 mg geben 6,420 mg CO_2 und 1,270 mg H_2O = 56,33% C und 4,57% H.

II. 3,238 mg geben 6,690 mg CO_2 und 1,230 mg H_2O = 56,52% C und 4,26% H.

Molekulargewichtsbestimmung:

I. 0,139 mg in 2,804 mg Kampfer: 8,4° △ = 236.

II. 0,290 mg in 3,752 mg Kampfer: 12,5° △ = 247.

Eigenschaften von b: Schmelzpunkt: 202°. (Bei 204° Zersetzung!) Das chemische Verhalten entspricht dem von Substanz a.

Elementaranalyse:

I. 2,940 mg geben 6,030 mg CO_2 und 1,200 mg H_2O = 55,94% C und 4,55% H.

II. 3,116 mg geben 6,410 mg CO_2 und 1,320 mg H_2O = 56,10% C und 4,63% H.

Molekulargewichtsbestimmung:

I. 0,165 mg in 2,403 mg Kampfer: 10,6° △ = 259.

II. 0,236 mg in 3,492 mg Kampfer: 10,8° △ = 250.

Aus diesen Beobachtungen scheint hervorzugehen, daß die zweite Substanz (b) nur als ein unreineres, aber im wesentlichen dieselbe Säure wie a enthaltendes Produkt anzusehen ist.

Diese dritte in *Cladonia polydactyla* enthaltene, in Aceton leicht lösliche Säure würde also eine Zusammensetzung besitzen, die annähernd der Formel $C_{12}H_{11}O_6$ entspricht.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß in *Cladonia polydactyla* drei Flechtensäuren (Polydactylasäure I, II und III) enthalten sind, von denen eine gelbe in Aether, wenn auch schwer löslich (I) ist, während die beiden anderen durch Aether nicht herausgelöst werden, sich aber durch ihre Schwerlöslichkeit oder Leichtlöslichkeit in Aceton unterscheiden. Erstere, II ($C_{18}H_{15}O_{11}$), in rötlichen größeren Kristallen erhaltbar und bei weitem überwiegend (1,5%), ist wohl die Ursache, daß diese Flechte bei längerem Lagern im Herbar eine rötliche Färbung annimmt. Die in Aceton leicht lösliche Flechtensäure III ($C_{12}H_{11}O_6$) dagegen ist nur zu 0,4% enthalten. Identisch mit der Thamnolsäure, wie Zopf annimmt (Sandstede, die Cladonien d. nordw. Tiefl. u. d. deutsch. Nordseeinseln II, S. 353 in Abh. d. Nat. Ver. Bremen, XXI, 1912) ist keine dieser drei Säuren, die Gelbfärbung der Flechte mit KOH kann jede derselben hervorrufen. Eine flüchtige Untersuchung würde auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse, des Schmelzpunktes und des Verhaltens gegen Alkalien zu dem Resultat kommen, daß beide Säuren, also II und III, Thamnolsäure seien. Die chemische Elementaranalyse widerspricht dieser von Zopf gemachten Annahme, läßt aber die Möglichkeit des Vorhandenseins zweier der Thamnolsäure chemisch nahestehenden Säuren zu.

Wenn es richtig ist, daß *Cl. digitata* Schaer. Thamnolsäure enthält (Zopf, Flechtenstoffe 1907), was wohl erst durch neue Untersuchungen bestätigt werden müßte, so wäre wegen der chemischen Aehnlichkeit der beiden neuen Säuren mit der Thamnolsäure die chemische Verwandtschaft zwischen *Cl. polydactyla* Floerk. und *Cl. digitata* Schaer. keineswegs in Frage gestellt. Die gelbrote im ätherischen Extrakt enthaltene Säure ohne weiteres der Rhodokladonsäure gleichzusetzen verbietet ihre Zusammensetzung, die auf mikroelementaranalytischem Wege

im Windau'schen Laboratorium in Göttingen ermittelt wurde, wie auch ihre sonstigen zum Teil recht erheblich abweichenden Eigenschaften.

Cladonia degenerans (Floerk.) Spreng.

Zur Untersuchung standen mir zuerst 130 g und dann 175 g aus den Kronsbergen bei Bösel, Oldenburg, die ich wieder Herrn Dr. Sandstede aus Zwischenahn verdankte, zur Verfügung.

Beide Male wurde wieder in üblicher Weise die gut gereinigte und getrocknete, durch ein feines Drahtsieb geriebene Flechte viermal mit Aether am Rückflußkühler extrahiert. Eine fünfte Extraktion ergab nach dem Abdestillieren des Aethers so geringe Rückstände, daß von einer weiteren Behandlung mit diesem Lösungsmittel abgesehen werden konnte. Die ätherischen Lösungen wurden bis auf einen geringen Rückstand eingeengt, die abgeschiedenen Substanzen abfiltriert und mit wenig Aether ausgewaschen. Das Filtrat gab nach dem Verdunsten des Aethers und nach dem Erhitzen im Trockenschrank bei 100° eine grünliche, leicht durch Erwärmen zu verflüssigende fettartige Masse, die das eine Mal 1,7%, das andere Mal 1,9% der Trockensubstanz ausmachte.

Sie hatte eine ähnliche Zusammensetzung wie die auf gleiche Weise aus der *Cladonia polydactyla* gewonnene Substanz:

Verseifungszahl	192
Jodzahl	71,1
Unverseifbares	19,12%.

Die beim Abdestillieren des Aethers sich abscheidende Masse wurde in kochendem Eisessig gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich beim Verdunsten der Essigsäure zuerst eine weiße unkristallinische Substanz und schließlich gelblichbraune Kristalle von ziemlicher Reinheit ab, die durch NaOH nicht in Lösung gebracht werden konnten. Da das mikroskopische Bild noch Verunreinigungen aufwies, wurde nochmals umkristallisiert. Schließlich war die Menge der reinen Substanz zu gering, als daß sie mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln untersucht werden konnte.

Nach den Aetherextraktionen wurde die Flechte wiederholt mit Aceton am Rückflußkühler ausgekocht. Die Auszüge wurden vereinigt und auf 100 ccm eingeengt. Die sich ausscheidende gelblichweiße Substanz (0,6% = A) wurde abfiltriert und mit geringen Mengen Aceton gewaschen. Das Filtrat gab bei weiterer Konzentration nochmals eine Abscheidung der oben erwähnten kristallisierten, in Natronlauge unlöslichen, also nichtsauren Substanz.

Zum erneuten Lösen von A war 1 l kochendes Aceton erforderlich. Aus diesem schieden sich zuerst wachsartige Substanzen, sodann Kristalle obigen Stoffes von nichtsaurem Charakter und schließlich bei einer Reduktion des Volumens auf 50 ccm eine feine Kristallmasse, die mit sehr großen Kristallen durchsetzt war, ab. Beide Stoffe haben

sauren Charakter. Die großen Kristalle lösen sich in Aceton und Essigsäure viel leichter als die mikrokristallinische Grundsubstanz.

Da also ein Gemisch von zwei verschiedenen Substanzen vorzuliegen schien, wurde nochmals aus heißem Eisessig umkristallisiert und auf diese Weise eine Lösung erzielt, die nach Abscheidung von einzelnen weißen Kristallen schöne nadelförmige rötliche Säulen in Strahlenbüscheln lieferte (I), während das zurückbleibende in heißem Eisessig unlösliche schneeweiße Pulver, das außerordentlich bitter schmekte, für sich untersucht wurde (II).

I. Schmelzpunkt 180° unter beginnender Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Natronlauge, Ammoniumhydroxyd und Pyridin.

Elementaranalyse:

I. 3,359 mg geben 6,958 mg CO_2 und 1,240 mg H_2O
= 56,24% C und 4,12% H.

II. 2,755 mg geben 5,820 mg CO_2 und 1,025 mg H_2O
= 56,30% C und 4,16% H.

Schmelzpunktdepression des Kampfers nach Rast:

0,291 mg in 3,642 mg Kampfer = 10,3°△ = 310.
0,188 mg in 2,628 mg Kampfer = 9,3°△ = 308.
M = 309.

Die Formel $C_{14}H_{12}O_7$ (292) würde 57,5% C und 4,1% H verlangen.

II. Schon die beim Erhitzen dieser Substanz im Verbrennungsofen sublimierenden langen durchsichtigen Nadeln (Fumarsäure!), die sich an den oberen kälteren Teilen des Rohres absetzten, wiesen darauf hin, daß es sich um Fumarprotocetrarsäure handele (Zopf, Flechtenstoffe, 1907, S. 173.), eine Annahme, die durch die bei der Verbrennung sich ergebende Zusammensetzung bestätigt wurde.

Herr Dr. Liere vom Chemischen Staatslaboratorium in Bremen hat in bereitwilliger Weise den aus *Cladonia tenuis* gewonnenen Aetherextrakt einer genaueren Untersuchung unterzogen. Er fand Folgendes:

Verseifungszahl:	170,5	
Säurezahl:	17,1	(annähernd)
Esterzahl:	153,4.	

Die Substanz enthielt ferner 28,26% in Petroläther lösliche, unverseifbare, demnach 71,74% verseifbare Bestandteile. Der Seifenlösung wurden nach dem Ansäuern 64,71% „Fettsäuren“ durch Aether entzogen.

Die nach dem von Hübl'schen Verfahren bestimmten Jodzahlen betrugen:

	Nach 2 Stunden	Nach 20 Stunden
in der ursprünglichen Substanz	58,5	69,64
in dem unverseifbaren Anteil .	—	27,3
in den Fettsäuren	78,44	91,45

Aus 0,2235 g unverseifbaren Bestandteilen konnten mittels der Digitoniemethode verhältnismäßig große Mengen einer Digitonin-Sterin-Verbindung isoliert werden. Nach der Zerlegung wurde der Schmelzpunkt des acetylierten Sterines nach der zweiten bezw. dritten Kristallisation aus absoluten Alkohol zu 142,5 bezw. 143 ermittelt.

Die Säurezahl der „Fettsäuren" betrug annähernd 102,4.

Berechnet man die Verseifungszahl des Aetherextraktes auf die von unverseifbaren Anteilen befreite Substanz, so erhält man eine Verseifungszahl von 237,7.

Aus diesen Befunden lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Das Aetherextrakt enthält (nach Entfernung der Flechtensäuren!) etwa 72 % verseifbare und 28 % unverseifbare, in Petroläther lösliche Bestandteile.

2. Der unverseifbare Anteil des Aetherextraktes besteht zu einem sehr großen Anteil aus Sterinen, deren Acetat bei 143° schmilzt.

3. Die hohe Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl der „Fettsäuren" (letztere liegt höher als 237,7) ist für Laktone kennzeichnend.

4. Die „Fettsäuren" besitzen nach der hohen Verseifungszahl ein niedriges Molekulargewicht.

5. Die Jodzahlen der Substanz selbst, im Verein mit den Jodzahlen der „Fettsäuren", sowie die Unterschiede nach 2- und 20stündiger Einwirkungszeit der Jodlösung, sprechen für das Vorhandensein anderer ungesättigter Verbindungen, als sie in der Oelsäure vorliegen.

Zum Schluß seien noch einmal die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt:

1. Die drei untersuchten Cladonien-Arten besitzen nach den Ergebnissen der Untersuchungen des Staatslaboratoriums ziemlich weitgehende Uebereinstimmung in der Zusammensetzung ihrer ätherlöslichen „fettartigen" Extraktivstoffe.

2. *Cladonia tenuis* Floerke enthält keine anderen „Flechtenstoffe" als die schon von Hesse gefundene d-Usninsäure und die Fumarprotocetrarsäure, deren Menge 0,87 bezw. 0,38 % der Flechtensubstanz (Trockengewicht 100°) ausmacht.

3. *Cladonia polydactyla* Floerke enthält eine ziegelgelbe, mikrokristalline, in Aether schwer lösliche Flechtensäure mit 54,51 % C und 4,29 % H, und zwei in Aceton lösliche kristallisierende Säuren. Die in Aceton schwer lösliche Säure (S. P. 215°) enthält 53,28 % C und 3,87 % H (M = 400).

Die in Aceton leicht lösliche Säure (S. P. 202°) enthält 56,42% C und 4,41% H (M = 241). Die Zusammensetzung der ersteren (Polydactylinsäure) würde etwa der Formel $C_{18}H_{15}O_{11}$, die der zweiten (Polydactylasäure) der Formel $C_{12}H_{11}O_6$ entsprechen.

4. *Cladonia degenerans* Spreng. enthält einen gutkristallisierenden, in Aether löslichen neutralen Stoff (Degenerantin) und zwei in Aceton lösliche Flechtensäuren, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigsäure unterscheiden. Die in Eisessig leichter lösliche enthält 52,27% C und 4,14% H, besitzt das Molekulargewicht 309 und hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_7$ (Degeneranssäure), die zweite erwies sich als mit der Fumarprotocetrarsäure identisch.

Schließlich sei es mir gestattet, Herrn Dr. Sandstede in Zwischenahn für seine Mühewaltung im Sammeln dieser seltenen Flechtenarten, Herrn Prof. Dr. Laband vom Chemischen Staatslaboratorium in Bremen für die Unterstützung bei der Untersuchung der nicht zu den Flechtenstoffen im engeren Sinne gehörenden ätherlöslichen Extraktstoffe, Herrn Prof. Dr. Windaus in Göttingen für die Ausführung einiger Mikroelementaranalysen und Herrn Dr. Schoeller in Berlin für die Feststellung einiger Molekulargewichtszahlen nach dem Mikroverfahren von Rast, meinen verbindlichsten Dank zu sagen. Bei der Seltenheit der beiden zuletzt untersuchten Flechtenarten und bei den dementsprechend geringen Mengen schließlich gewonnener reiner Substanz war an einigen Stellen eine mikrochemische Untersuchung, die der Verfasser mit seinen beschränkten Hilfsmitteln nicht ausführen konnte, nicht zu umgehen.

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 Gladonien. 183-192