

Chemisch-botanische Studien über die in den Flechten vorkommenden Flechtensäuren.

Von

Dr. Frank Schwarz in Graz.

Wenn die Versuche Nylander's, Leighton's, Th. Fries' und Anderer, zum Erkennen gewisser Flechtenspecies chemische Reactionen heranzuziehen, bei den Lichenologen bisher nur eine sehr getheilte Anerkennung gefunden haben, so erscheint dies nicht ganz ungerechtfertigt. Jene Autoren beschränkten sich im wesentlichen auf zwei Reagentien, nämlich Chlorkalklösung und Kalilauge, und sie liessen sich an dem Roth- oder Gelbwerden der Flechten, resp. an dem Nichteintreten dieser Reactionen genügen, ohne auf die Ursache derselben — die einzelnen Flechtensäuren — Rücksicht zu nehmen. An welchen Theilen, ob in der Rinde oder dem Marke, die fraglichen Säuren vorkommen, ist für die Speciesbestimmung nahezu gleichgültig, während die Frage, welche Säure überhaupt vorliegt, grössere Bedeutung in Anspruch nimmt. Nur in einzelnen Fällen kann man die Säure *in loco*, d. h. durch Aufsetzen eines Tropfens Reagens auf die Flechte erkennen. Meistens wird man genöthigt sein auf makrochemischem Wege nach der Säure zu suchen, sie aus älteren wie aus jüngeren Theilen der Flechte zu lösen und darauf erst die Reagentien wirken zu lassen. Bei der nicht unbedeutlichen Anzahl von mindestens 10 wohlcharakterisirten Flechtensäuren ist der Nachweis durch nur zwei Reagentien begreiflicher Weise ungenügend.

Es dürfte der Versuch, die Darstellung der Flechtensäuren, ihre hauptsächlichsten Eigenschaften, endlich die charakteristischen Reactionen derselben zum Gebrauch der Botaniker zusammenzustellen,

nicht ganz ohne Werth sein. Die Form des Vorkommens, sowie die physiologische Bedeutung der Säuren im Flechtenorganismus wird hier nur kurz berührt und muss die weitere Ausführung (sowie der Abschnitt über Vulpin und Cetrarsäure) einer späteren Fortsetzung dieser Arbeit vorbehalten werden.

1. Chrysophansäure $C_{15} H_{10} O_4$ ¹⁾.

Diese Säure nimmt unter den übrigen Flechtensäuren eine einigermassen isolirte Stellung ein, nicht allein dadurch, dass sie der Anthracenreihe angehört, während die anderen sich den Benzolderivaten anschliessen, sondern auch dadurch, dass sie nicht bloss in den Flechten, sondern auch in Theilen höher stehender Pflanzen, so in der Wurzel von *Rheum* und nach Peckolt in der Rinde von *Cassia bijuga* vorkommt. Die Hauptquelle derselben, aus der man sie leicht verhältnissmässig rein darstellen kann, ist die bekannte *Physcia parietina*.

Die älteren Methoden der Darstellung, das Ausziehen mit Aether oder Schwefelkohlenstoff und das Verdampfen zur Krystallisation oder die Behandlung mit mässiger oder schwach alkalischer Kalilösung und Fällung durch Säure bieten wesentliche Unbequemlichkeiten. Im ersteren Falle löst man mit der Säure Antheile von Chlorophyll und Fettsubstanz; im zweiten Falle gehen durch das Kali auch grosse Mengen von Protoplasmaschleim mit in Lösung und werden gleichzeitig mit der Säure gefällt. In der Combination beider Arten von Lösungsmitteln fand ich eine glückliche Behebung der Schwierigkeit. Ich extrahirte die zerkleinerte Flechte wiederholt mit Benzol oder dem billigeren Ligroin (leichtem Petroleumäther) und schüttelte die erhaltene gelbe Lösung mit sehr verdünnter Kalilauge, so langē diese sich roth färbte²⁾. Die so erhaltene wässrige Lösung von chrysophansaurem Kali wurde beim Sättigen durch Salzsäure stark gelb gefällt, der Niederschlag (von Chrysophansäure) abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet und endlich aus

1) Carl Liebermann und Otto Fischer, Berichte der chem. Gesellschaft 1875 p. 1102, substituirtē diese Formel der älteren $C_{14} H_8 O_4$, wonach die Säure eine Isomere des Alizarins bildete, während sie jetzt ein Methylderivat derselben darstellt.

2) Das nach dem Schütteln mit Kali immer noch etwas gelbliche Benzol setzt beim Abdestilliren und Stehenlassen des Restes wawellitartig gruppirte farblose Nadeln ab, die sich auch in alkoholischem Kali unlöslich zeigen und dasselbe nicht im mindesten färben. Die erhaltene minimale Menge verbot eine eingehendere Untersuchung.

heissem Benzol oder heissem Alkohol umkrystallisirt. In erstem Falle erscheint die reine Chrysophansäure in goldgelben Blättchen, im anderen Falle in orangegelben Nadelchen. Beide Arten liessen sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimiren.

Die Chrysophansäure ist in reinem Wasser nur sehr unbedeutend löslich, was sowohl dem Verhalten vieler Anthracenderivate, als vor allem dem der Flechtensäuren entspricht. Sehr leicht ist sie dagegen in freien, schlechter in kohlelsauren Alkalien und Aetzammoniak löslich und zwar stets mit einer charakteristischen purpurrothen Färbung, die bei keiner anderen Flechtensäure auftritt. Diese leichte Löslichkeit der rothen Alkaliverbindung verhindert indessen die mikroskopische Nachweisung der einzelnen Säurekörnchen in Schnitten der Flechte, indem sich um dieselben bei Anwendung von Alkali rothe Wolken bilden oder auch dichtere Plasmaklumpchen davon roth tingirt werden. Es ist ein glücklicher Umstand für mikroskopische Nachweisung, dass die Verbindungen der Chrysophansäure mit alkalischen Erden, wie Kalk, Baryt, Strontium, zwar ebenfalls rothgefärbt, aber unlöslich sind. Vor allen anderen Reagentien haben daher Kalk und Barytwasser den Vorzug. Lässt man Chrysophansäurekrystalle 1—2 Tage in Kalk oder Barytwasser liegen, so nehmen sie eine intensiv purpurrothe Färbung an, ohne ihre Krystallform dabei einzubüssen, ja selbst ohne ihre doppelte Brechung unter dem Polarisationsmikroskope zu verlieren. Unter dem Deckglas zerriebene Krystalle werden fast momentan roth; eine Ausscheidung von Kalkcarbonat an der Oberfläche findet nicht statt, wie dies ebenfalls das Mikroskop erkennen lässt. Kohlensaures Ammoniak lässt die Chrysophansäure unverändert und wird sie sehr leicht von dem im Rhabarber neben ihr vorkommenden Emodin ($C_{15} H_{10} O_5$) unterschieden, das sich in Ammoniumcarbonat mit rother Farbe löst. Da nun bei dem Behandeln der *Physcia* selbst mit erwärmten Ammoniumcarbonat nicht die geringste Rothfärbung beobachtet wurde, ist wohl die Abwesenheit des Emodins constatirt.

Weniger wichtig und charakteristisch sind folgende Reaktionen der Chrysophansäure, die ich daher nur kurz erwähnen will. Concentrirte Salpetersäure wirkt erst beim Kochen ein und verwandelt die Säure in Trinitrochrysophansäure ($C_{15} H_6 4(NO_2) O_4$), welche beim Zusatz von Wasser als ein orangerothes Pulver herausfällt. Durch vorsichtigen Zusatz von Aetzammon entsteht eine violette Färbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Chrysophansäure mit rother Farbe, wird aber durch Wasser unverändert gefällt. Salzsäure wirkt nicht ein. Eisenchlorid erzeugt in der alko-

holischen Lösung eine bräunliche Färbung; andere Metallchloride zeigen keine charakteristische Reaction. Durch Zutreten von Bromdämpfen verwandelt sich die Chrysophansäure in Tetrabromchrysophansäure, die sich im Aussehen wenig von der unveränderten Säure unterscheidet, indessen in Alkohol und concentrirter Essigsäure weniger löslich ist. Lässt man daher zu einer mässig concentrirten alkoholischen Lösung Bromdämpfe zutreten, so fällt ein gelber Niederschlag, der aber bei Alkoholüberschuss erst durch Zusatz von Wasser auftritt. Durch Alkali wird die bromirte Chrysophansäure braun gefärbt, ohne sich indessen in grösserer Menge zu lösen. Wenn ich endlich noch erwähne, dass schwach ammoniakalisches Silbernitrat und mit Soda neutralisirte Goldchloridlösung durch die Chrysophansäure besonders bei gelindem Erwärmen reduziert wird, so habe ich damit die für den Botaniker wichtigen Reactionen der Chrysophansäure nahezu erschöpft. Die Behandlung mit Kalkwasser ist zur praktischen Erkennung am meisten maassgebend.

2. Lecanorsäure $C_{16} H_{14} O_7$ und

3. Erythrinsäure $C_{20} H_{22} O_{10}$.

Diese beiden unter allen Flechtensäuren am vollständigsten untersuchten Säuren lassen sich am besten gemeinsam behandeln, da sie sowohl chemisch mit einander verwandt sind, als auch viele Eigenschaften mit einander gemeinsam haben, und die letztere sich nur durch das Eintreten eines den Alkoholen verwandten Körpers, des Erythrits, von der ersteren unterscheidet, wie z. B. Quercitrin von Quercetin. Constitutionsformeln, die Art der Zersetzung in Orsellinsäure, Orcin u. s. w. finden sich in jedem Lehrbuche der organischen Chemie und können daher hier übergangen werden. Das Orcin, ein Bioxytoluol und damit ein Glied der Benzolreihe, das aus beiden Säuren leicht entsteht, und für sich ebenso wie die beiden Säuren farblos ist, giebt durch Ammoniak und Sauerstoff das intensiv roth gefärbte Orcein und bildet dadurch den Ausgangspunkt für die aus *Roccella*, *Lecanora* etc. im Grossen dargestellten Farbstoffe der Orseille, des Lakmus u. s. w., die wenn auch beschränkt in der Färberei Anwendung finden.

Von allen Methoden zur Gewinnung obengenannter Säuren ist das Extrahiren mit dünner Kalkmilch am meisten zu empfehlen. Wenn man die zerschnittenen Flechten mit Kalkmilch zusammenrührt, kurze Zeit maceriren lässt, auspresst und die klare Lösung unmittelbar in verdünnte Salzsäure fliessen lässt, wird man wenig von Zersetzungsprodukten, Schleim- oder Chlorophyllbeimengungen belästigt. Zur

weiteren Reinigung des weisslichen ziemlich voluminösen Niederschlages wird derselbe abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und in heissem Alkohol umkrystallisirt. Ich habe es vortheilhafter gefunden, dem Alkohol Holzgeist zu substituiren, weil die Bildung des Methyläthers beim Holzgeist in viel geringerem Grade als die beim Kochen sonst leicht eintretende Bildung des Aethyläthers zu fürchten ist. Da sich die Erythrinaure im Holzgeist leichter als die Lecanorsäure löst, so kann man zu ihrer Gewinnung die Flechte direkt mit Holzgeist ausziehen, und kann ich diese Methode aufs beste empfehlen, während die Anwendung des heissen Alkohols, des heissen Wassers oder des Ammoniaks nur sehr ungenügende Resultate ergiebt.

In reinem Zustande stellen beide Säuren farblose, kurze feine Nadeln dar, die häufig sternförmig verwachsen sind. Der direkte Niederschlag aus der Kalklösung erscheint unter dem Mikroskop als kleine runde Kügelchen. Im polarisirten Lichte zeigen die Krystalle bei gekreuzten Nicols ein schönes Farbenspiel, sind daher doppelbrechend.

Die bisher bekannteste Reaktion auf diese Säure war die mit Chlorkalklösung, wodurch die Säuren (durch den freien Kalk) gelöst und durch die unterchlorige Säure roth gefärbt werden. Diese Farbe geht indessen binnen kurzem in braun und gelb über. Durch überschüssigen Chlorkalk tritt gänzliche Entfärbung ein. Bequemer fast ist die Anwendung von unterchlorigsauerm Natron, das man in ziemlichem Ueberschuss zu einer Lösung der Säuren in wenig Alkali zusetzt. Unmittelbar auf der Flechte ist die Reaktion ungenau, da andere Stoffe das Chlor binden können; besser ist es eine mit wenig Kalkmilch erhaltene filtrirte Lösung mit Chlorkalk zu versetzen. Selbst eine alkoholische Lösung zeigt, und zwar sehr schön die Rothfärbung durch die unterchlorigsauren Salze. Eine weitere Reaktion ist die Dunkelfärbung beider Säuren durch länger dauernde Einwirkung von Ammoniak (und Luft). An der Flechte selbst ist die Reaktion unsicher, da auch andere, nicht zu den Flechtensäuren gehörigen Stoffe eine ähnliche Färbung hervorrufen können. Ein Versuch, die Säurekörnchen in loco ohne Formveränderung dadurch zu färben, dass ich die Flechte in einem Reagenrohr über concentrirtem Aetzammoniak aufhing, misslang insofern, als die Körnchen sich lösten und die umgebenden Membranen dunkel färbten. Wendete ich trocknes Ammoniakgas an, so blieben freilich die Körnchen erhalten, es trat aber auch nach längerer Zeit keine Färbung ein.

Aeusserst charakteristisch und empfindlich ist eine Reaktion, die ich der vor kurzem in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft

Band 13. Heft 3 erschienenen Arbeit meines Vaters, Dr. H. Schwarz, „über einige neue Farbstoffe aus Orcin“ entnehme. Dieselbe beruht darauf, dass Orcin (und ebenso die Orcin bei ihrer Zersetzung liefernden Flechtensäuren) beim Erwärmen mit Chloroform und Aetzalkalien einen Farbstoff, das Homofluorescein ergibt, dessen alkalische Lösung mit rothgelber Farbe durchsichtig ist, während im auffallenden Lichte eine schöne gelb-grüne Fluorescenz auftritt, wenn selbst nur sehr geringe Mengen des neuen Körpers vorhanden sind. Um die Reaktion hervorzurufen, erwärmt man die abgesehenen Flechtensäuren oder ein Stückchen der Flechte mit verdünnter Kali- oder Natronlauge, bildet dadurch Orcin, das nun bei Zusatz eines Tropfens Chloroform und länger fortgesetztem Erwärmen im Wasserbade den Farbstoff und damit die charakteristische Fluorescenz ergibt. Letztere tritt beim weiteren Verdünnen mit destillirtem Wasser am deutlichsten hervor. Noch empfindlicher ist die Reaktion, wenn man zuerst die Flechte (einige Aestchen genügen) mit Alkohol auszieht und diesen Auszug mit wenig Chloroform und Aetzalkali erwärmt.

Auch die Reaktion mit Eisenchlorid ist zu empfehlen. Fügt man dem alkoholischen Auszug der Flechten einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zu, so tritt eine braun-violette Färbung ein. Man hüte sich vor einem Ueberschuss des Reagens, indem sonst die Farbe ins Rothbraune umschlägt. Durch Wasserzusatz entsteht ein violetter Niederschlag, wohl theilweise aus unveränderter Flechtensäure bestehend, da diese in verdünntem Alkohol nur wenig löslich ist.

Bis hierher zeigen sich Erythrin- und Lecanorsäure ziemlich identisch. Ein Unterscheidungsmittel beider bietet das Verhalten gegen Essigsäure. In dieser ist nur Erythrinsäure löslich, die Lecanorsäure nicht. Treten daher die Reaktionen, welche eben angegeben, vor allem die mit Eisenchlorid in der essigsäuren Lösung ein, so sind wir berechtigt auf Erythrinsäure zu schliessen. Am besten löst man in wenig Ammoniak, setzt einen Ueberschuss von Essigsäure zu und kocht. Lecanorsäure bleibt ungelöst, Erythrinsäure löst sich dagegen auf. Erstere ist auch unlöslich in kohlen-saurem Ammoniak, fällt daher heraus, wenn man die ammoniakalische Lösung mit Kohlensäure übersättigt, während die Erythrinsäure gelöst bleibt und erst nach dem Uebersättigen mit Salzsäure herausfällt. Heeren's Methode, die Säure in Barytwasser zu lösen und dann Kohlensäure einzuleiten, wobei die Erythrinsäure mit dem kohlen-sauren Baryt fälle, während die Lecanorsäure aus dem Filtrat erst durch Salz-

säure ausgeschieden werde, fand ich ungenau. Auch die Lecanorsäure findet sich in dem Niederschlage des Barytcarbonat's. Man kann sie davon trennen, entweder indem man den Niederschlag mit Alkohol auszieht oder den kohlen-sauren Baryt mit verdünnter Salzsäure löst. Wenn das Filtrat von kohlen-saurem Baryt durch Salzsäure noch eine geringe Trübung ergiebt, so rührt dies wahrscheinlich von gebildeten Zersetzungsprodukten, z. B. Orsellinsäure her.

Einen fernerer Unterschied ergiebt die Behandlung der Säuren mit einer Lösung von Brom in Barytwasser (unterbromigsaurer Baryt). Bei Erythrinsäure wird die Flüssigkeit sogleich gelb, bei Lecanorsäure wird sie wenigstens in der Kälte nicht gefärbt.

Ein Versuch, ob die Erythrinsäure durch den darin enthaltenen Erythrit reduzierend auf alkalische Kupferoxydlösung wirke, gab ein negatives Resultat.

Zur Erkennung beider Säuren in der Flechte genügt es zuerst durch die Chloroform-Kali-Reaktion die Anwesenheit der Orcin bildenden Flechtensäuren im Allgemeinen zu constatiren. Auch die Chlorkalkreaktion ist maassgebend. Zur Unterscheidung derselben digeriren wir die Flechte mit Ammoniak, filtriren und setzen Essigsäure im Ueberschuss zu; bleibt dann der entstehende Niederschlag auch beim Erwärmen ungelöst, so ist sicher Lecanorsäure, verschwindet er, Erythrinsäure vorhanden. Auch ein Kochen der Flechte mit verdünntem Eisenchlorid bietet einen Anhalt, indem die Lösung bei Gegenwart von nur Lecanorsäure rothgelb, bei Gegenwart von Erythrinsäure braun erscheint¹⁾. — Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Brom geben keine unterscheidenden und nicht einmal generelle Reaktionen. Die erstere löst bei concentrirtem Zustande beide Flechtensäuren schon in der Kälte, während verdünnte Säure Erwärmen fordert. Concentrirte Schwefelsäure löst sie und schwärzt sie beim Erwärmen.

Eine weitere Gruppe untereinander verwandter Flechtensäuren bilden die Usninsäure, Carbonusninsäure, Cladoninsäure (β Usninsäure) und Eversninsäure. Von diesen sind nur Usninsäure und Eversninsäure vollständig beglaubigt; ich werde daher nur diese Säuren einer näheren Besprechung unterziehen und die Frage in Beziehung auf die übrigen vorläufig noch offen lassen.

¹⁾ Bei der Lösung der Säuren in Alkohol reagiren beide gleich auf Eisenchlorid, beim direkten Kochen der trockenen Säure dagegen mit letzterem Reagens färbt sich die Flüssigkeit bei Erythrinsäure rasch dunkel, während sie bei Lecanorsäure ihre Farbe nur wenig ändert.

4. Usninsäure $C_{18} H_{18} O_7$.

Die angegebene Formel konnte bisher noch nicht durch die Analyse der Salze und der Derivate über allen Zweifel festgestellt werden. Die Angabe von Stenhouse, dass daraus durch Erwärmen mit Kali β -Orcin (Methylorcine) entstehe, wurde vom Autor selbst zurückgenommen. Salkowski¹⁾ will durch Schmelzen der Säure mit Kali eine Säure von der Formel $C_9 H_{10} O_4$ (Evernsäure?) erhalten haben, die sich nach der Gleichung $C_{18} H_{18} O_7 + H_2O = 2 (C_9 H_{10} O_4)$ bilde.

Zur Darstellung der Säure in kleinerem Maassstabe genügt es die zerkleinerte Flechte mit Alkohol auszukochen. Aus dem Filtrat fällt beim Erkalten viel Usninsäure in schönen hellgelben Kryställchen heraus, der Rest der Säure, den man durch Abdestillation des Alkohols oder durch Zusatz von Wasser erhält, ist unrein und schwer zu reinigen. Bei der Darstellung grösserer Mengen kann man die Säure auch der Flechte durch kalte Kalkmilch oder verdünntes Natriumcarbonat entziehen, das Filtrat mit Salzsäure fällen und aus dem getrockneten Niederschlage die reine Säure durch Ausziehen mit warmen Aether gewinnen. Stenhouse behauptet, die Säure bilde bei längerem Kochen mit Kalk eine in Wasser unlösliche Verbindung, der die Usninsäure durch Aether entzogen werde. Käme in einer Flechte neben der Usninsäure auch Evernsäure vor (wie dies bei der *Evernia prunastri* wirklich der Fall ist), so werde letztere durch dieses Kochen mit Kalk zersetzt und so eliminiert.

Im reinen Zustande bildet die Usninsäure hellschwefelgelbe Nadeln, die bei $200^{\circ} C.$ schmelzen. Unter dem Polarisationsmikroskope zeigen sie ein schönes Farbenspiel. Von Wasser werden sie nicht benetzt; in kaltem Alkohol sind sie sehr wenig, im kochenden immer noch schwierig löslich. Von Aether werden sie leicht aufgenommen, gar nicht aber von Benzol und Ligroin.

Die Kali-Chloroformreaktion tritt bei der Usninsäure in keinem Falle ein, wenn man sie auch vorher mit Kali kocht oder sie sogar damit zusammenschmilzt und durch Lösen der Schmelze in Wasser, Uebersättigen mit Säure und Ausschütteln mit Aether das etwa gebildete Orcin zu concentriren sucht. Es wird hierdurch eine scharfe Grenze zwischen der Usninsäure einerseits, der Lecanor- und Erythrinsäure andererseits gezogen. Einen gleichen Fundamentalunterschied bietet die Chlorkalkreaktion. Die Usninsäure färbt sich dadurch nicht roth, sondern gelb, was indessen wohl nur auf die alkalische Reaktion des Chlorkalks zurückzuführen ist, ebenso wie

¹⁾ Bericht der deutschen chem. Gesellsch. 1875, p. 1460.

bei der Chrysophansäure, die nur durch den freien Kalk im Chlorkalk eine rothe Färbung annimmt. Eisenchlorid färbt eine alkoholische Lösung roth, doch wenig intensiv und charakteristisch, was wohl zum Theil auf die geringe Löslichkeit der Usninsäure in Alkohol zurückzuführen ist. Man thut am besten die Flechte mit Aether auszuziehen, dem Filtrat starken Alkohol und dann erst Eisenchlorid zuzusetzen.

Fälle ich die alkoholische roth gefärbte Lösung durch Wasserzusatz, so fällt die Säure als hellrother Niederschlag heraus.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Usninsäure mit gelber Farbe, wie es scheint unverändert. Durch Wasserzusatz fallen gelblich weisse Flocken heraus, die sich beim Erwärmen zusammenziehen und dabei die ursprünglich lebhaft gelbe Farbe annehmen. Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen nur wenig ein, zur Schwefelsäurelösung zugesetzt hellt sie dieselbe auf.

Eigenthümlich ist das Verhalten zu Ammoniak. Durch wenig Ammoniak giebt die gelbe Säure ein farbloses saures Salz. Man erhält dasselbe, indem man die Säure mit Ammoniak räuchert, d. h. über wässrigem Ammoniak unter einer Glocke auf einem Uhrgläschen stehen lässt. Wenn man dieses farblose Salz mittelst verdünntem Ammoniak oder Ammoniumcarbonatlösung darstellen will, so ist wenigstens eine Erwärmung der Flüssigkeit zu vermeiden, da sich die Säure sonst mit gelber Farbe löst. Das farblose Salz ist übrigens ebenfalls in Wasser löslich.

Aus einer möglichst neutralen Lösung der Säure in wenig Alkali wird durch Kupfersalze ein grüner, durch Nickelsalze ein gelbgrüner, durch Kobaltsalze ein braunrother Niederschlag gefällt.

Die Lösungen der Säure in kaltem kaustischem und kochendem kohlen-sauren Alkali sind stets gelb gefärbt, eine Eigenschaft, die sie leider auch mit der Everssäure, Cetrarsäure, Vulpinsäure (zum Theil) gemeinsam hat, und die in gewissem Grade auch bei Lecanor- und Erythrinsäure eintritt, besonders wenn die alkalische Lösung eine Zeitlang mit Luft in Berührung steht. Dass auch die Carbonate der Alkalien auf die Usninsäure wirken, macht einen freilich nicht allzu charakteristischen Unterschied zwischen ihr und der Vulpinsäure aus, die in Alkalicarbonaten nicht löslich ist.

5. Everssäure $C_{17} H_{16} O_7$.

Dieses niedere, um CH_2 verschiedene Homologon der Usninsäure, gleicht derselben in vielen Beziehungen, weshalb ich auch bei ihr in vielen Punkten auf Reaktionen der Usninsäure verweisen kann.

Die angegebene Formel stützt sich auf die Zersetzung der Säure durch Kochen mit Kalkmilch, wobei sie nach der Gleichung



in Everninsäure, Orcin und Kohlensäure zerfällt. Es ist zu dieser Zersetzung ein längeres Kochen als bei Lecanor- und Erythrinsäure erforderlich. Das früher behauptete weitere Zerfallen der Everninsäure, wobei sich Orsellinsäure $C_8 H_8 O_4$ resp. Orcin bilde, ist nenerdings widerrufen worden. Durch Wasseraufnahme musste gleichzeitig CH_4O Methylalkohol entstehen.

Zur Darstellung wird *Evernia prunastri* mit heissem Alkohol behandelt. Man erleichtert sich die Arbeit und vermehrt die Ausbeute, wenn man durch Abreiben der Flechte auf einem groben Siebe die äussersten Theile als Siebdurchfall gewinnt und nur diese in Arbeit nimmt. Zum Umkrystallisiren der aus dem Alkohol gewonnenen grünweissen Masse ist Aether zu empfehlen, aus dem man viel schönere Krystalle als aus dem Alkohol enthält. Wenn man die Behandlung mit Kalkmilch wählt, kann die etwa vorhandene Usninsäure mit in Lösung gehen. Der durch Salzsäure erhaltene Niederschlag muss dann mit wenig kochendem Alkohol behandelt werden, wodurch die leichter lösliche Evernsäure in's Filtrat, die Usninsäure in den Rückstand kommt. Ein direktes Ausziehen der abgeriebenen Flechtentheile mit Aether ist weniger zu empfehlen, indem dadurch zu viel Chlorophyll mit in Lösung geht. Im reinen Zustande bildet die Evernsäure kurze scharfkantige Nadeln, die im polarisirten Lichte schönes Farbenspiel zeigen. Die reine Säure ist farblos, ein wichtiges Unterscheidungsmoment gegenüber der Usninsäure. Da sich die Säure schon bei $130-140^{\circ} C$ zu bräunen beginnt, kann der bei $164^{\circ} C$ gefundene Schmelzpunkt nur als annähernd richtig betrachtet werden.

In Aetzalkalien, Aetzammon und den Alkalicarbonaten ist die Säure mit gelber Farbe löslich; kohlen-saures Ammon löst sie nur beim Kochen und zwar ziemlich langsam. Durch Säure wird unveränderte Evernsäure gefällt. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist sie mit bräunlichgelber Farbe löslich. Durch Verdünnen oder Neutralisiren wird sie unverändert gefällt, durch Ueberschuss von Alkali natürlich wieder mit gelber Farbe gelöst. Auch in der Reaction gegen Eisenchlorid, sowie in der Art, wie die neutrale Lösung des Ammonsalzes z. B. gegen Kupfer-, Nickel-, Kobaltsalze sich verhält, nähert sie sich sehr der Usninsäure.

Sehr genau lässt sie sich aber von der Usninsäure unterscheiden, wenn man sie vorher einem längeren (mindestens 15 Minuten) dauernden

Kochen mit Kalkmilch unterwirft. Hierdurch giebt sie nämlich nach der oben angeführten Formel Orcin, und dieses kann dann sowohl durch die Kalichloroformreaktion als durch die Rothfärbung mit Chlorkalk nachgewiesen werden. Sie schliesst sich dadurch an die Lecanor- und Erythrinsäure an; Usninsäure, die als höheres Homolog durch diese Kalkbehandlung kein Orcin, sondern möglicherweise Methylorcin ergiebt, kann deshalb nicht das fluorescirende Homofluorescein bilden.

Die Evernsäure wurde bisher nur in der *Evernia prunastri* gefunden, mir gelang es sie auch in der *Cladonia rangiferina* nachzuweisen. Die aus dieser Flechte dargestellte Säure hatte sämtliche Reaktionen, die wir an der Evernsäure wahrgenommen haben, was mir umsomehr auffiel, als die einzelnen Autoren in der *Cladonia rangiferina* Usninsäure oder β -Usninsäure gefunden hatten und von Evernsäure nichts erwähnen. Die β -Usninsäure erhielt, da sie von der Usninsäure doch in mehreren Punkten, besonders auch im Aussehen — sie war farblos — abwich, von Stenhouse den Namen Cladoninsäure. Ich will nun die Frage mehr anregen als entscheiden: waren die untersuchten Säuren nicht etwa Gemenge aus Usnin- und Evernsäure?

Noch unsicherer als die Angaben über Cladoninsäure lauten jene über Carbonusninsäure. Sie soll nach O. Hesse in *Usnea*-Arten vorkommen, die auf *Callisaya*-Rinde gewachsen war. Abgesehen davon, dass die Analyse dieser Carbonusninsäure einen höheren Gehalt an Kohlenstoff erwies, giebt Heeren als Hauptunterschied, den Eigenschaften der Usninsäure gegenüber, die Verschiedenheit des Schmelzpunktes an. Erstere Säure schmilzt bei $195,4^{\circ}$ C., letztere bei $200\text{--}203^{\circ}$ C. Andere Autoren, z. B. Paterno, glauben an die Identität beider Säuren. Dem Botaniker ist übrigens mit der Unterscheidung wenig geholfen, deshalb übergehe ich diese doch sehr fragliche Substanz.

Es bliebe mir nun noch übrig eine Anzahl seltener vorkommender, weniger genau untersuchter Flechtensäuren, wie Vulpinsäure, Cetrarsäure, Patellarsäure in gleicher Art in Beziehung auf Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen zu besprechen. Obwohl ich auch in dieser Richtung einige Studien gemacht, muss ich doch das Eingehen darauf für eine Fortsetzung dieser Arbeit vorbehalten, da mich derzeit andere Studien in Anspruch nehmen. Ich will nur noch einiges über eine in den Flechten vorkommende Säure anführen, die trotzdem keine eigentliche Flechtensäure ist, ich meine

6. Die Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$

Es ist dies, wie ihre Eigenschaften deutlich zeigen, eine zu den Fettsäuren gehörige Säure. Man gewinnt sie aus der *Rocella fuciformis* oder *tinctoria*, indem man die Flechte zuerst einige Male mit Kalkmilch ansieht. Die vorhandene Erythrinsäure wird dadurch als leicht lösliches Kalksalz eliminirt, die Rocellsäure gibt dagegen, wie die Fettsäuren mit höheren Moleculargewicht überhaupt, eine schwer lösliche Kalkverbindung, die in der Flechte zurückbleibt. Behandelt man diese dann mit verdünnter Salzsäure, so wird die Rocellsäure wieder frei gemacht und kann — nach genügendem Auswaschen — durch verdünnte Kalilauge als lösliche Kaliseife ausgezogen werden. Wird das Filtrat mit Salzsäure übersättigt, so fällt Rocellsäure, daneben aber auch viel Plasmaschleim und huminartige Substanz. Der Niederschlag wird getrocknet und mit Aether extrahirt, der beim Verdunsten ziemlich reine Rocellsäure hinterlässt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether erhält man sie in Form kleiner weisser Täfelchen, aus Alkohol mehr als feine Nadeln. Es ist eine Dicarbonsäure mit 2 Carboxyl und gehört zu einer homologen Reihe nach der Generalformel $C_n H_{2n-2} O_4$, zu der auch Adipinsäure und Korksäure gerechnet werden.

Sie schmilzt bei 132° C. und erstarrt dann zu einem durchsichtigen Harz, ohne sich dabei wesentlich zu verändern. Auf Platinblech erhitzt, stösst sie Fettgeruch aus, und verbrennt mit leuchtender Flamme. Ihr Charakter als Fettsäure tritt besonders bei ihrer Lösung in Kali hervor, die alle Eigenschaften einer wahren Seife zeigt, d. h. in verdünnter Lösung beim Schütteln bleibenden Schaum bildet, durch Zusatz von überschüssigem Kali und Kochsalz ausgeschieden wird, aus Chlorealciumlösung unlöslichen roccellsauren Kalk fällt u. s. w.

Die Rocellsäure bildet kein Orcin oder Methylorcin, mit Ammoniak und Sauerstoff oder mit Eisenchlorid, Chlorkalk u. s. w. keinen Farbstoff, kurz sie ist durchaus von den eigentlichen Flechtensäuren verschieden. Sie färbt sich wie fast alle Fettsäuren durch Alkannatinctur roth, und konnte hierdurch ihr Vorkommen als wesentlicher Bestandtheil in den Gonidien nachgewiesen werden. Wenn man die Rocellsäure denselben durch Aether, Petroleum, Sodalösung, phosphorsaures Natron etc. entzieht, bleibt die Rothfärbung aus. Ein in den Gonidien vorkommender Körper ist kein Ausscheidungsprodukt, wie dies für die eigentlichen Flechtensäuren im nachfolgenden botanischen Theile nachgewiesen wird; man ist daher gezwungen, die Rocellsäure von diesen zu trennen.

Botanischer Theil.

Noch mehr als durch die chemischen Beziehungen treten die Flechtensäuren durch die Gleichartigkeit des Vorkommens und die gleiche physiologische Rolle, die sie in den Flechten spielen, zu einer Gruppe zusammen.

Die Literatur über das Vorkommen der Flechtensäuren in der Pflanze ist wenig umfangreich. Es treten darin eigentlich nur zwei Ansichten einander gegenüber. Schwendener¹⁾ giebt für alle Laub- und Strauchflechten an, die Säuren kämen allein in der Gestalt von Körnchen vor, die sich, wie er ausdrücklich hervorhebt, niemals im Lumen der Zellen, sondern immer an der Aussenfläche der Membranen abgelagert fänden. Sei das Gewebe interstitienlos, so lägen die Körnchen zwischen den sich berührenden Zellenwandungen. Dem steht die Ansicht El. Borscow's²⁾ gegenüber, der ein solches Vorkommen nur für einige, nicht für alle Flechten gelten lassen will. Er untersuchte in dieser Beziehung unsere gewöhnliche Wandflechte (*Physcia parietina*) und fand, dass angeblich die Körnchen der Chrysophansäure durchwegs Inhaltseinschlüsse der Hyphenzellen, keineswegs Ablagerungen oder Incrustationen der Aussenseite der Hyphen bildeten. Es heisst wörtlich: „Bei *Physcia parietina* sind sämmtliche Körnchen nichts anderes, als kleine von Chrysophansäure pigmentirte Klümpchen von dichtem Protoplasma, also Bildungen, welche den Farbstoffkörpern ganz analog sind.“

Ich habe diese Frage sowohl bei der *Physcia* als auch bei zahlreichen anderen Flechten untersucht und muss mich durchaus der Ansicht von Schwendener anschliessen. Borscow's Irrthum ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass er die *Physcia* nicht in frischem, unveränderten Zustande untersuchte, sondern erst nach der Behandlung mit verdünntem Kali oder Ammoniak. Er rechtfertigt diese Untersuchungsmethode mit der Behauptung, Chrysophansäure löse sich erst bei allzu langer Behandlung, indem das Plasmagerüste der Körnchen zerstört werde. Gerade diese Praemisse ist unrichtig. Ich brachte unter dem Mikroskop sowohl Krystalle der reinen Säure, als auch frische dünne Schnitte der Flechte mit höchst verdünntem Kali zusammen und beobachtete in beiden Fällen die fast momentane Lösung. Bei Borscow's Versuchen, der die Flechte nach der Behandlung mit Kali nur auf Fliesspapier abgetrocknet hatte, musste das lösliche Kali oder Ammonsalz der Chrysophansäure durch Diffu-

1) In Naegeli's Beiträgen zur wissenschaftlichen Botanik. Heft III. p. 142.

2) Bot. Ztg. 1874. p. 22 ff.

sion in die Hyphen eindringen und die Plasmakörner durch Flächenanziehung tingiren.

Wenn man sich nicht mit der Beobachtung eines unveränderten Schnittes begnügen will, (obwohl auch hier die gelben Körnchen mit genügender Deutlichkeit ausserhalb der Membran liegend gesehen werden können), so liefert die Behandlung mit Kalkwasser den schlagenden Beweis, dass Borscow's Behauptung unrichtig ist. Der Inhalt der Hyphenzellen, sowie die Membran bleiben farblos, die Körnchen dagegen färben sich roth, ohne sich zu lösen. Auch bei anderen Flechten ist diese Ablagerung der Körnchen an der Aussenseite evident. Bei *Roccella tinctoria* z. B. ermöglicht es die Beschaffenheit der Rinde, welche aus parallelen, nicht verwachsenen Fäden besteht, die Körnchen von Erythrinsäure durch Reiben unter dem Deckglase von den Hyphen zu trennen.

Als Beweis gegen pigmentirte Plasmaklumpchen kann auch die Thatsache angesehen werden, dass sämtliche Körnchen krystallinisch sind. Ein Mittel, undeutliche Krystalle von ähnlich aussehenden amorphen Niederschlägen zu unterscheiden, bietet bekanntlich das Polarisationsmikroskop, unter welchem krystallinische Körper bei gekreuzten Nicols aufleuchten, während die amorphen dunkel bleiben. Nun leuchten aber die Flechtensäurekörnchen sehr deutlich bei einem Flechtenschnitt, während die übrigen Theile dunkel bleiben. Um sich vor Täuschungen durch etwa vorhandene Krystalle von oxalsaurem Kalk zu schützen, genügt es, den Schnitt vorher mit verdünnter Salzsäure zu behandeln, in der die Flechtensäuren sich nicht verändern. Das Polarisationsmikroskop weist dann am sichersten den Weg, um die Flechtensäurekörnchen an einem Schnitte aufzufinden.

Zum Abschluss dieser Argumentation will ich noch erwähnen, dass bei Behandlung der Schnitte mit Lösungsmitteln, die wie Alkohol, Benzol, (bei Erythrinsäure auch Glycerin) wohl auf die Flechtensäuren, nicht aber auf Plasma oder Cellulose lösend wirken, wohl die Säurekörnchen verschwanden, niemals aber ein ungelöster Kern oder sonstige Reste beobachtet werden konnte.

Was nun den Theil des Flechtenthallus anbelangt, an welchem die Flechtensäure abgelagert wird, so finden wir sie niemals an den Gonidien, sondern stets an den Hyphenzellen, doch sind diese nicht immer gleichmässig mit den Körnchen bedeckt. In der Mehrzahl der Fälle ist es ausschliesslich die Rinde, wo wir sie aufzusuchen haben. Bei Flechten mit differenter Ober- und Unterseite, ist erstere immer die an Säure reichere. Wenn auch sehr vereinzelt Körnchen im Innern vorkommen können, so ist doch die Rinde als eigentlicher

Ablagerungsplatz zu betrachten. Weit seltener ist der Fall, dass die Säure gleichmässig in der Flechte vertheilt erscheint. Wenn dies z. B. bei *Ochrolechia tartarea* sich zeigt, so erscheint dies naturgemäss, da bei dieser Krustenflechte keine eigentliche Rinde zur Ausbildung gelangt.

Weiter finden wir die Säure regelmässig in bedeutender Menge an fortwachsenden Spitzen und Rändern, ebenso an den Stellen, wo Soredien aufbrechen und schliesslich an den Soredien selbst. Am fortwachsenden Rande und den Spitzen fehlen die Säurekörnchen nie. Anders verhält es sich an älteren Theilen, wo die Säure manchmal fehlt, eventuell weil sie abgeworfen wurde.

Betrachten wir z. B. die Wandflechte, so muss es uns auffallen, dass die Oberfläche des Thallus nicht überall gleichmässig gelb gefärbt ist. Gelb ist immer der Rand und jene Stellen, wo ein junges Apothecium in der Bildung begriffen ist. Aeltere vom Rande entferntere Theile, das Excipulum der älteren Apothecien sind in trockenem Zustande grau, beim Befenchten lassen sie das Grün der Gonidien durchschimmern. Die Annahme, die früher vorhandene Säure sei aus der Flechte entfernt worden, bestätigt sich, wenn wir einen Radialschnitt der Rinde ins Auge fassen. Sie erscheint am Rande vollkommen glatt und zahlreiche Körnchen der Säure sind auf der Membran der Hyphenzellen abgelagert. Weiter nach innen zu beginnen die äussersten Rindentheile sich abzulösen. Sie bleiben wohl noch eine Zeitlang mit dem Thallus in Verbindung, werden aber schliesslich gänzlich entfernt, wahrscheinlich indem sie durch den Regen weggespült werden. Es ist eine ähnliche Ablösung der äussersten Theile, wie wir sie z. B. an der Wurzelhaube finden. An der Unterseite des Thallus werden die äusseren Theile mit der Rinde, wohl durch die Reibung am Substrate, schon sehr zeitig entfernt, woher die irrige Behauptung stammt, dass an der Unterseite gar keine Säure abgelagert sei. Dem entgegen konnte ich bei einer *Physcia*, die auf faulem Holze wuchs, wo die Reibung daher wenig wirken konnte, auch auf der Unterseite die Anwesenheit der Chrysophansäure constatiren.

Wenn die vollständige Abwerfung der äussersten Rindenzellen mit der Chrysophansäure manchmal unterbleibt, so ist dies eine wenig in Betracht kommende Zufälligkeit.

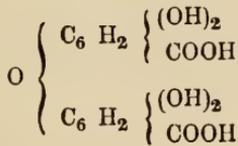
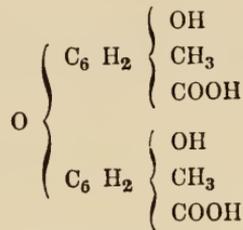
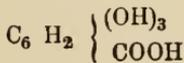
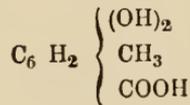
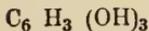
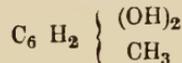
Bei *Ochrolechia tartarea* starben die äussersten Rindentheile ab, bleiben aber als strukturlose hyaline Schicht mit der Flechte in Verbindung. Was dabei aus der Lecanorsäure geworden, blieb unauferklärt. Es wäre leicht möglich, dass sie in Orcin und Kohlensäure

zerfallen ist. Versuche einen eventuellen Rückstand von Orcin nachzuweisen, gaben ein negatives Resultat, was nicht zu verwundern ist, indem das leicht lösliche Orcin durch den Regen weggewaschen werden musste. Wenn Nylander behauptet, die von ihm angegebenen Reaktionen mit Chlorkalk und Kali liessen sich an jüngeren Theilen besser als an älteren constatiren, so hängt das wahrscheinlich auch mit diesem Abwerfen der Säure an älteren Theilen zusammen.

Es ist nach dem Angeführten ersichtlich, dass alle Flechtensäuren eine gewisse Gleichartigkeit in der Art und dem Orte des Vorkommens besitzen, und dieselbe physiologische Rolle im Stoffwechsel der Flechten spielen. Es sind eben Ausscheidungsprodukte beim Wachstum der Flechte. Schon das Auftreten in krystallinischer Form an der Aussenseite der Hyphen spricht dafür. Wären die Säuren noch für das Pflanzenleben nützlich und verwendbar, so würden sie nicht an den älteren Theilen abgeworfen werden, wie wir es z. B. bei *Physcia parietina* gesehen. Ausserdem ist es schwer denkbar, wie so schwerlösliche Körper von der Hyphenzelle wieder aufgenommen werden sollten, was doch jedenfalls zum weiteren Gebrauche nöthig wäre. Wenn dies bei Lecanor-, Erythrinsäure am Ende durch eine Umbildung in das lösliche Orcin möglich wäre, so lässt diese Erklärung uns doch bei Usninsäure oder Chrysophansäure im Stich, deren Derivate fast unlöslich im Wasser sind. Als Nebenprodukt des Stoffwechsels speciell beim Wachstum darf man die Flechtensäuren wohl hinstellen, da sie an keinem fortwachsenden Rande, in keiner Spitze fehlen. Wären sie bloß ein Ausscheidungsprodukt des Stoffwechsels, so müssten sie auch an allen nicht mehr wachsenden Theilen ausgeschieden werden, was der Erfahrung widerspricht.

Vergessen wir nicht, dass mit Ausnahme der Chrysophansäure, die ein Methylanthracenderivat, die Flechtensäuren zu der Benzolreihe in mehr oder weniger innigem Zusammenhange stehen. Wir wissen, dass solche Glieder der Benzolreihe auch bei der chemischen Zersetzung des Eiweisses und anderer Proteinstoffe, ebenso auch aus der inkrustirenden Substanz des Holzes dargestellt worden sind. Ferner zeigen die Flechtensäuren in der chemischen Zusammensetzung wesentliche Aehnlichkeit mit Bestandtheilen, die in der Rinde der Bäume vorkommen. Um dies zu erläutern, brauche ich nur auf die Formel der Gallusgerbsäure nach Schiff hinzuweisen. Die Gerbsäure ist nach ihm ein inneres Anhydrid der Gallussäure — eine Digallussäure — die Lecanorsäure ein inneres Anhydrid der Orsellinsäure

— eine Diorsellinsäure; Gallussäure und Orsellinsäure, Pyrogallol und Orcin leiten sich aus Gerbsäure und Orsellinsäure, in ganz gleicher Weise durch Wasseraufnahme resp. Kohlensäureabgabe ab. Beide Reihen unterscheiden sich nur dadurch, dass in der Gerbsäurereihe ein Molekül OH (Hydroxyl) an der Stelle steht, wo bei der Lecanorsäurereihe ein Molekül CH₃ (Methyl) sich vorfindet. Zum besseren Verständnisse stelle ich die Formeln nebeneinander:

Gerbsäure.**Lecanorsäure.****Gallussäure.****Orsellinsäure.****Pyrogallol.****Orcin.**

Selbst für die Flechtenfarbstoffe findet sich eine Parallele in den Phlobaphenen der Rinden.

Eine Frage wäre es noch, welchen Zweck die Flechtensäuren erfüllen. Wirken sie vielleicht antiseptisch und wäre so vielleicht die lange Lebensdauer der Flechten zu erklären? Wären sie vielleicht in dieser Beziehung den zahlreichen Derivaten der Benzolreihe anzuschliessen, die wie Phenol, Cressol, Salicylsäure, Benzoessäure eminent fäulnisswidrig wirken? Diese Vermuthung bestätigt sich nicht. Eine wässrige Abkochung von Lecanora wimmelte schon nach einigen Tagen (bei Sommertemperatur) von Bakterien.

Fernere Untersuchungen werden lehren, ob die Ausscheidung gewisser Flechtensäuren an bestimmte Algen gebunden ist oder ob man danach vielleicht verschiedene Pilzspecies aufstellen muss.

Graz, April 1880.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Beiträge zur Biologie der Pflanzen](#)

Jahr/Year: 1880

Band/Volume: [3_2](#)

Autor(en)/Author(s): Schwarz Frank

Artikel/Article: [Chemisch- botanische Studien über die in den Flechten vorkommenden Flechtensäuren 249-266](#)