MITTEILUNGEN DER POLLICHIA	III. Reihe 12. Band	126. Vereinsjahr 1965	Pollichia Museum Bad Dürkheim	Seite 287 bis 291

OTTO BACHMANN, Bad Dürkheim

Beitrag zur Kenntnis der Inhaltsstoffe von Parmelia acetabulum (Duby) Neck.

E. BACHMANN (1887) fand erstmals, daß beim Betupfen von *Parmelia acetabulum* mit KOH eine gelb gefärbte Lösung entsteht, aus der nach einiger Zeit rote Kristalle ausfallen. Diese Beobachtung dürfte ZOPF (1898) zu der chemischen Untersuchung dieser Art angeregt haben. Er glaubte bei seinen Untersuchungen Atranorin und Salazinsäure gefunden zu haben. HESSE (1901) schloß sich dieser Meinung an und analysierte die vermeintliche Salazinsäure. Seitdem wurde die Flechte unter den salazinsäurehaltigen eingereiht. ASAHINA (1934) konnte nachweisen, daß die aus KOH ausgefallenen Nadeln nicht der Salazinsäure entsprechen, sondern der α-Methyläthersalazinsäure oder der Norstictinsäure zuzuschreiben sind. ASAHINA (1935) untersuchte 14 g eines von LÖSCH in Baden gesammelten Exemplares und fand darin 0,5 % Norstictinsäure neben 0,1 % Atranorin. Durch Überführen in das norstictinsaure Kalium und in die Pentaacetylnorstictinsäure wurde die Norstictinsäure charakterisiert. KROG (1951) weist auf die Sonderstellung von *Parmelia acetabulum* hin und berichtet über den mikrochemischen Nachweis von Norstictinsäure. RAMAUT (1960) bildet in seiner Arbeit über die Inhaltsstoffe der *Hypotrachia* Vain. ein Chromatogramm von *Parmelia acetabulum* ab, welches Norstictinsäure enthält. HESS (1958) glaubt in *Parmelia acetabulum* aus verschiedenen Höhenlagen des Schwarzwaldes eine Säure gefunden zu haben, die nach ihrem papierchromatographischen Verhalten nicht mit der Norstictinsäure identisch ist. Es soll sich hierbei um α-Metyläthersalazinsäure handeln. Die Frage war somit noch nicht eindeutig entschieden, ob *Parmelia acetabulum* im Stande ist, α-Methyläthersalazinsäure zu synthetisieren. Bei eigenen dünnschichtchromatographischen Untersuchungen (BACHMANN, O. 1963) konnte bisher α-Methyläthersalazinsäure nicht aufgefunden werden. Ich habe deshalb meine Untersuchungen auf ein umfangreicheres Material ausgedehnt.

Von einigen Proben aus Pommern, Jugoslawien, Kreta und Korsika abgesehen, stammen die Flechten vorwiegend aus Süddeutschland (siehe Anhang).

Insgesamt wurden 71 Exemplare untersucht. Aus St. Georgen/Freiburg standen 200 g Material zur Verfügung, die nach der Vorschrift von ASAHINA (1935) präparativ aufgearbeitet wurden. Daraus wurde Norstictinsäure iso-

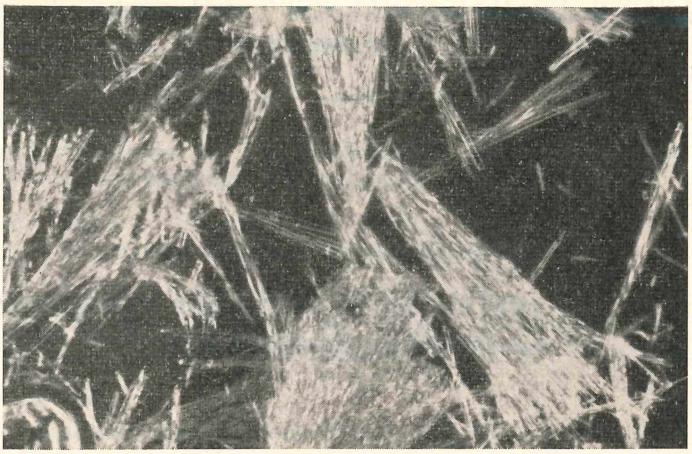


Abb. 1. — Norstictinsäure aus 80 % Aceton umkristallisiert

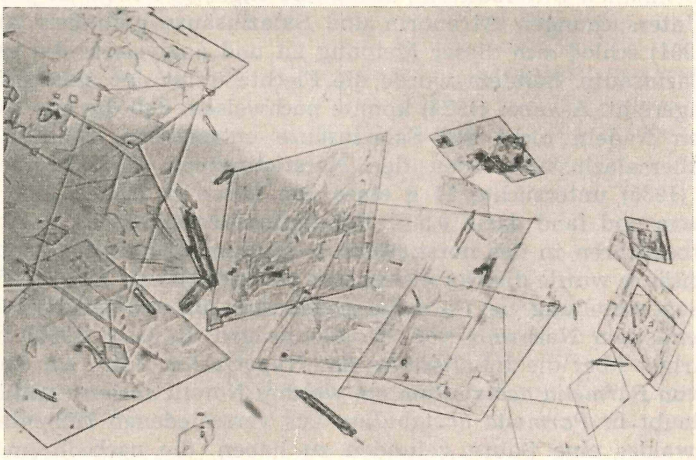


Abb. 2. — Dianil der Norstictinsäure

liert. Sie stimmt in ihren Eigenschaften vollkommen mit einer Norstictinsäure-Probe überein, die freundlicherweise von Herrn Dr. RAMAUT/Liège überlassen wurde.

Die Norstictinsäure kristallisiert aus 80%igem wäßrigem Aceton in strahlenförmig angeordneten langen Prismen aus (Abb. 1). Bei 261 ° C verfärben sich die Kristalle und bei 284 ° C zersetzen sie sich unter Verkohlen. Die mit organischen Basen gebildeten Kondensationsprodukte eignen sich gut zur Charakterisierung, besonders das Dianil. 100 mg Norstictinsäure werden in 60 ml wäßrigen 80%igem Aceton in Lösung gebracht, mit 0,1 ml Anilin versetzt und heiß filtriert. Es scheiden sich 85 mg rhombischer Plättchen aus, die in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind (Abb. 2).

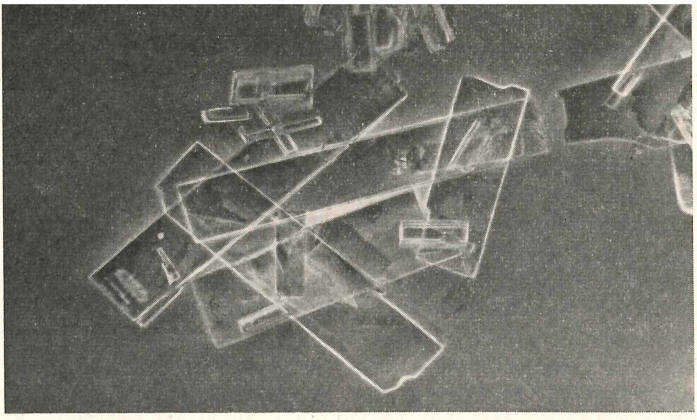


Abb. 3. — Pentacetat der Norstictinsäure

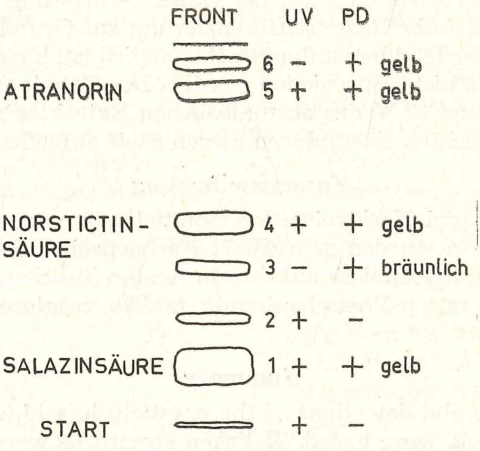


Abb. 4. — Cromatogramm der Inhaltsstoffe von Parmelia acetabulum (Duby) Neck.

Das Pentaacetat wird durch Umsetzen von 100 mg Norstictinsäure in 5 ml Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in 4 Stunden gebildet. Aus dem in Wasser eingegossenen Reaktionsprodukt scheidet sich das Pentaacetat in weißen Flocken aus, die aus 50%igem wäßrigem Aceton umkristallisiert, farblose Blättchen ergeben (Abb. 3). Schmelzpunkt 212 ° C. Zur chromatographischen Prüfung wurden die Flechten nach der Methode von Bachmann (1963) aufgearbeitet. Als Adsorptionsmittel wurde Kieselgel HF 254 von Merck und als Fließmittel eine Mischung von Benzol (90) : Dioxan (25) : Eisessig (4) verwendet. Auf Platten von Kieselgel HF 254 geben die meisten Flechtenstoffe eine Fluoreszenzlöschung, die vor dem Besprühen gut sichtbar ist. Die aufgetrennten

Verbindungen wurden auf ihr Kupplungsvermögen mit p-Phenylendiamin untersucht. Das Verhalten der Stoffe gegenüber p-Phenylendiamin ist in Abb. 4 dargestellt. Die untere Nachweisgrenze der Norstictinsäure liegt bei 0,1 Mikrogramm. Mit geringerer Empfindlichkeit kann die Norstictinsäure mit dem Zucker-Reagenz Anilin-Phthalsäure durch eine gelbe Färbung nachgewiesen werden. Das Anisaldehyd-Schwefelsäure-Reagenz ergibt mit Norstictinsäure eine bräunliche Färbung.

Bei allen untersuchten Flechten wurde Norstictinsäure und Substanz Nr. 2 aufgefunden. Atranorin und Substanz Nr. 6 kommt in 84,5 % der Proben vor, während Salazinsäure nur bei 21,1 % vertreten ist. Ob es sich bei Substanz Nr. 6 um eine Abtrennung des Chloratranorins handelt, konnte nicht entschieden werden. Substanz Nr. 2 wurde in verschiedenen *Parmelia*-Arten aus Afrika (Bachmann, O. 1963) aufgefunden. Sie färbt sich mit Anisaldehyd-Schwefelsäure rosa an. Eine Identifizierung von Substanz Nr. 3 mit α-Methyläthersalazinsäure war nicht möglich. Die Proben 143/860 m, 151/700 m, 161/800 m, 191/1068 m und 193/1100 m unterscheiden sich nicht durch andere Inhaltsstoffe von den übrigen Exemplaren. Eine Änderung im Stoffwechsel, wie sie Hess (1958) an *Parmelia acetabulum* von verschiedenen Höhenlagen des Schwarzwaldes gefunden hat, ließ sich nicht bestätigen. Die Variabilität von Atranorin, Substanz Nr. 6 und Salazinsäure kann nicht in Zusammenhang mit der Höhenverbreitung gebracht werden. Wie weit eine chemische Rassendifferenzierung auf Grund des Fehlens oder Vorhandenseins der letztgenannten Stoffe möglich ist, kann bei der geringen Anzahl der Proben nicht entschieden werden. Der Gehalt an Norstictinsäure, der zwischen 70 und 80 % des acetonlöslichen Extraktes ausmacht, erlaubt es in allen untersuchten Exemplaren diesen Stoff aufzufinden.

Zusammenfassung

Eigenschaften und Nachweise der Norstictinsäure aus *Parmelia acetabulum* (Duby) Neck. wurden geprüft. 71 Herbarproben der Flechte wurden dünnschichtchromatographisch auf ihre in Aceton löslichen Inhaltsstoffe untersucht und die mit p-Phenylendiamin positiv reagierenden Substanzen bestimmt.

Summary

The properties and detections of the norstictinic acid in *Parmelia acetabulum* (Duby) Neck. were tested. 71 lichen specimens were tested using the thin layer chromatographic method. The aceton dissolved substances were checked with p-Phenylendiamin. All tests were positive with respect to norstictinic acid.

Literatur

Asahina, Y., (1934) Acta phytochimica **8,** 47
— (1935) Ber. Dtsch. chem. Ges. **68,** 946
Bachmann, E., (1878) Flora **70,** 292
Bachmann, O., (1963) Österr. Bot. Z. **110,** 103
Hess, D., (1958) Planta **52,** 56
Hesse, O., (1901) Journ. f. prakt. Chemie **63,** 537
Krog, H., (1951) Nytt Magasin for Naturvidenskapene **88,** 57
Ramaut, J.-L., (1960) Rev. Bryol. et Lichenol. **29,** 307
Zopf, W., (1898) Ann. d. Chemie **300,** 322

Anhang

Herkunft der untersuchten Proben von *Parmelia acetabulum* (Duby) Neck.

62 Idar-Oberstein/Rheinland-Pfalz
104 Remigiusberg/Rheinland-Pfalz
105 Arzheim bei Landau/Rheinland-Pfalz
106 Steinbach am Donnersberg/Rheinland-Pfalz
107 Mölschbach bei Kaiserslautern/Rheinland-Pfalz
108 Seebach/Württemberg-Baden
109 Blankenburg/Sachsen-Anhalt
110 Trébíc/Jugoslawien
111 Oberdietendorf/Württemberg-Baden
112 St. Mergen/Württemberg-Baden
113 Homburg/Hessen
114 Oberursel/Hessen
115 Jungenheim/Hessen
116 Kahl/Bayern
117 Katzenbuckel/Hessen
118 Dinkelsbühl/Bayern
119 Neuenheim/Württemberg-Baden
120 Heiligenberg/Württemberg-Baden
121 ?
122 Frauendorf/Pommern
139 Springe/Niedersachsen
140 Altenkirchen/Nordrhein-Westfalen
141 Lohr/Hessen
142 Waldeck/Hessen
143 Pfronten/Bayern
144 Remigiusberg/Rheinland-Pfalz
145 Traunstein/Bayern
147 Mindelheim/Bayern
148 Bodenburg/Niedersachsen
149 Springe/Niedersachsen
150 Springe/Niedersachsen
151 Mindelheim/Bayern
152 Bostel/Niedersachsen
153 ?
154 ?
155 Alsfeld/Hessen
156 Alsfeld/Hessen
157 Brummelsburg/Hessen
158 Windenhausen/Hessen
159 Pickárec/Jugoslawien
160 Hamburg/Hamburg
161 Belchen/Württemberg-Baden
162 Kaiserstuhl bei Schelingen/Württemberg-Baden
163 Zeltingen/Rheinland-Pfalz
164 Lüneburg/Niedersachsen
170 Hornbach/Rheinland-Pfalz
171 Göttingen/Niedersachsen
173 Dielingen/Nordrhein-Westfalen
174 Eberau/Bayern
175 Lüneburg/Niedersachsen
176 Stolzenau/Niedersachsen
177 Erbach/Hessen
178 Göttingen/Niedersachsen
179 Fichtelgebirge/Thüringen
180 Göggingen/Bayern
181 Korsika
182 Böbingen/Bayern
183 Mte Gargano, Apulien/Italien
184 Landsberg/Bayern
185 Nördlingen/Bayern
186 Jever/Niedersachsen
187 Wiesbach bei Zweibrücken/Rheinland-Pfalz
188 Käshofen bei Zweibrücken/Rheinland-Pfalz
190 Freiburg/Württemberg-Baden
191 Lenk/Württemberg-Baden
192 Breisach/Württemberg-Baden
193 Kreta
194 Einbeck/Niedersachsen
195 Bayreuth/Bayern
196 ?
198 St. Georgen bei Freiburg/Württemberg-Baden

Anschrift des Verfassers: Otto Bachmann, stud. rer. nat., 6702 Bad Dürkheim, Seebacher Straße 19.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mitteilungen der POLLICHIA

Jahr/Year: 1965

Band/Volume: 12

Autor(en)/Author(s): Bachmann Otto

Artikel/Article: Beitrag zur Kenntnis der Inhaltsstoffe von Parmelia acetabulum (Duby) Neck 287-291