ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

XLVIII. Bandes erstes Heft.

Untersuchung einiger Flechtenarten: von *F. Rochleder* und *W. Heldt*.

Die in verschiedenen Flechtenarten enthaltenen stickstofffreien Substanzen, deren Eigenschaft, durch den Einfluss von Ammoniak und Luft in gefärbte stickstoffhaltige Verbindungen überzugehen, die technische Anwendung der ersteren bedingt, haben bereits vor längerer Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. —

Die Untersuchungen von Heeren und Robiquet, Dumas und Kane haben uns mit einer Reihe von Verbindungen bekannt gemacht, deren Zusammenhang unter einander aufzufinden, den scharfsinnigen Untersuchungen von Schunck*) vorbehalten war.

Bei dem gegenwärtigen Standpunkte der Kenntnisse von diesen Stoffen, war es wünschenswerth, eine möglichst große Anzahl von Flechtenarten zu untersuchen, um einerseits zu sehen, welche von den bis jetzt gekannten Körpern darin vorkommen, und andererseits die Beziehungen zu ermitteln, welche zwischen diesen und andern bestehen, welche sich bei der Untersuchung als neu herausstellen sollten. Es schien ferner nicht ohne Interesse, die Substanz kennen zu lernen, die bei den Flechten die Stelle des Holzes vertritt, so wie die mineralischen Bestandtheile, die in den Flechten und den Rinden der Bäume enthalten sind, auf denen die ersteren wachsen.

*) Diese Ann. Bd. XLII. S. 155.

2 Rochleder u. Heldt, Untersuchung einiger Flechtenarten.

Eine Untersuchung dieser Art, auf eine bedeutende Anzahl von Flechten ausgedehnt, würde die Thätigkeit eines Einzelnen auf lange Zeit in Anspruch genommen haben; nur dadurch, daß sie von Mehreren zugleich in Angriff genommen wurde, war es möglich, sie in verhältnißmäßig kurzer Zeit zu vollenden. Während wir im Laboratorium des Herrn Prof. Liebig die im Folgenden beschriebene Reihe von Versuchen angestellt haben, hat Herr Knop in dem Laboratorium zu Göttingen eine Untersuchung unternommen, deren Resultate sich an die unserigen anschließen und den Gegenstand einer in diesen Annalen folgenden Abhandlung ausmachen werden, als deren Vorläufer wir die unsere betrachten.

Die Flechten, welche zu der folgenden Untersuchung dienten, waren in den Wäldern der Umgegend von Gießen gesammelt, wo sie in großer Menge die Stämme der Eichen, Birken, Fichten und Föhren überziehen. Ihre botanische Bestimmung verdanken wir der Güte der Herren Doeping und Nöllner.

Die von uns untersuchten Flechtenarten sind folgende:

I. *Evernia prunastri*.

Syn. Lichen prunastri. L. Parmelia prunastri. Ach. Lobaria prunastri. Hoffm.

Diese Flechte mit Aether oder heißem Alkohol behandelt, giebt an diese eine nicht unbedeutende Menge einer Substanz ab, die nach dem Verdampfen der Lösungsmittel als eine schwach grünlich gefärbte, pulverförmige, geruch- und geschmacklose Masse zurückbleibt, welche man beim Erkalten einer gesättigten Lösung in siedendem Alkohol in deutlichen, nadelförmigen Krystallen erhält. Die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Substanz in einem Gemische von Ammoniak und wasserhaltigem Weingeist löset, gab uns Veranlassung, dieses Mittel zum Ausziehen der Flechte anzuwenden. Der Gebrauch dieses Lösungsmittels ist nicht nur in pecuniärer Hinsicht, sondern auch wegen der

bedeutenden Zeitersparnißs dem des Aethers vorzuziehen. Die Flechten mit dieser Flüssigkeit übergossen, und einige Minuten damit in Berührung gelassen, werden so vollkommen erschöpft, daß eine Wiederholung dieser Operation wegen der geringen Ausbeute nicht der Mühe lohnt.

Wir haben uns mit vielem Vortheil dieser Methode im Verlaufe unserer Untersuchung zur Erschöpfung der verschiedenen Flechtenarten bedient, und sind überzeugt, daß sie der Anwendung aller übrigen Lösungsmittel bei der Darstellung der Flechtenkörper vorzuziehen ist.

Um den in der *Evernia prunastri* enthaltenen, krystallisirbaren Körper zu gewinnen, wurde diese in einem verschließbaren Gefäße mit weiter Oeffnung mit dem oben erwähnten Gemenge von Aetzammoniak und Weingeist übergossen, die nach einigen Minuten von der Flechte getrennte Flüssigkeit durch ein leinenes Tuch geseiht, mit einem Drittheil ihres Volums Wasser vermischt, und das Alkali mit Essigsäure neutralisirt. Durch diese Säure wird die Substanz aus ihrer Verbindung mit Ammoniak abgeschieden, und bei ihrer Unlöslichkeit in Weingeist, der eine so bedeutende Menge Wasser enthält, in grauen Flocken gefällt. Dieser Niederschlag wird so lange durch Decantiren mit Wasser gewaschen, bis das essigsaure Ammoniak entfernt ist, bei 100° getrocknet und in einer geringen Menge siedenden wasserfreien Alkohols gelöst, woraus sich beim Erkalten die Substanz in krystallinischer Form abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Waschen der Krystalle mit wasserhaltigem Weingeist erhält man sie vollkommen rein.

Einige Male enthielten die Flechten aufser dem oben erwähnten Körper einen zweiten, der sich durch seine Unlöslichkeit in Aether von dem früheren unterscheidet. Wenn man sich durch Behandlung einer kleinen Probe des durch Essigsäure aus der alkoholischen Ammoniaklösung erhaltenen Niederschlags mit Aether von der Gegenwart dieser Substanz überzeugt hat,

4 *Rochleder u. Heldt, Untersuchung einiger Flechtensorten.*

mufs man den Niederschlag in Aether lösen, und diesen von der filtrirten Lösung abdestilliren. Die Menge dieser Substanz war stets sehr gering.

Die auf diese Art gereinigte Substanz stellt ein weisses, lockeres Gewebe von kleinen, seidenglänzenden Krystallnadeln dar, geruch- und geschmacklos, leicht löslich in Aether und warmem Alkohol, ebenso in wässrigen und noch mehr in alkoholischen Lösungen der Alkalien.

Mit Ammoniak eine Zeit von mehreren Stunden der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft ausgesetzt, nimmt die Flüssigkeit eine prachtvoll rothe Farbe an.

0,3996 der bei der 100° getrockneten Substanz gaben 0,8752 Kohlensäure und 0,1726 Wasser, was auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung entspricht:

			berechnet	gefunden
18 Atome Kohlenstoff	1365,400	—	60,28	— 60,22
16 " Wasserstoff	99,836	—	4,40	— 4,79
8 " Sauerstoff	800,000	—	35,32	— 34,99
	2265,236		100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung ist dieselbe, welche Schunck für das Lecanorin gefunden hat.

Um die Identität des in der *Evernia prunastri* aufgefundenen Stoffes mit dem Lecanorin nachzuweisen, wurde eine Quantität des ersteren der trocknen Destillation unterworfen. Unter Zurücklassung einer geringen Menge Kohle, ging eine öltartige Flüssigkeit über, welche nach einigen Tagen zu einer Masse von Krystallen erstarrte, die durch Auflösen in Wasser und Filtriren der Lösung durch ein benetztes Filter von einer geringen Menge eines brenzlichen Oeles von brennendem Geschmack befreit wurde. Die zur Syrupconsistenz verdampfte Lösung erstarrte nach einiger Zeit zu einem Netzwerk von regelmäßigen vierseitigen Prismen, die leicht löslich in Wasser und Alkohol und von süßem Geschmack waren, und deren

Lösung in Ammoniak eine prachtvoll violettrothe Farbe annahm. Aus diesem Verhalten ergibt sich, daß dieser bei der trocknen Destillation gebildete Körper Orcin war.

Mit Alkohol und Salzsäure, oder mit Weingeist und Schwefelsäure behandelt, entsteht aus der in der *Evernia prunastri* enthaltenen Substanz, wie beim Lecanorin, ein in glänzenden Blättern krystallisirter Körper, auf welches Verhalten wir später zurückkommen.

Beim Kochen mit Barytwasser entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

Diese Versuche beweisen die Identität des Lecanorin's mit der von uns in der *Evernia prunastri* aufgefundenen Substanz.

Da uns eine Quantität von Lecanorin zu Gebote stand, stellten wir über das Verhalten desselben zu anderen Körpern die im Folgenden beschriebenen Versuche an:

Wird eine Lösung von Lecanorin in Alkohol siedend mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung versetzt, so erhält man einen Niederschlag, der in seinen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit den Verbindungen der fetten Säuren mit Bleioxyd besitzt. In Alkohol ist dieser Niederschlag etwas löslich, weshalb man beim Auswaschen desselben mit Weingeist eine geringe Menge verliert, die man durch Verdampfen des Alkohols wieder gewinnt.

0,6072 von dem bei 100° getrockneten Bleisalze gaben 0,8328 Kohlensäure und 0,1492 Wasser. Diefs giebt auf 100 Theile berechnet:

		berechnet	gefunden
18 Atome Kohlenstoff	=	1365,400	— 37,31 — 37,71
16 „ Wasserstoff	=	99,836	— 2,72 — 2,73
8 „ Sauerstoff	=	800,000	— 21,87
1 „ Bleioxyd	=	1394,500	— 38,10
		<hr/>	<hr/>
		3659,736	— 100,00.

Eine Lösung von Lecanorin in Ammoniak giebt mit Chlorcalcium einen gallertartigen Niederschlag, der sich in Alkohol

6 Reckleder u. Heldt, Untersuchung einiger Flechtenarten.

und Wasser in geringer Menge löst; bei Zusatz einer Säure lassen diese Lösungen das Lecanorin in weissen Flocken fallen.

Wird Lecanorin längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, so erhält man unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe eine syrupdicke saure Flüssigkeit, welche eine bedeutende Menge deutlicher Krystalle von Oxalsäure liefert.

Wir haben oben eine Veränderung erwähnt, welche das Lecanorin beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure erleidet, die nach den Versuchen von Schunck*) darin besteht, dafs es in Pseudoerythrin (Erythrin Kane's) verwandelt wird. Wir freuen uns, diese interessante Beobachtung bestätigen zu können. Leitet man durch eine kochend gesättigte Lösung von Lecanorin in wasserfreiem Alkohol so lange einen Strom trocknen Salzsäuregases, als dieses noch absorbirt wird und erwärmt die Flüssigkeit in einem Wasserbade, bis der grösste Theil der freien Salzsäure verjagt ist, so wird durch Zusatz von Wasser eine schwarzgrüne, harzähnliche Substanz gefällt, welche ausser einer kleinen Menge dunklen Harzes ganz aus Pseudoerythrin besteht. Um dieses im reinen Zustand darzustellen, wird diese Masse so lange mit kochendem Wasser behandelt, als dieses noch etwas daraus aufnimmt. Beim Erkalten setzt die filtrirte, schwach gelblich gefärbte Lösung, das in kaltem Wasser fast unlösliche Pseudoerythrin in glänzenden, irisirenden Krystallblättern ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in vollkommen reinem Zustande erhalten werden.

0,4348 von der bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd und chloresurem Kali verbrannt 0,9749 Kohlensäure und 0,2499 Wasser. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden
22 Atome Kohlenstoff	=	1668,80	— 61,10 — 61,65
26 „ Wasserstoff	=	162,23	— 5,94 — 6,38
9 „ Sauerstoff	=	900,00	— 32,96 — 31,97
		2731,03	100,00 100,00.

*) Diese Ann. Bd. XLV. S. 250.

Diese Zahlen stimmen genau mit den Resultaten der Analysen, welche von Liebig, Kane und Schunck mit dem Pseudoerythrin von Heeren angestellt worden sind. Das Pseudoerythrin enthält demnach die Elemente von einem Atom Lecanorin mehr einem Atom Aethyloxyd.

Es dürfte hiernach nicht unpassend seyn, den Namen Lecanorin in Lecanorsäure zu verwandeln, das Lecanorinbleioxyd würde dann lecanorsaures Bleioxyd, das Pseudoerythrin, lecanorsaures Aethyloxyd seyn. Um die Existenz des Aethyloxydes in dem Pseudoerythrin nachzuweisen, wurde dieses in Barytwasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt. Beim Erhitzen dieser Flüssigkeit in einer Retorte entstand ein bedeutender Niederschlag von kohlensaurem Baryt, herrührend von der Zersetzung der Lecanorsäure und zugleich destillierte Alkohol über, erkennbar an seinem Geruch und der blauen Flamme womit er verbrannte. Die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung nahm mit Ammoniak der Luft ausgesetzt die bekannte rothe Färbung an, die den Orzeinlösungen zukommt. Demnach verhält sich das Pseudoerythrin analog den übrigen Verbindungen von Aethyloxyd mit Säuren. Die Präexistenz von Lecanorin im Pseudoerythrin und sein Verhalten gegen kochendes Wasser erklären das von Kane beobachtete Verschwinden des Pseudoerythrins beim fortgesetzten Kochen seiner wässerigen Lösung.

Um die Substanz kennen zu lernen, welche in der Flechte die Stelle des Holzes vertritt, haben wir diese der Einwirkung verschiedener Lösungsmittel unterworfen, um die verschiedenen löslichen Stoffe zu entfernen, und die ohne Zersetzung in allen Flüssigkeiten unlösliche Pflanzenfaser in möglichst reinem Zustande zu erhalten.

8 *Rochleder u. Heldt, Untersuchung einiger Flechtenarten.*

Nachdem die Flechte durch Behandlung mit einem Gemische von Ammoniak und Weingeist von Lecanorsäure befreit war, wurde sie so lange mit Alkohol und Aether ausgekocht, als diese noch Fett und grünen Farbstoff daraus aufnahmen, hierauf mit einer kalten alkoholischen Kalilösung erschöpft und dann mit verdünnter wässeriger Kalilösung gekocht. Wenn die letzten Spuren von Kali durch Waschen mit Wasser entfernt sind, kocht man die Flechten mit sehr verdünnter Salzsäure und zuletzt mit Wasser aus, wobei die Substanz bedeutend aufquillt. Um diese nach dem Trocknen in leicht zerreiblichem Zustande zu erhalten, übergießt man sie mit absolutem Alkohol und kocht sie mit einer neuen Menge desselben. Hierbei vermindert sich ihr Volumen bedeutend, und bei 100° getrocknet und zerrieben stellt sie ein weißes, schwach grauliches Pulver dar, was weder Geruch noch Geschmack besitzt.

0,4648 von diesem hinterließen beim Verbrennen 0,0103 einer weißen, unschmelzbaren Asche, entsprechend 2,216 pCl.

0,5499 von derselben Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5999 Kohlensäure und 0,3211 Wasser.

Dies beträgt in 100 Theilen mit Berücksichtigung des Aschengehaltes :

Kohlenstoff	=	46,01
Wasserstoff	=	6,63
Sauerstoff	=	47,36
<hr/>		
100,00.		

Die Schwierigkeit, diese Substanz vollkommen zu verbrennen, hat uns veranlaßt, das vordere Drittheil der Röhre mit grobkörnigem Kupferoxyd zu erfüllen, um die Oxydation brenzlicher Producte, die sich jedesmal auch bei Anwendung des chromsauren Bleioxydes bilden, vollkommen zu bewerkstelligen.

II. *Lichen rangiferinus.*

Syn. Patellaria rangiferina. W. Cladonia rangiferina. Ach.

Lichen rangiferinus giebt an ein Gemenge von Ammoniak

und Weingeist eine Substanz ab, die beim Sättigen des Ammoniaks durch Essigsäure sich aus der Flüssigkeit nach kurzer Zeit in Krystallen absetzt. Durch wiederholtes Lösen in siedendem Alkohol, aus dem beim Erkalten sich der größte Theil abscheidet, erhält man diesen Körper rein. Man kann ihn auch durch Ausziehen der Flechte mit Aether und Abdestilliren des größten Theils von letzterem erhalten, aber so dargestellt, ist er mit einer gelbgefärbten Substanz verunreinigt, die nur schwierig vollkommen entfernt werden kann. Auf die oben angeführte Art gereinigt, bildet dieser Körper ein Netzwerk von feinen verfilzten Nadeln, die silberglänzend, schwach gelblich und geschmacklos sind, und einer bedeutenden Menge Alkohols und Aethers von gewöhnlicher Temperatur zu ihrer Auflösung bedürfen.

I. 0,3777 von dieser bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,880 Kohlensäure und 0,1731 Wasser. Zu Ende der Verbrennung wurde ein Strom von Sauerstoffgas in Anwendung gebracht.

II. 0,470 gaben 1,0899 Kohlensäure und 0,2058 Wasser.

Dieß entspricht folgender Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
38 At. Kohlenstoff =	2882,400 — 64,01 —	64,12 —	63,76
34 „ Wasserstoff =	212,150 — 4,72 —	3,09 —	4,88
14 „ Sauerstoff =	1400,000 — 31,27 —	30,79 —	31,36
	4494,550 — 100,00 —	100,00 —	100,00.

Vergleicht man die Formel des Lecanorins mit der hier aufgestellten, so ergibt sich zwischen beiden folgende Beziehung:

10 *Rochleder u. Heldt, Untersuchung einiger Flechtenarten.*

Da der überschüssige Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Atomverhältnisse stehen, wie im Orcin, so schien es nicht unwahrscheinlich, daß durch Behandlung mit Alkalien oder durch trockne Destillation, ähnlich wie beim Lecanorin, Orcin gebildet würde.

Die zu diesem Behufe angestellten Versuche entsprachen jedoch dieser Voraussetzung keineswegs. Unter den Producten der trocknen Destillation liefs sich kein Orcin nachweisen. Beim Kochen der Substanz mit Kalilösung färbte sich diese nach und nach roth, bei Zusatz von Essigsäure wurden gelbliche Flocken eines harzartigen Körpers abgeschieden. Bei länger fortgesetztem Kochen geht die rothe Farbe der Flüssigkeit in Braun über, und Säuren fällen jetzt eine Menge brauner Flocken einer harzartigen, spröden Masse, die leicht löslich in Alkohol ist und mit Bleioxyd eine braune, schwerlösliche Verbindung bildet.

Die Auflösung dieser Flechtensubstanz in siedendem Alkohol giebt, mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, erst nach Zusatz von Wasser einen flockigen, gelblichen Niederschlag, in welchem zwei Atome Substanz mit fünf Atomen Bleioxyd verbunden sind. Da Herr Knop mit einer näheren Untersuchung dieser Substanz, die er in der *Usnea florida* entdeckt hat, beschäftigt ist, enthielten wir uns der genaueren Untersuchung der Zersetzungsproducte derselben.

Das Skelett des *Lichen rangiferinus* wurde ganz auf dieselbe Weise dargestellt, wie das vorhergehende, dem es in allen seinen Eigenschaften gleicht.

0,7052 von der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen beim Einäschern 0,0113 eines unschmelzbaren Rückstandes, d. i.: 1,602 pCt.

0,5160 von demselben Körper gaben auf dieselbe Art wie das Skelett der *Evernia prunastri* verbrannt 0,8545 Kohlen-säure und 0,3085 Wasser.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet bei Abzug der Asche:

Kohlenstoff	=	46,28
Wasserstoff	=	6,75
Sauerstoff	=	46,97
		<hr/> 100,00.

III. *Usnea barbata*.

Syn. Lichen barbatus L. Usnea barbata. Fries. Parmelia barbata. Spr.

Durch Ausziehen dieser Flechte mit Alkohol und Ammoniak und Zusatz von Essigsäure zur entstandenen Lösung, erhält man eine Substanz, die in ihren Eigenschaften der aus Lichen rangiferinus dargestellten vollkommen gleich ist. Die Ermittlung der Zusammensetzung beseitigt jeden Zweifel über die Identität dieser beiden Körper.

0,3238 der auf oben angegebene Art gereinigten, bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd und chlorsau-
rem Kali verbrannt 0,7538 Kohlensäure und 0,1409 Wasser,
d. i. in 100 Theilen:

Kohlenstoff	=	64,01
Wasserstoff	=	4,83
Sauerstoff	=	31,16
		<hr/> 100,00.

Um das Skelett dieser Flechte in reinem Zustande zu erhalten, wurde diese durch Abstreifen ihrer äußern Hülle beraubt, und die dadurch gewonnenen weißen Fäden demselben Reinigungsprocesse unterworfen, wie die beiden vorhergehenden Flechtenskelette. Beim Einäschern hinterblieb keine wägbare Menge feuerbeständiger Bestandtheile.

0,792 des bei 100° getrockneten Skelettes gaben 1,3387
Kohlensäure und 0,4757 Wasser, was auf 100 Th. giebt:

Kohlenstoff	=	46,47
Wasserstoff	=	6,67
Sauerstoff	=	46,86
		<hr/> 100,00.

IV. *Parmalina calicaris*. Fries. a) *fraxinia*. b) *fustigiata*.

Syn. Parmelia calicaris.

Diese Flechten enthalten denselben Stoff, der in den beiden vorhergehenden vorkömmt. Die Art und Weise seiner Darstellung ist die nämliche wie in diesen. Auch in der *Parmelia furfuracea* kommt derselbe krystallisirte Stoff vor. Das Skelett dieser Flechte auf die bekannte Methode dargestellt, gleich in seinen Eigenschaften dem Skelett der vorigen.

0,4036 hinterliessen 0,0218 feuerbeständigen, unschmelzbaren Rückstand, gleich 5,402 pCt.

0,405 gaben mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd verbrannt 0,6378 Kohlensäure und 0,2338 Wasser. Diese Resultate entsprechen nach Abzug des Aschengehaltes folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	=	45,76
Wasserstoff	=	6,78
Sauerstoff	=	47,46
		<hr/>
		100,00.

V. *Lichen parietinus*. L.

Syn. Parmelia parietina.

Vor längerer Zeit wurde die *Parmelia parietina* von Herberger untersucht, der darin außer Fett, Chlorophyll und andern Stoffen zwei krystallisirte Farbstoffe entdeckte. Beide erhält man durch Auskochen der Flechte mit Alkohol, der beim Erkalten orangegelbe, krystallinische Nadeln fallen läßt, die durch Kochen mit Wasser in einen rothen und gelben Farbstoff zerlegt wurden. Da es äußerst unangenehm ist, mit großen Mengen kochenden Alkohols zu operiren, haben wir uns zum Ausziehen des Farbstoffs des schon öfters erwähnten Gemisches von Alkohol mit Ammoniak bedient, dem man mit Vortheil eine alkoholische Kalilösung substituirt. Nachdem diese mit den

Flechten einige Zeit in Berührung gestanden hat, wird die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit abgegossen und durch Leinen geseiht; hierauf mit Essigsäure neutralisirt, wobei der Farbstoff in gelben, voluminösen Flocken gefällt wird, welche durch Decantiren mit Wasser gewaschen werden, so lange dieses etwas daraus auflöst. Durch abermaliges Aufnehmen in einer alkoholischen Kalilösung und Fällen mit Essigsäure entfernt man eine kleine Menge noch anhängenden klebrigen, grünen Harzes. Der mit Wasser gewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag wird mit einer kleinen Menge wasserfreien Alkohols gekocht, und die filtrirte gelbe Lösung dem langsamen Erkalten überlassen, wobei sich der grösste Theil des Gelösten in Gestalt von sternförmig gruppirten, goldgelben, metallisch glänzenden Nadeln abscheidet. Durch Wiederholung dieses Verfahrens erhält man die Substanz, für die wir den Namen *Chrysophansäure* vorschlagen, in einem zur Analyse geeignetem reinen Zustande. Bei 100° getrocknet, stellt sie eine aus verfilzten Nadeln bestehende, orange gelbe, goldglänzende Masse dar, ähnlich krystallisirtem Jodblei.

- I. 0,2241 von der bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd in einem Strome von Sauerstoff verbrannt 0,5580 Kohlensäure und 0,0921 Wasser.
- II. 0,2681 einer Substanz von einer zweiten Bereitung gaben auf dieselbe Art verbrannt 0,6694 Kohlensäure und 0,1110 Wasser *).

Diese Zahlen entsprechen auf 100 Th. folgend. Zusammens.:

			berechnet	gefunden	
				I.	II.
10 At.	Kohlenstoff	=	758,54 — 68,45	— 68,45	— 68,65
8 „	Wasserstoff	=	49,92 — 4,50	— 4,56	— 4,59
3 „	Sauerstoff	=	300,00 — 27,05	— 26,99	— 26,76
			1108,46	— 100,00	— 100,00

*) Die Analyse I war mit einer Substanz angestellt, die mit Aether aus den Flechten ausgezogen war, die Nro. II mit einer Substanz, die durch Ausziehen der *Parmelia parietina* mit Weingeist und Ammoniak bereitet wurde.

14 *Rockleder u. Heldt, Untersuchung einiger Flechtenarten.*

Dieser Formel nach läßt sich die Substanz betrachten als Naphtalin $C_{10} H_8$ mehr drei Atome Sauerstoff. Sie ist in Aether und Alkohol mit gelber, in wässerigen Alkalien mit rother Farbe in geringer Menge löslich. Kochender Alkohol und Aether lösen davon beträchtliche Mengen auf, ebenso alkoholische Lösungen von Ammoniak oder Kalihydrat, wobei prachtvoll rothgefärbte Flüssigkeiten entstehen, die beim Zusatz von Säuren zerlegt, und unter Fällung der Substanz in gelben Flocken entfärbt werden. Der trocknen Destillation unterworfen sublimirt ein Theil der Chrysophansäure in goldgelben Nadeln, während ein anderer unter Zurückbleiben von Kohle zersetzt wird.

Die Elemente sind in diesem Körper mit solcher Festigkeit gebunden, daß er der Einwirkung der kräftigsten Reagentien widersteht. Seine Lösung in Kali kann bis zur Trockne abgedampft werden, ohne daß eine Zersetzung dabei eintritt; bei einem gewissen Concentrationsgrade scheidet sich das in concentrirter Kalilauge unlösliche chrysophansaure Salz in blauen, ins Violette spielenden Flocken ab, die bei Zusatz von Wasser oder Alkohol sich wieder mit rother Farbe lösen. Ammoniak kann aus der Verbindung mit der Säure durch längeres Kochen ausgetrieben werden, wobei die letztere unverändert zurückbleibt. Verdünnte Salpetersäure ist selbst bei fortgesetztem Kochen ohne Wirkung darauf, von concentrirter wird die Chrysophansäure in eine rothe Substanz verwandelt, die sich in Ammoniak mit prachtvoll violettrother Farbe löst, welche durch Zusatz von Essigsäure nicht verändert wird. Durch Kochen mit Kalilauge aber entsteht unter Entwicklung von Ammoniak ein in Wasser unlöslicher violetter Körper. Die äußerst geringe Menge, in welcher man die Chrysophansäure in reinem Zustande aus den Flechten erhält, verhinderte eine nähere Untersuchung dieser Zerzeugungsproducte.

Die von Herberger beschriebene, krystallisirte Substanz, die durch Kochen mit Wasser aus dem gelben krystallisirten

Farbstoff des Lichen parietinus erhalten werden soll, waren wir nicht im Stande darzustellen. Die vollkommene Uebereinstimmung zweier Analysen mit Substanzen von verschiedenen Bereitungsweisen ausgeführt, sprechen überdies gegen die Möglichkeit, daß die Chrysophansäure ein Gemenge von zwei verschiedenen Stoffen sey.

Mit Baryt und Bleioxyd geht diese Säure in Wasser unlösliche Verbindungen ein, welche jedoch so wenig Beständigkeit haben, daß die Kohlensäure der Luft hinreicht, sie aufzuheben.

Kocht man Chrysophansäure mit Barytwasser, so erhält man rothe, in Wasser zu Boden sinkende Flocken, welche der Luft ausgesetzt bald gelb werden, und dann ein Gemenge von unveränderter Säure mit kohlensaurem Baryt darstellen.

Gegen basisch essigsaures Bleioxyd zeigt diese Säure ein ausgezeichnetes Verhalten. Eine Lösung von Chrysophansäure in kochendem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd zusammengebracht, setzt ein schwach gelbliches oder weißes Pulver ab, welches beim Zusatz von Wasser und Kochen verschwindet, während zugleich ein Niederschlag von prachtvoll carminrothen, gelatinösen Flocken entsteht, die in Wasser unlöslich, durch Waschen mit Alkohol zersetzt werden. Der äußerst voluminöse Niederschlag schrumpft beim Trocknen bedeutend zusammen und stellt zerrieben ein dem Zinnober ähnliches Pulver dar. Noch feucht nimmt er an der Luft unter partieller Zersetzung eine gelbe Farbe an. Wir waren nicht im Stande, den Niederschlag zu trocknen, ohne dabei die Zeichen einer beginnenden Zersetzung zu bemerken, gleichgültig, ob das Trocknen im luftleeren Raume oder bei 100° vorgenommen wurde. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß es uns nicht gelang, die Bleiverbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Die Menge des gefundenen Bleioxydes betrug von 56,73 bis 59,32 pCt. Obwohl diese Resultate nicht einen Schluss auf die Constitution der Bleiverbindung gestatten,

16 Kachleder u. Heldt, Untersuchung einiger Flechtenarten

zeigen sie doch, daß das Atomgewicht der Chrysophansäure kein höheres ist, als jenes, das wir oben angegeben haben.

Mit dieser Einfachheit der Zusammensetzung steht die Festigkeit, womit diese Substanz dem Einflusse der Reagentien widersteht, in vollkommenem Einklang.

Von der Gegenwart der Chrysophansäure hängt jedoch die gelbe Farbe des Lichen parietinus nicht allein ab, die auch nach der vollkommenen Entfernung dieser Säure nicht verschwindet, und von einer in Alkohol löslichen, unkrystallinischen, klebrigen Substanz abhängt, die nach dem Verdampfen des Alkohols als ein firnissähnlicher Ueberzug zurückbleibt.

Das Skelett der *Parmelia parietina* auf dieselbe Art dargestellt, wie das der übrigen Flechten, gab bei 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung:

0,3622 hinterließen beim Einäschern 0,041 unschmelzbaren Rückstandes, entsprechend 11,32 pCt.

0,2782 gaben auf die bei den übrigen Skeletten angegebene Art verbrannt 0,4118 Kohlensäure und 0,1641 Wasser.

Nach Abzug der Asche giebt dies auf 100 Th. berechnet:

Kohlenstoff = 45,88

Wasserstoff = 6,55

Sauerstoff = 47,57

100,00.

Wir haben im Vorhergehenden die Analysen des Skelettes verschiedener Flechtenarten angeführt, aus welchen hervorgeht, daß Sauerstoff und Wasserstoff nicht in dem Atomverhältnisse wie im Wasser darin enthalten sind, wodurch sich diese Substanz wesentlich von der Holzfaser, Stärke und anderen in der Natur verbreiteten Pflanzenstoffen unterscheidet. Wir stellen hier die verschiedenen Analysen der Reihe nach nebeneinander, nebst derjenigen Formel, welche den gefundenen Zahlen zunächst entspricht.

						berechnet
36 Atome Kohlenstoff	=	1730,70	—	46,15		
62 „ Wasserstoff	=	386,86	—	6,54		
28 „ Sauerstoff	=	2800,00	—	47,31		
						5917,56 — 100,00
			gefunden			Mittel
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Kohlenstoff	46,01	— 46,28	— 46,47	— 45,76	— 45,88	— 46,08
Wasserstoff	6,63	— 6,75	— 6,67	— 6,78	— 6,55	— 6,67
Sauerstoff	47,36	— 46,97	— 46,86	— 47,46	— 47,57	— 47,25
	100,00	— 100,00	— 100,00	— 100,00	— 100,00	— 100,00.

Da die Analysen mit einer aus so verschiedenen Flechtenarten dargestellten Substanz ausgeführt wurden, so läßt sich über ihre procentische Zusammensetzung kein Zweifel hegen. In der vollkommenen Uebereinstimmung der gefundenen Zahlenwerthe untereinander liegt die einzige Bürgschaft für die Reinheit dieser Substanz, die weder krystallisirbar, noch ohne Zersetzung flüchtig ist, bei der folglich die physikalischen Eigenschaften keinen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der gelungenen Reindarstellung geben.

Was die aufgestellte Formel anbelangt, so ist sie nur als Ausdruck der durch die Analysen gegebenen Zahlen zu betrachten, da die Substanz mit keinem andern Körper eine Verbindung eingeht, aus welcher sich ihr Atomgewicht ableiten ließe. Aus einer Untersuchung ihrer Zersetzungsproducte wird sich ermitteln lassen, in welcher Beziehung sie zu andern allgemein vorkommenden Pflanzenstoffen steht.

Bei einem Versuche, der vor längerer Zeit von Prof. Liebig angestellt wurde, gab das Skelett der *Cetraria islandica* beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Zucker.

Zieht man von der Formel des Flechtenskelettes die von zwei Atomen Zucker ab, so erhält man als Rest Kohlenstoff

18 *Rochleder u. Heldt, Untersuchung einiger Flechtenarten.*

und Wasserstoff in demselben Verhältnisse, wie in der Essigsäure, zu deren Bildung der Zutritt von drei Atomen Sauerstoff erforderlich wäre.

Auf der Fähigkeit des Skelettes der Flechten, in Zucker überzugehen, dürfte die Anwendbarkeit als Nahrungsmittel bei Lichen rangiferinus und andern an Stärkmehl armen Flechten begründet seyn.

Wenn man die leichte Bildung von Orcin und Pseudoerythrin aus Lecanorin ins Auge faßt, so wird man auf den Schluss geführt, daß diese Körper in den Flechten, aus welchen sie dargestellt wurden, nicht fertig gebildet vorkommen, sondern ihre Entstehung bloß den zum Ausziehen der Flechten angewendeten Methoden verdanken. Das Lecanorin kommt also in zahlreichen Flechtenarten vor, ebenso wie dieß mit dem Usnin nach unsern Versuchen der Fall ist. Auch das Vorkommen der Chrysophansäure ist nicht auf die *Parmelia parietina* beschränkt. Es ist uns demnach gelungen, zu zeigen, daß in den verschiedenen Flechtenarten, außer einer allen gemeinschaftlichen Substanz, die ihr Skelett bildet, und die Stelle des Holzes vertritt, eine bedeutend geringere Anzahl eigenthümlicher Stoffe enthalten ist, als man früher anzunehmen geneigt seyn konnte.