Vorläufige Notiz über einige farbstoffgebende Substanzen der Flechten;

von *Eduard Schunck*.

Von allen Farbstoffen haben diejenigen, welche aus gewissen Arten von Flechten künstlich bereitet werden, wegen ihrer höchst eigenthümlichen Entstehungsweise die Aufmerksamkeit der Chemiker am meisten in Anspruch genommen. Die schönen Arbeiten von Heeren und Robiquet haben uns mit einer Reihe von farblosen stickstofffreien Substanzen bekannt gemacht, die durch die Einwirkung von Sauerstoff und Ammoniak in wirkliche Farbstoffe überzugehen vermögen. In neuerer Zeit hat die Untersuchung von Kane*) über die Farbstoffe der Orseille und des Lakmus unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet bedeutend erweitert. Indessen blieb noch manche Frage zu lösen übrig. Die Entstehungsweise des Orceins aus dem Orcin war durch die Untersuchungen von Robiquet und Dumas bekannt. Es fragte sich, ob die Beziehung zwischen den in der *Rocella tinctoria* enthaltenen Substanzen, dem Erythrin und Pseuderythrin und den aus ihnen entstehenden Farbstoffen eine ebenso einfache wäre, als zwischen dem Orcin und dem Orcein, ob jene Substanzen durch Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff direkt in die Farbstoffe übergingen, die wir in der Orseille finden oder ob noch Zwischenglieder vorhanden wären, deren Bildung der Entstehung der Farbstoffe vorausginge. In dieser Beziehung schien es von Interesse, die Untersuchung des Erythrins und seines Verhaltens zu andern Körpern wieder aufzunehmen. — Ich theile im Folgenden die Hauptresultate der Untersuchung mit, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebig über diesen Gegenstand angestellt habe.

Die Flechten, deren ich mich bediente und deren Untersuchung ich zuerst unternahm, mit der Voraussetzung, daß sie

*) Diese Annal. Bd. XXXIX. S. 25.

Erythrin enthielten, waren lauter krustenförmige und bestanden aus Arten, die zu den Geschlechtern *Lecanora*, *Variolaria* und den verwandten gehören. Sie waren im Vogelsberg gesammelt, wo sie in dünnen Lagen auf Basaltfelsen wachsen und auch manchmal zu technischem Behuf gesammelt werden. Die Flechten wurden fein gepulvert in einem Deplacirungsapparate mit Aether ausgezogen. Der Aether wurde abdestillirt und hinterliefs einen bedeutenden grüngelb gefärbten Rückstand. Dieser wurde auf einen grossen Trichter gebracht und fortwährend mit Aether ausgewaschen, bis er ziemlich farblos geworden war. Die Masse wurde sodann mit Wasser ausgekocht, um jede Spur vom sogenannten Pseuderythrin zu entfernen, und endlich in warmem Alkohol aufgelöst und krystallisiren gelassen. Man erhält auf diese Weise eine vollkommen weisse Substanz, die aus ganz kleinen zu Sternen zusammengruppirten Krystallnadeln besteht. In Ammoniak aufgelöst und der Luft ausgesetzt, giebt sie eine tief purpurrothe Flüssigkeit, aus der Säuren einen dunkelrothen Farbstoff fällen. Sie gehört also zu der Reihe der farbstoffgebenden Substanzen. Insofern sie in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber leichtlöslich ist, hat sie Aehnlichkeit mit dem Erythrin von Heeren, hinsichtlich ihrer andern Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung weicht sie aber ganz und gar davon ab. Ich nenne sie *Lecanorin*. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{18} H_{18} O_8$ *). Das Merkwürdigste bei diesem Körper ist sein Verhalten zu Alkalien bei Abschlufs

*) Die Analysen des Lecanorins gaben nämlich:

I.	0,2795	Substanz	gaben	0,6105	Kohlensäure	und	0,1155	Wasser.
II.	0,2735	„	„	0,5985	„	„	0,1190	„
III.	0,2790	„	„	0,6080	„	„	0,1140	„
IV.	0,2825	„	„	0,6180	„	„	0,1165	„
V.	0,4220	„	„	0,9240	„	„	0,1715	„
VI.	0,4190	„	„	0,9175	„	„	0,1710	„
VII.	0,4450	„	„	0,9780	„	„	0,1735	„
VIII.	0,3130	„	„	0,6900	„	„	0,1285	„

der Luft. In kaustischem Kali oder Ammoniak, so wie in den kohlensauen Alkalien löst er sich in der Kälte und bei Abschlufs der Luft ohne Zersetzung oder Färbung auf; bei Zusatz von Säuren fällt er unverändert wieder heraus. Läßt man die Lösungen aber längere Zeit stehen oder erhitzt man sie bis zum Kochen, so wird die Substanz vollständig zersetzt. Säuren fallen nun nichts mehr aus den Lösungen, sie verursachen aber ein Brausen von entweichender Kohlensäure, selbst wenn die Substanz in kaustischem Alkali aufgelöst und die Lösung vor Berührung mit der Luft geschützt worden war. Die Zersetzung die hierbei vorgeht, läßt sich am besten mit kaustischem Baryt beobachten. Behandelt man Lecanorin mit Barytwasser, so löst es sich in der Kälte zu einer vollkommen klaren farblosen Flüssigkeit auf. Erhitzt man diese bis zum Kochen, so trübt sie sich und bei fortgesetztem Kochen erhält man einen voluminösen Niederschlag von reinem kohlensaurem Baryt. Filtrirt man letzteren ab, fällt den überschüssigen Baryt aus der Flüssigkeit durch Kohlensäure und dampft dieselbe ein, so erhält man bei einiger Concentration große regelmässige prismatische Krystalle, deren Eigenschaften und Zusammensetzung vollkommen mit denen des Orcins übereinstimmen. Sie schmecken intensiv süß, lassen sich ohne Rückstand sublimiren, geben mit Ammoniak der Luft ausgesetzt eine purpurrothe Flüssigkeit und mit Salpetersäure eine blutrothe Färbung, und fallen basisch essigsaures Bleioxyd. Die Analysen, die ich von dieser Substanz gemacht habe, führen zu der Formel $C_{14} H_{22} O_7$ für die krystallisirte Substanz. Diese Formel bedarf aber noch der Bestätigung, da die von Dumas

	In 100:							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff .	60,39	60,50	60,25	60,24	60,54	60,54	60,76	60,95.
Wasserstoff .	4,58	4,82	4,51	4,55	4,51	4,53	4,45	4,55.
Sauerstoff .	35,03	34,68	35,24	35,21	34,95	34,93	34,79	34,50.

Die Formel $C_{14} H_{22} O_7$ verlangt in 100 Th. 60,43 Kohlenstoff, 4,33 Wasserstoff und 35,24 Sauerstoff.

angeführten Analysen der Orcinbleioxyds nicht damit in Einklang zu bringen sind. Die Zersetzung die das Lecanorin hierbei erleidet, ist also folgende:

1 Atom Lecanorin . . = $C_{18} H_{16} O_8$ gibt

2 Atome Kohlensäure . = $C_2 O_4$ und

1 Atom wasserfreies Orcin = $C_{16} H_{16} O_4$, welches

noch drei Atome Wasser an sich zieht und zu $C_{16} H_{22} O_7$ wird.

Dieselbe Zersetzung wie mit Baryt erleidet das Lecanorin mit Kali. Ammoniak und selbst mit den kohlensauen Alkalien. Löst man Lecanorin in wässrigem Ammoniak auf, bringt die Lösung in eine Flasche, die man luftdicht verschließt und läßt einige Zeit stehen, kocht dann die Flüssigkeit bis das Ammoniak und kohlensaure Ammoniak entfernt sind, so erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit reines Orcin. Selbst durch lang anhaltendes Kochen des Lecanorins mit Wasser ist man im Stande, dasselbe in Orcin zu verwandeln. Auch durch trockne Destillation des Lecanorins erhält man als Destillat ein Produkt in Form einer dicken Flüssigkeit, die bald zu einer krystallinisch strahligen Masse erstarrt und leicht für Orcin erkannt wird.

Das Orcin erscheint also als vermittelndes Glied zwischen dem Lecanorin und den aus demselben entstehenden Farbstoffen. Es ist offenbar, daß es in derselben Beziehung zum Lecanorin steht, wie das Erythrinbitter von Heeren zum Erythrin.

Außer dem Lecanorin ist in den von mir untersuchten Flechten noch eine andere farbstoffgebende Substanz, obgleich in sehr geringer Menge, enthalten. Diese Substanz scheint mit dem von Heeren beschriebenen Pseuderythrin identisch zu seyn. Sie ist in sehr geringer Menge in dem ätherischen Auszug enthalten, wenn man die Flechten mit Aether auszieht. Am leichtesten erhält man sie auf folgende Weise. Die fein gepulverten Flechten werden mit kochendem Alkohol ausgezogen; der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand fortwährend mit kochendem Wasser behandelt, bis sich nichts mehr auflöst.

Das Wasser setzt beim Erkalten große glänzende Krystallblätter oder Krystallnadeln ab. Diese Substanz stimmt hinsichtlich ihrer Eigenschaften, so wie ihrer Zusammensetzung ganz mit dem Pseuderythrin überein. Sie ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser sehr schwer löslich. Der einfachste Ausdruck der Analyse ist die Formel $C_{10} H_{12} O_4$ oder $C_{20} H_{24} O_8$ *). Vom Lecanorin unterscheidet sie sich am bestimmtesten dadurch, daß sie in Ammoniak aufgelöst, der Einwirkung der Luft ausgesetzt, sich äußerst langsam in einen rothen Farbstoff verwandelt. Indessen ist die Zersetzung, die sie mit Alkalien erleidet, ganz von derselben Art. Mit kaustischem Baryt gekocht entsteht, obgleich viel langsamer, als beim Lecanorin, kohlensaurer Baryt. Die Flüssigkeit besitzt, wenn sie durch Abdampfen concentrirt wird, einen intensiv süßen Geschmack. Ob sie Orcin enthält und vielleicht noch außerdem andere Produkte, oder nicht, liefs sich wegen der geringen mir zu Gebot stehenden Menge Substanz nicht entscheiden.

Kocht man die Flechten, nachdem durch Aether alle darin löslichen Materien daraus entfernt sind, mit Alkohol aus, so erhält man beim Erkalten eine krystallinische, durch einen grünlichen Farbstoff verunreinigte Materie, die beim Waschen mit Aether weiß und rein wird. Durch eine neue Krystallisation aus Alkohol erhält man sie in Gestalt von sternförmig gruppirten Nadeln, welche trocken seidenglänzend sind; sie röthet Lakmus, ist in Alkalien leicht löslich und daraus durch Säuren wieder unverändert fällbar. Diese Materie ist in Aether unlöslich

*) Es gaben nämlich 0,518 Substanz, 1,1555 Kohlensäure und 0,2905 Wasser.

Dies entspricht in 100 Th.:

Kohlenstoff	61,68
Wasserstoff	6,23
Sauerstoff	32,09
	<hr/>
	100,00.

und kann ohne Zersetzung nicht geschmolzen werden. Die Analyse derselben gab 61,68 — 62,15 Kohlenstoff, 5,50 — 5,89 Wasserstoff und 32,82 — 31,96 Sauerstoff. Dieser Körper weicht in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung von dem vorher beschriebenen ab, obwohl dieser letztere in der alkoholischen Auflösung zum großen Theil enthalten seyn müßte; es scheint, als ob bei diesen leicht veränderlichen Materien die Stoffe, die zu ihrer Darstellung dienen, so wie die Temperatur, auf ihre Eigenschaften einen gewissen Einfluß ausüben, in der Art; daß man aus einem oder zwei ursprünglich vorhandenen Körpern eine Reihe von Umsetzungsproducten erhält, wenn man sich verschiedener Mittel und Wege zu ihrer Darstellung bedient.

Die nähere Untersuchung dieser Substanzen, der aus ihnen entstehenden Farbstoffe, so wie auch besonders des Orcins, dessen Verhalten zu andern Körpern in mehr als einer Hinsicht der Aufklärung bedarf, behalte ich mir vor.

Chemische Untersuchung der Rodenberger Salzsoolen;

von Otto Pfankuch *).

Bei der kurhessischen Saline bei Rodenberg im Schaumburgschen war bis vor einigen Jahren eine 1 bis höchstens 1½ procentige Soole verarbeitet worden. In älterer Zeit hatte man in einem der Soolschächte bessere Soole gehabt, man beging aber damals den Fehler, die sämtlichen Schächte in der Tiefe

*) Diese Untersuchung, die im Auftrage der Oberbergdirection zu Cassel von dem Verfasser, meinem ehemaligen ausgezeichneten Schüler, vorgenommen wurde, möchte wohl durch den darin abgehandelten besonderen Fall auch für andere Salinen von Interesse seyn, daher wir sie im Auszuge hier mittheilen. W.