unter diesen Culturverhältnissen gewifs für Aufnahme von Thonerde sich unter ungünstigen Verhältnissen befindet, so fand sich doch in seiner Asche nahezu 2 pC. Thonerde, die Kieselsäure stieg aber auf 42 pC. Vergleichen wir nun die Verhältnisse von Thonerde und Kieselsäure in den drei untersuchten Lycopodien :

Die Asche enthält :	Lycopod. Chamaecyparissus	Lycop. clavatum	Lycop. denticulatum
Thonerde	54 pC.	27 pC.	2 pC.
Kieselsäure	13 „	14 „	42 „

so stellen sich hier höchst eigenthümliche Verhältnisse heraus, zu deren Erklärung ich wohl auffordern, aber selbst noch keinen Versuch machen möchte. Wenn wir diese Zahlen nicht für baaren Zufall erklären wollen, welche Vorstellung können wir uns von dem Organismus dieser Pflanzen machen, wenn wir (kleine Abweichungen abgerechnet) sehen :

- a. dafs Lyc. Chamaecyp. und L. clavatum unter ihren Mineralstoffen gleich viel Kieselsäure enthalten ;
- b. dafs die Thonerde im ersteren das vierfache, beim zweiten das doppelte der Kieselsäure beträgt ;
- c. dafs im ersteren die Thonerde doppelt so viel als im zweiten beträgt ;
- d. dafs im dritten die Kieselsäure dreimal so viel als in den beiden ersten beträgt ?

Boed.

5. Lycoresin, Lycostearon und Lycopodienbitterstoff aus Lycopodium Chamaecyparissus ; von Dr. Moritz Kamp aus Elberfeld.

Die ganz besondere Eigenschaft der Lycopodien, zumal des Lyc. Chamaecyparissus, Thonerde in ganz außerordentlicher Menge einem Boden zu entziehen, aus dem unmittelbar

daneben und dazwischen wachsende andere Pflanzen, wie z. B. die gewöhnliche Haide (*Calluna vulgaris*), Fichten und Eichen, so gut wie gar keine Thonerde aufnehmen, eine Erscheinung, die mithin nicht aus den zufälligen Bodenverhältnissen allein genügend erklärt werden kann, muß also ihren Grund im Organismus der Pflanze haben; sie kann aber auch nicht auf die anatomischen Verhältnisse dieser Pflanzen zurückgeführt werden, sondern es muß im Chemismus derselben der Grund dafür gesucht werden. Da sich auch im wässrigen Auszuge des obigen *Lycopodium* eine organische Thonerdeverbindung leicht zu erkennen giebt, womit übereinstimmt, daß die gefundene Menge der Mineralsäuren bei weitem nicht genügt, um mit der gefundenen Thonerde lösliche Verbindungen zu geben, so stellte ich Herrn Kamp die Aufgabe, zu untersuchen, mit welcher organischen Säure hier die Thonerde verbunden sein möchte. Es ist zwar früher essigsäure, oder äpfelsäure, oder weinsäure Thonerde in den Lycopodien angegeben oder vermuthet, nach einigen von mir angestellten Voruntersuchungen wurde es mir aber rücksichtlich der Essigsäure und Weinsäure gewiß und rücksichtlich der Aepfelsäure wahrscheinlich, daß sie hier nicht vorhanden waren. Ich konnte mich außerdem nicht jeder Hoffnung erwehren, daß durch die Untersuchung dieser organischen Thonerdeverbindung Aufschluß über den räthselhaften Honigstein gewonnen werden könnte. Wenn man einerseits bedenkt, daß dieß Mineral der thüringischen und mährischen Braunkohlenlager doch gewiß aus den dort begrabenen vegetabilischen Massen entstanden ist, daß andererseits von allen bis jetzt untersuchten Pflanzen nur diese Lycopodien organische Thonerdeverbindungen und zwar in erheblicher Menge enthalten, so möchte man wohl die Vermuthung aufstellen, ob nicht aus diesen oder ähnlichen Gewächsen jenes Thonerdesalz der Braunkohlen abstamme, und ob nicht diese

Lycopodien ebenfalls Honigsteinsäure, wenn auch nicht präformirt, doch bei passender Behandlung zu liefern vermöchten.

Nach dieser Richtung und zugleich auf die Abscheidung eines sehr bemerkenswerthen Bitterstoffs dieser Pflanze suchte ich die Untersuchung von Dr. Kamp zu lenken.

Bislang haben nun seine Untersuchungen in Betreff der organischen Säure zu einem positiven Resultate nicht geführt; auch die Reindarstellung des *Bitterstoffs* in einem für die Analyse geeigneten Zustande gelang ihm bisher nicht; indessen läßt sich von demselben mit Sicherheit behaupten, daß er eine eigenthümliche neue Substanz ist.

I. *Lycopodienbitterstoff*.

Die Darstellung des Bitterstoffs geschah in folgender Weise: Das Kraut wurde zuerst mit Alkohol extrahirt und der Alkohol abdestillirt und verdunstet, darauf wurde das rückständige Kraut mit Wasser extrahirt und verdunstet; beide Extracte wurden in Wasser aufgenommen, das unlösliche Harz abgeschieden und die klare wässerige Lösung zuerst mit neutralem, dann mit basisch-essigsaurem Bleioxyd vorsichtig ausgefällt; nach Beseitigung der Niederschläge, sowie des überschüssig in der Lösung vorhandenen Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff wurde das Filtrat auf dem Wasserbade eingetrocknet und mit Alkohol ausgezogen; der Bitterstoff wurde *nicht* gelöst, sondern hauptsächlich Traubenzucker. Das vom Alkohol nicht Gelöste wurde in Wasser aufgenommen; aus dieser Lösung wurde jetzt durch basisch-essigsaures Bleioxyd das Bittere gefällt. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat wurde nun genügend concentrirt und mit Hefe der Gährung überlassen, bis eine filtrirte Probe mit Fehling'scher Lösung gekocht

keine Reduction mehr bewirkte. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und jetzt durch absoluten Alkohol der Bitterstoff gelöst. Nach dem Abdestilliren und Verdunsten des Alkohols blieb der Bitterstoff zurück, an dem folgende Charactere beobachtet wurden :

a. Aus einer concentrirten syrupdicken farblosen wässerigen Lösung krystallisirt er in farblosen feinen weissen Nadeln, die sich aber von der anhängenden syrupdicken Mutterlauge nicht trennen liessen.

b. Auch in Alkohol und Aether ist diese Substanz so leicht löslich, dafs eine Gewinnung von Krystallen noch weniger als aus Wasser gelingen wollte.

c. Sie schmeckt auferordentlich intensiv bitter, bis zur Erregung von Uebelkeit.

d. Sie ist indifferent gegen Lackmus.

e. Sie besteht aus C, H und O und enthält keinen Stickstoff.

f. Ganz besonders empfindlich und characteristisch ist ihr Verhalten zu schwacher Jodtinctur; die schwächsten Lösungen färben sich damit schön ponceauroth, etwas stärkere Lösungen werden davon stark und schön hochbräunlichroth flockig gefällt.

g. Mit Fehling'scher Lösung gekocht bewirkt sie keine Reduction; hat man sie aber vorher mit etwas Schwefelsäure gekocht, so erfolgt in jenem Falle starke Reduction von Cu_2O .

h. Salpetersaures Silber giebt einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen unter Schwärzung zersetzt.

i. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Krystalle zuerst hochroth, dann braun.

Man kann hiernach wohl vermuthen, dafs diese Substanz ein neues Glied in der Reihe der Glycoside bildet, die beim

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und besondere Stoffe zerfallen, ähnlich wie Salicin u. a.

Da erst eine weitere Untersuchung über diesen Stoff weiteres Licht verbreiten muß, so wurde ihm auch kein Name beigelegt.

II. *Lycostearon.*

Wird das getrocknete Kraut von *Lycopodium Chamaecyparissus* mit Alkohol ausgezogen und von der erhaltenen Tinctur der meiste Alkohol abdestillirt, so scheidet sich ein bräunlicher Absatz aus, der zuerst mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen wird. Durch wiederholtes Auflösen dieser Masse in kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und Abscheidung beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung erhält man endlich eine weifslich-trübe Gallerte, die nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol zu einer weissen fast erdigen amorphen stärkeähnlichen Masse austrocknet. Auch unter dem Mikroskop ist daran keine Spur von KrySTALLISATION wahrzunehmen; sie ist ohne Geruch und Geschmack, fühlt sich etwas fettig an; erhitzt beginnt sie zwischen 75 und 76° zu schmelzen, aber erst bei 100° C. ist sie klar geschmolzen; stärker erhitzt bräunt sie sich, entwickelt einen an verbrennende Fette erinnernden Geruch; noch stärker erhitzt entzündet sie sich und verbrennt mit rufsi-ger Flamme.

In kaltem Wasser ist dieser Stoff nicht löslich; beim Kochen löst sich etwas auf, was sich beim Erkalten gallertartig wieder abscheidet. Auch in Alkohol und Aether ist er in der Kälte nur wenig, reichlicher beim Kochen löslich. Diese Lösungen verhalten sich gegen Lackmus indifferent. Caustische wie kohlensaure Alkalien lösen diesen Stoff leicht und reichlich auf; Säuren scheiden das Gelöste wieder ab.

Kalte concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit in der Kälte braun, beim Erhitzen schwarz. Concentrirte Salpetersäure bildet damit beim Kochen eine rothe Masse.

Diese Masse enthält keinen Stickstoff. Die noch ungenügenden Elementaranalysen, wo noch dazu bei der zweiten bei der Kohlenstoffbestimmung ein Verlust bemerkt wurde, gaben folgende Verhältnisse :

1) 0,602 Grm. Lycopstearon gab 1,6368 Grm. CO_2 und 0,6763 Grm. HO .

2) 0,290 Grm. desselben gab (0,7765 Grm. CO_2) und 0,3352 Grm. HO .

Hiernach enthielten 100 Theile Lycopstearon :

nach 1) 74,15 Theile Kohlenstoff, 12,47 Th. Wasserstoff und 13,38 Th. Sauerstoff;

nach 2) (72,84 Th. Kohlenstoff), 12,80 Th. Wasserstoff.

Wollte man sich die Zusammensetzung dieses Stoffes hiernach durch eine Formel ausdrücken, so bietet sich dazu folgende :

	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4$;			
	berechnet		gefunden	
C_{30}	180	74,38	74,15	—
H_{30}	30	12,40	12,47	12,80
O_4	32	13,22	13,38	—
	242	100,00	100,00.	

III. *Lycorcsin.*

Wenn man die Mutterlaugen, aus denen sich zuerst das rohe Lycopstearon abgesetzt hat, eindickt und nach Entfernung des Alkohols mit Wasser auswascht, so bleibt eine grünlichbraune, langsam brüchig werdende Masse; sie wurde in den folgenden Mutterlaugen vom Reinigen des Lycopstearons kochend gelöst und mit wenig Natronlauge gekocht; beim Erkalten schied sich eine wenig gefärbte Masse aus, die durch Um-

krystallisiren aus kochendem Alkohol und jedesmaliges vorheriges Abwaschen mit Wasser endlich eine weisse, feinkrystallinische Masse bildet, die aus feinen mikroskopischen Nadeln besteht; unter dem Mikroskop erkennt man Bündel von vierseitigen Prismen mit einer schiefen Endfläche begrenzt.

Beim Erhitzen fängt er erst bei 170° C. an zu schmelzen; er zeigt aber schon beginnende Zersetzung, bevor es gelingt, denselben völlig zu schmelzen; stärker erhitzt riecht die Substanz ähnlich manchen verbrennenden Harzen, sie entzündet sich und verbrennt mit rufsender Flamme.

In Wasser löst sich davon in der Kälte gar nichts, beim Kochen nur äusserst wenig; in Alkohol und Aether ist es reichlich löslich. Alle diese Lösungen verhalten sich indifferent gegen Lackmus. In reinen, wie in kohlensauren Alkalien ist es in der Kälte nur sehr wenig löslich; beim Erhitzen wirken sie aber zersetzend.

In alkoholischer Lösung giebt es mit alkoholischen Lösungen von Silbernitrat, Barytacetat, Kupferchlorid, Chlorcalcium keinen Niederschlag; dagegen mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag.

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich dunkelorange, später braun; bei Zusatz von saurem chromsaurem Kali zur Schwefelsäure reducirt das Lycoresin die Chromsäure und es entwickelt sich ein stechend saurer Geruch.

Diese Substanz enthält keinen Stickstoff. Zwei Elementaranalysen ergaben folgendes :

1) 0,3263 Grm. Lycoresin, bei 100° C. getrocknet, gab 0,920 Grm. CO_2 und 0,326 Grm. $\text{HO} = 76,98$ pC. C und 11,13 pC. H.

2) 0,2657 Grm. Lycoresin, ebenso getrocknet, gab 0,750 Grm. CO_2 und 0,272 Grm. $\text{HO} = 77,09$ pC. C und 11,33 pC. H.

Diese Zahlen schloß sich ziemlich genau der von der Formel C_8H_8O (oder deren Vielfachen) geforderten Elementarzusammensetzung an. Da Dr. Kamp keine Verbindungen dieser Substanz zur Bestimmung ihres Aequivalentes erhalten konnte, so bleibt es ganz hypothetisch, welches Multipulum jener Formel den richtigsten Ausdruck ihrer Zusammensetzung bieten mag, und ob das Vierfache : $C_{32}H_{32}O_4$ wirklich den Vorzug verdient :

	berechnet		gefunden	
C_{32}	216	77,14	76,98	77,09
H_{32}	32	11,43	11,13	11,33
O_4	32	11,43	11,89	11,58
	280	100,00	100,00	100,00.

Die Aehnlichkeit dieses Stoffes mit manchen Harzen, z. B. mit dem Hartin, mit Filhol's Copalharz u. a., in Eigenschaften und Zusammensetzung führte auf die Wahl des Namens Lycoresin, eine freilich sehr barbarische Abkürzung für Lycopodienharz.

Zu dem Namen Lycostearon leitete eine entfernte Aehnlichkeit jenes obigen Stoffes in äußeren Eigenschaften mit den Fetten, wie z. B. mit Stearin. — Dafs die obigen Mittheilungen über die organischen Bestandtheile des Lyc. Chamaecyparissus nur als vorläufige Notizen gelten sollen, um auf diese bisher sehr vernachlässigte und für die Pflanzenphysiologie und Chemie doch sehr interessante Pflanzenfamilie aufmerksam zu machen, bedarf keiner besonderen Versicherung.

Boed.