

ANNALEN  
DER  
CHEMIE UND PHARMACIE.

---

XLIX. Bandes zweites Heft.

---

---

Chemisch-physiologische Untersuchung über die  
Flechten;

von *W. Knop*.

---

Ueber die Flechten sind schon früher verschiedene Untersuchungen vorgenommen worden, die besonders auf die für technische oder medicinische Anwendungen merkwürdigen Arten dieser Familie, oder auf die aus diesen dargestellten, als Farbmateriale benutzten Stoffe selbst gerichtet waren. Von nicht geringem Interesse scheint es zu seyn, eine möglichst große Anzahl von verschiedenen Flechten mit Berücksichtigung der Pflanzenphysiologie zu untersuchen, indem man bei der Einfachheit der Organisation dieser Gewächse erwarten dürfte, weniger Schwierigkeiten beseitigen zu müssen, als bei höher organisirten, um aus den chemischen Eigenschaften und den Umwandlungen der Vegetationsproducte einen Schluss auf die Bedeutung derselben für die Oekonomie der Gewächse ziehen zu können. In Beziehung auf den Umfang dieser Arbeit ist bereits von den Herren Dr. Rochleder und Heldt in ihrer, Bd. XLVIII S. 1 dieser Annalen erschienenen Abhandlung das Nöthige mitgetheilt, und es ist daselbst bereits bemerkt, daß ich im Laboratorium des Herrn Prof. Wöhler mit einem andern Theile derselben Untersuchung beschäftigt sey. Während jene Chemiker die Zersetzungsproducte der Lecanorsäure, die

Flechtenfaser und mehrere verschiedene Species von Flechten untersuchten war ich vorzüglich mit der Untersuchung desjenigen Stoffes, der in jener Abhandlung mit dem Namen *Usnein* bezeichnet ist, beschäftigt, welchen Namen ich in Beziehung auf die Gattung, in deren Species ich sie zuerst fand, vorgeschlagen hatte, und welcher derselbe Stoff ist, den jene Chemiker auch in der *Cladonia rangiferina*, *Parmelia furfuracea* in den Ramalinen, so wie ebenfalls in der *Usnea barbata*, die ich hier zur Darstellung dieses Stoffes für die Untersuchung bisher vorzugsweise anwandte, aufgefunden hatten. Die Untersuchung dieses Stoffes, der, wie weiter unten folgen wird, sehr verbreitet in der Familie der Flechten ist, mag demnach zuerst hier abgehandelt werden. Da er sich zu Basen entschieden wie eine Säure verhält, so schlage ich den Namen *Usninsäure* dafür vor.

Zur Darstellung der Usninsäure habe ich bisher angewandt: *Usnea florida* Hoffm. *U. hirta* Hoffm. *U. plicata* Fries. lich. 18, für welche Formen sich in Beziehung auf die Quantität dieses Stoffes keine merklichen Verschiedenheiten herausstellten, wiewohl zu verschiedenen Jahreszeiten und von verschiedenen Standorten die Flechten gesammelt wurden. Die Flechten wurden geschnitten, mehrere Tage mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur macerirt, der Aether abfiltrirt und bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt, welcher mit etwas Alkohol versetzt, beim Erkalten diesen Körper in feinen, schwefelgelben Krystallen fallen läßt, die man durch Waschen mit heißem Alkohol sogleich rein erhalten kann.

Auf diese Weise erhält man die Usninsäure in prismatischen Krystallen, von einer rein schwefelgelben Farbe. Die Krystalle sind spröde und bilden zerrieben ein etwas bläseseres Pulver, das sehr elektrisch ist, sie schmelzen bei 200° C. zu einer gelben durchsichtigen, harzähnlichen Flüssigkeit, die sich beim Erstarren wiederum ganz oder zum Theil zu Krystallen

zusammenzieht. Bei etwas erhöhter Temperatur zersetzt sie sich, unter Entwicklung eines, die Athmungsorgane heftig angreifenden entzündlichen Dampfes, von eigenthümlichem Geruch. Der Dampf setzt an kalte Körper unveränderte Krystalle von Usninsäure wieder ab, die man bei zweckmäßiger Vorrichtung in größeren Krystallprismen und Blättern von derselben schwefelgelben Farbe erhalten kann. Die Temperatur, wobei die Sublimation eintritt, liegt nahe über dem Schmelzpunkt und fällt mit derjenigen, bei welcher sich die Usninsäure zersetzt, fast zusammen, wenigstens konnte ich bei Sublimationsversuchen die theilweise Zersetzung eines Rückstandes nicht verhüten. Dieser Rückstand ist eine glänzende, sehr schwer verbrennliche Kohle.

Gegen Wasser verhält sich die Usninsäure wie ein Harz, sie benetzt sich damit nicht. Gewöhnlicher Alkohol löst kalt kaum etwas davon auf, siedend so wenig, dafs man die Krystalle ohne merklichen Verlust damit waschen kann. Von Aether wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer und langsam aufgelöst, siedender Aether löst sie beträchtlich auf und setzt sie beim Erkalten in schwefelgelben, durchsichtigen Krystallen ab. Erhält man die Säure auf irgend eine Art, wie z. B. durch Zersetzung eines ihrer Salze in einer Flüssigkeit, worin die Säure selbst schwer löslich oder unlöslich ist, in sehr feiner Vertheilung, so kann ihre Farbe oft fast weifs erscheinen, unter allen diesen Umständen nimmt sie die schwefelgelbe Farbe wieder an, wenn man sie durch Auflösen in Aether und Abdestilliren desselben in größeren Krystallen zu erhalten sucht. In siedendem Terpentinöl, in heifsen, fetten Oelen löst sie sich gleichfalls und krystallisirt beim Erkalten mit unveränderter Farbe heraus. Demnach mufs man die gelbe Farbe als der Usninsäure eigenthümlich betrachten, wie es auch die weitere Untersuchung der Salze bestätigt.

In concentrirten Auflösungen der ätzenden Alkalien löst sich die Usninsäure besonders leicht beim Erwärmen auf und

bildet damit die Salze, die weiter unten beschrieben sind, aber bei Ueberschuß von Alkali haben diese Salze noch mehr als an und für sich die Eigenschaft, die Säure an der Luft in eigenthümliche, gefärbte Stoffe zu verwandeln. Wendet man eine concentrirte Aetzkallilauge an, so sieht man, wie beim Erhitzen von der Oberfläche der Flüssigkeit tief carminroth gefärbte Streifen niederfließen, setzt man dieses Erhitzen so lange fort, bis die Flüssigkeit tief dunkel roth gefärbt erscheint, und sättigt man mit Essigsäure, so erhält man einen goldgelben, flockigen Niederschlag, der in Alkohol mit gelber Farbe löslich ist, und nach Verdunsten desselben amorph und pulverförmig zurück bleibt. Verdünnte Aetzkallilauge löst ihn wiederum mit carminrother Farbe, die durch Schwefelwasserstoff nicht merklich verändert wird. Dieser goldgelbe Körper scheint die Verbindung eines carminrothen Farbestoffes mit Wasser zu seyn. Erhitzt man ihn nämlich bis zum Schmelzen, so erhält man eine carminrothe Masse, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe auflöst, woraus derselbe bei Zusatz von Wasser wiederum mit goldgelber Farbe gefällt wird. Uebergießt man diesen goldgelben Körper vor dem Schmelzen mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man schmutzig olivenfarbene Lösungen.

Setzt man die Einwirkung des Aetzkalis auf die Usninsäure länger fort, so erhält man beim Neutralisiren immer mehr braune Fällungen, endlich eine fast schwarze, theerartige Masse, die zu einem schwarzen, klebenden Körper eintrocknet.

Wendet man Ammoniak an, so erhält man einen ähnlichen Verlauf der Verwandlungen der Usninsäure, aber sie gehen viel langsamer vor sich, und es sind in der Flüssigkeit, die ebenfalls eine rothe, aber mehr weinrothe, als carminrothe Farbe nach mehreren Tagen an der Luft annimmt, stets gemengte Verbindungen verschieden oxydirter Körper vorhanden, deren Trennung nur bei Bearbeitung größerer Massen zu hoffen ist. Nach längerer Einwirkung des Ammoniaks erhält man einen in

der wässrigen Flüssigkeit nach Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks zum Theil löslichen, rothbraunen Farbestoff, der die Auflösung dunkel weinroth färbt. Diese Auflösungen werden, wie bei der in Aetzkalklauge auf ähnliche Weise erhaltenen gefärbten Flüssigkeit, durch Schwefelwasserstoff unmerklich verändert. Durch dieses Verhalten, so wie durch die Art der Entstehung, wobei Ammoniak unwesentlich, ist der aus der Usninsäure entstehende rothe Farbestoff von dem aus dem Orcin abgeleiteten verschieden.

Zur Darstellung dieser rothen Farbestoffe muß man die Usninsäure durchaus rein anwenden; hängt von den Harzen, die sie in den Flechten begleiten, noch eine geringe Quantität an, so erhält man in allen Fällen unrein olivenfarbene bis braune Auflösungen und Niederschläge.

Das Verhalten der Säure zu kohlensauren Alkalien wurde benutzt, um die Salze, die sie bildet, darzustellen, und in Verbindung mit den durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen die Formel und das Atomgewicht derselben festzustellen. Die wasserhaltigen neutralen Salze dieser Säure mit den Alkalien sind in größeren Krystallen farblos, in kleinen und unvollkommenen weiß und seidenglänzend, im Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Das Kalisalz erhält man, wenn die Säure auf obige Weise mit Aether dargestellt ist, oder überhaupt, wenn sie von den mit ihr in den Flechten zugleich vorkommenden Harzen befreit ist, unmittelbar durch Kochen einer Auflösung von kohlensaurem Kali im Ueberschuß mit der zerriebenen Säure. Da dieses Salz schwer löslich ist, so krystallisirt es beim Erkalten sogleich heraus und kann durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden.

Durch freiwillige Krystallisation aus wässrigem Alkohol kann man dieses Salz in großen Krystallen erhalten. War die Säure mit den obengenannten Harzen verunreinigt, so verhindern diese die Krystallisation und beschleunigen dadurch die

Oxydation dieser Säure. In diesem Falle gelingt die Darstellung am leichtesten, wenn man die Säure mit trockenem Kalihydrat zusammenreibt und dieses Gemenge in nicht so großen Portionen, daß die Flüssigkeit sich merklich erwärmt, in ein Wasser einträgt, in welches man fortwährend einen Strom Kohlensäure leitet. Im Ueberschuß hineingeleitete Kohlensäure zersetzt das gebildete Kalisalz nicht. Man erhält während dieser Operation, sobald das Aetzkali neutralisirt ist, das Kalisalz in feinen Schuppen krystallisirt, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Indessen ist es oft sehr schwer, auf diese Weise das Salz völlig weiß zu bekommen, beim Erhitzen bis zur Auflösung des gebildeten Salzes bilden sich dann oft die oben erwähnten rothen und braunen Zersetzungsproducte, die hartnäckig diesen Salzen anhängen. Das auf eine dieser Weisen dargestellte Salz enthält in diesem Zustande Krystallwasser, es ist das beständigste unter allen und eignet sich am besten, um die Erd- und Metalloxydsalze durch Wechselzersetzung darzustellen. Die Auflösung dieses Salzes in Wasser schäumt wie eine Seifenlösung, nur bei übermäßiger Verdünnung fängt es an, sich zu zersetzen, indem sich Flocken eines sauren Salzes ausscheiden. Da das Salz bei seiner schuppigen Beschaffenheit viel Wasser einschließt und, wie alle übrigen Salze, das Krystallwasser leicht bei gewöhnlicher Temperatur verliert, so konnte der Wassergehalt nicht mit Sicherheit ermittelt werden 0,457 des bei 100° getrockneten Kalisalzes gab beim Glühen und nachherigem Behandeln des Rückstandes mit kohlensaurem Ammoniak, 0,074 kohlensaures Kali = 0,0546 Kali = 11,05 Procent.

*Das Natronsals* verhält sich dem Kalisalz durchaus ähnlich, aber es zersetzt sich viel leichter, und die Säure verwandelt sich schneller in jene rothen und braunen Oxydationsproducte. Auf dieselbe Weise wie das Kalisalz, erhält man es durch Kochen einer Auflösung von kohlensaurem Natron mit der Säure

Löst man das neutrale Salz, welches man in sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Krystallen aus der alkalischen Mutterlauge erhält, in Wasser auf, welches man bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein saures Salz in gelben Flocken aus, die Flüssigkeit schäumt wie eine Seifenlösung, die abgeschiedenen Flocken oxydiren sich an der Luft schnell. Setzt man zu einer solchen heißen Lösung Alkohol, so klärt sich die Flüssigkeit wieder, aber die entstandenen Zersetzungsproducte hindern die Krystallisation und beschleunigen dadurch die Oxydation der Säure.

Das Ammoniaksalz erhält man, wenn man die reine Usninsäure mit absolutem Alkohol übergießt und in dieses Gemenge einen Strom Ammoniakgas leitet, bis die Säure gelöst ist, beim freiwilligen Verdampfen des Alkohols in nadelförmigen Krystallen. Diese geben an kochendes Wasser Ammoniak ab und scheiden die Säure in gelbweißen Flocken mit einem hartnäckig zurückgehaltenen Antheil Ammoniak aus.

Uebergießt man die gepulverte Säure mit einer Lösung von kohlen saurem Ammoniak, so entsteht ein saures Salz, welches in der Flüssigkeit, die kohlen saures Ammoniak enthält, unlöslich ist. Wäscht man aber das Salz mit Wasser, so nimmt das Wasser, sobald das kohlen saure Ammoniak, entfernt ist, davon auf und läßt, wie das obige Ammoniaksalz beim Kochen wiederum weißgelbe Flocken fallen, indem das Salz Ammoniak verliert. Läßt man die Lösung in Wasser in die zuerst abgelaufenen, kohlen saures Ammoniak haltenden, Flüssigkeiten, fließen, so scheidet sich die Verbindung wieder als hierin unlöslich aus.

Bringt man gepulverte Usninsäure in einem Becherglase, auf dessen Boden sich eine Auflösung von kohlen saurem Ammoniak oder Aetzammoniak befindet, so an, daß sie nur einen feuchten Atmosphäre von kohlen saurem oder ätzendem Ammoniak ausgesetzt ist, so verliert sie nach längerer Einwirkung

ebenfalls ihre gelbe Farbe, indem sie Ammoniak daraus aufnimmt, welches sich nachher bei Behandlung mit Kali zu erkennen giebt. Gegen Wasser verhielt sie sich in diesem Zustande wie die mit flüssigem, kohlensaurem Ammoniak behandelte Säure. Erst nach sehr langer Zeit nimmt sie bei dieser Behandlung eine braunrothe Farbe an.

Die Salze der Usninsäure mit den *Erden-* und *Metalloxyden* sind in Wasser fast unlöslich. Sie können sämmtlich durch Fällung des Kalisalzes mittelst der Auflösungen neutraler Erd- und Metalloxydsalze leicht dargestellt werden. Sie scheiden sich sogleich in amorphen Flocken ab, die sich beim Erhitzen meistens in mikroskopische Krystallkörner zusammen ziehen. Mit im Ueberschuss hinzugesetzten Fällungsmitteln gehen die meisten leicht in heissem Wasser lösliche Verbindungen ein, die sich beim Erkalten wiederum zersetzen und amorphe Niederschläge fallen lassen. Im Alkohol lösen sich die meisten, Aether zieht Usninsäure aus, absoluter Alkohol scheint nur die wasserhaltigen Salze zu lösen.

*Das Barytsalz* ist unter diesen das ausgezeichnetste. Da dieses Salz leicht rein erhalten werden kann, indem es deutliche Krystalle bildet, wenn man es unter Wasser erhitzt, oder wenn man es aus Alkohol krystallisiren läßt, so wurden zwei Barytbestimmungen damit vorgenommen. Die angewandten Quantitäten des Salzes wurden auf folgende Weise bereitet:

I. Eine Auflösung des Kalisalzes in heissem Wasser, die völlig klar war, wurde so lange mit verdünnter, heißer Chlorbariumlösung versetzt, bis letztere im geringen Ueberschuss vorhanden war und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Es löst sich nur ein Minimum und man erhält einen blendend weissen, seidenglänzenden Niederschlag durch das krystallinische, wasserhaltige Barytsalz. Dieses wurde abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Krystallwasser verliert dieses Salz, wie das Kalisalz, sehr leicht, und da es ebenfalls viel Wasser



mechanisch einschließt, so konnte der Wassergehalt nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Erhitzt man dieses Salz bei der Verbrennung sehr vorsichtig, so kann man den größten Theil der Säure daraus hinweg sublimiren, wodurch die Verbrennung sehr erleichtert wird. Das so erhaltene Salz wurde bei 100° getrocknet:

0,296 des trocknen Salzes gaben beim Verbrennen einen Rückstand von kohlenurem Baryt, der nach der Behandlung mit kohlenurem Ammoniak 0,066 wog = 0,0513 Baryt = 17,32 Procent.

II. Auf dieselbe Weise, aber mit dem Kalisalz einer zweiten Bereitung dargestelltes Salz, wurde in starkem Alkohol gelöst, und hieraus noch einmal krystallisirt, indem der Alkohol im Wasserbade verdampft wurde. In der Mitte des Gefäßes hatte sich eine Kruste reiner, gelblich weißer Krystalle abgesetzt, die zur Analyse verwandt wurden.

0,329 des bei 100° getrocknetes Salzes, gaben einen Rückstand, der nach Behandlung mit kohlenurem Ammoniak in 0,074 kohlenurem Baryt bestand = 0,057 Baryt = 17,47 Procent.

Das auf diese Weise aus Alkohol krystallisirte Salz ist wasserfrei, es löst sich nach der Krystallisation nicht wieder in Weingeist, wenn man es nicht vorher längere Zeit mit heißem Wasser behandelt, wobei es dann gewöhnlich schon verändert wird, und eine unreine, endlich braunrothe Farbe annimmt. Schon während des Abdampfens des Alkohols im Wasserbade oxydirt es sich, wo es an den Wänden des Gefäßes antrocknet. Die übrigen Salze dieser Säure mit den Erden sind von weißer Farbe und von viel weniger deutlicher Krystallisirbarkeit. Die Salze der *Metalloxyde* erhält man als amorphe Flocken, wenn man sie auf oben angegebene Weise darstellt.

Das *Bleisalz* ist weiß, das *Silbersalz* ist weiß, zersetzt sich sehr schnell und färbt sich schwarz. Das *Kupfersalz* ist

grasgrün, beim Reiben im Glasmörser wird es äußerst elektrisch, es hat eine constante Zusammensetzung, wenn man bei seiner Bereitung einen Ueberschufs des Fällungsmittels vermeidet. Bei seiner Darstellung wurde eine klare Auflösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Kupferoxyd so weit gefällt, daß noch ein Minimum des Kalisalzes gelöst blieb. Drei Bestimmungen des Kupferoxydes in diesem Salze von drei verschiedenen Bereitungen gaben denselben Kupferoxydgehalt.

0,461 des bei 100° getrockneten Kupferoxydsalzes gaben 0,047 Kupferoxyd = 10,2 Procent. Eine zweite Bestimmung gab 10,28, eine dritte 10,34.

Alle Salze der Usninsäure werden leicht durch die starken und schwachen Säuren, wobei die Kohlensäure ausgenommen, zersetzt, aber mehr oder weniger vollständig. Zersetzt man ihre Salze in Wasser oder wässrigen Lösungen, so ist es fast unmöglich, die Säure rein zu bekommen, sie behält einen Rückhalt der Base und entzieht sich durch ihr dem Fett ähnliches Verhalten der ferneren Einwirkung der Säuren. Aus der wässrigen siedenden Lösung des Kalisalzes durch Salzsäure abgeschieden, hinterließ die Säure noch einen Rückstand von 2—3 Procent Kali beim Verbrennen. Scheidet man die Säure aus einem Gemenge von schwächerem Weingeist und Ammoniak durch Neutralisation mit einer Säure, so behält sie ebenfalls leicht einen Rückstand von Ammoniak, den man durch Kali nachweisen kann, den sie aber durch Trocknen verliert. Will man die Säure aus einem ihrer Salze rein darstellen, so muß man Weingeist zur Auflösung der Salze anwenden, und hierin dieselben durch eine Säure zersetzen. Durch Kochen der gefällten Säure mit einem durch irgend einer stärkern Säure angesäuerten Alkohol, können diese Rückhalte sämtlich entfernt werden.

Bei vollkommener Reinheit der Säure gelingt die Darstellung der Salze überaus leicht, dagegen verliert man leicht die angewandte Substanz im entgegengesetzten Falle. Die oben

erwähnten Harze verzögern die Krystallisation der Salze, die sich in Auflösungen, namentlich beim Erhitzen, sehr leicht oxydiren, die entstandenen Oxydationsproducte erschweren die Krystallisation noch mehr, und man erhält dunkel olivenfarbene oder braune Flüssigkeiten, die beim Zusatz von Säuren braune oder rothbraune Flocken fallen lassen.

In dem bisherigen sind vier Bestimmungen der Base in den Salzen der Usninsäure enthalten, mit Hülfe deren sich vereint mit den durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen die Formel für die Säure, so wie das Atomgewicht derselben, feststellen läßt.

Bei der Elementaranalyse wurde gegen das Ende der Verbrennung Sauerstoffgas über das Kupferoxyd geleitet, indem mehrfach wiederholte Analysen auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd allein angestellt, nicht zu genügender Uebereinstimmung gebracht werden konnten, was theils in der großen Schwerverbrennlichkeit der Kohle, die die Säure hinterläßt, theils in der Sublimirbarkeit derselben seinen Grund hat. Die zur Verbrennung angewandte Säure war durch Ausziehen der Flechten mit Aether auf die oben beschriebene Art erhalten.

I. 0,32 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,14 Wasser und 0,748 Kohlensäure = 4,85 pCt. Wasserstoff und 63,8 Kohle.

II. 0,358 auf dieselbe Weise getrockneter Substanz von einer zweiten Bereitung gaben 0,16 Wasser und 0,836 Kohlensäure = 4,95 pCt. Wasser und 63,76 Kohle.

III. 0,397 bei 100° getrocknetes Kupferoxydsalz, gaben 0,832 Kohlensäure und 0,157 Wasser = 4,38 pCt. Wasserstoff und 57,2 Kohle.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel der Säure:

$$38 \text{ At. Kohlenstoff} = 2854,56$$

$$17 \text{ At. Wasserstoff} = 212,16$$

$$14 \text{ At. Sauerstoff} = 1400,$$

und das Atomgewicht der Säure = 4467.

Berechnet man nach diesem Atomgewicht die procentische Zusammensetzung der Säure und der Salze, so erhält man durch folgenden Vergleich Zahlen, die mit den gefundenen zur Genüge übereinstimmen.

Für die Usninsäure:

	berechnet.	gefunden.
1) 38 At. Kohlenstoff	= 63,9 . . . . .	63,8
2) . . . . .	63,9 . . . . .	63,76
1) 17 At. Wasserstoff	= 4,75 . . . . .	4,85
2) . . . . .	4,75 . . . . .	4,95.

Für das Kupferoxydsalz:

	berechnet.	gefunden.
1 At. Kupferoxyd	= 495,7 . . . = 10,0 . . .	10,2
38 At. Kohlenstoff	= 2854,5 . . . = 57,5 . . .	57,2
17 At. Wasserstoff	= 212,2 . . . = 4,3 . . .	4,38
14 At. Sauerstoff	= 1400,0 . . . = 28,2 . . .	
	<hr/> 4962	100,0.

Für das Kalisalz:

	berechnet.	gefunden.
1 At. Kali	= 589,9 . . . . .	11,66 . . . . .
1 At. d.Säure	= 4467,	
	<hr/> 5058.	

Für das Barytsalz:

	berechnet.	gefunden.	
		I.	II.
1 At. Baryt	= 956,8 . . . . .	17,66 . . . . .	17,47 . . . . .
1 At. Säure	= 4467,		
	<hr/> 5424.		

Hieraus geht also hervor, daß die Zusammensetzung sowohl der freien, als der an Basen gebundenen Usninsäure, durch die Formel  $C_{38} H_{17} O_{14}$  ausgedrückt werden muß, wobei es allerdings ein auffallender und ungewöhnlicher Umstand ist, daß die krystallisirte Säure kein basisches, durch andere Basen ab-

scheidbares Wasser zu enthalten scheint. Indessen ist es möglich, dafs sie dieses Wasseratom unter Umständen wirklich aufnehmen kann, dafs sie es aber, bei ihrer schwachsauren Natur, eben so leicht fahren läfst, wie die anderen Basen. Nimmt man in der krystallisirten Säure einen Wassergehalt an, der bei der Vereinigung mit den obengenannten Basen abgeschieden würde, und berechnet man in dieser Voraussetzung die Procentmengen dieser Basen und den Kohlenstoff und Wasserstoff im Kupfersalz, so erhält man Baryterde = 18,0, Kupferoxyd = 10,22, Kali = 11,9 Kohlenstoff = 58,8, Wasserstoff = 4,6, Zahlen, die alle höher sind, als die wirklich gefundenen Mengen und die also deutlich zeigen, dafs bei der Vereinigung der Usninsäure mit Basen kein Wasser abgeschieden wird. Wollte man ferner die 14 At. Sauerstoff als eine weniger wahrscheinliche Zahl betrachten, so könnte man annehmen, dafs der oben angegebene Wasserstoffgehalt zu grofs und dafs die Formel für die Säure eigentlich =  $C_{18} H_8 O_7$  sey, demzufolge dann die Salze saure Salze wären und die Formel z. B. des Kupfersalzes  $Cu + 2C_{18} H_8 O_7$ .

Die procentische Zusammensetzung für die Säure wäre hiernach so:

Kohlenstoff	=	64,09
Wasserstoff	=	4,08

und für die obenerwähnten Salze fände man Kupferoxyd = 10,0, Kali = 11,69 und Baryt = 17,6, welche aber ebenfalls nicht so gut mit den oben gefundenen Resultate übereinstimmen, als die daraus gesuchte Formel.

Gegen schwächere Säuren und gegen die starken im verdünnten Zustande, verhält sich die Usninsäure indifferent. Salpetersäure wirkt langsam darauf ein, selbst beim Kochen, schneller wirkt rauchende Salpetersäure, welche dieselbe in ein gelbbraunes Harz von eigenthümlichem Geruch verwandelt. Salzsäure

und Chlor wirken nicht merklich auf sie ein. Concentrirte Schwefelsäure löst die Usninsäure zu einer gelben Flüssigkeit auf, die beim Zusatz von Wasser die Säure wiederum in gelblich weißen Flocken fallen läßt, welche beim Erwärmen sich zusammenziehen und ihre gelbe Farbe wieder annehmen. Sättigt man die Auflösung mit kohlensaurem Baryt, und setzt man darauf Wasser hinzu, so erhält man schwefelsauren Baryt und das oben beschriebene Barytsalz, welches man mit Alkohol ausziehen kann. Beim Erhitzen der Usninsäure in Schwefelsäure wird sie zerstört.

In allen Flechten, in welchen ich Usninsäure fand, wurde sie begleitet, wie schon oben bemerkt ist, von verschieden gefärbten Harzen, die in ihrem Verhalten zum Theil Aehnlichkeit mit den Zersetzungsproducten der Usninsäure hatten. Diese Harze erschienen schon an Farbe verschieden in einer und derselben Flechtenspecies, wenn sie von verschiedenen Unterlagen gesammelt wurden. Bei den von Buchen gesammelten Quantitäten der Usnearten erschien das mit Alkohol ausgezogene Harz schön smaragdgrün in der Auflösung, bei von Lerchentannen gesammelten olivengrün. Mit den durch ätzendes Ammoniak eingeleiteten Zersetzungsproducten der Usninsäure theilten diese Harze die Eigenschaft, durch Ammoniak in rothe Farbstoffe überzugehen, die aber in dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff entfärbt wurden, wodurch sie sich von den vorhergehenden unterschieden. Aetzkali verwandelt sie zuerst in dunkelolivfarbene Zersetzungsproducte, die später braunroth werden. Hat man diese Harze aus Usninsäure zu gleicher Zeit in Ammoniak gelöst, so erhält man mit der Zeit eine weinrothe Auflösung an der Luft, aus welcher man durch Zusatz von kohlensaurem Kali den aus der Usninsäure entstandenen Farbstoff einigermaßen ausfällen kann, indem dieser damit unlösliche Verbindungen, der aus dem Harze entstandene dagegen lösliche Verbindungen eingeht.

Wendet man, um diese gefärbten Auflösungen aus der Usninsäure zu erzeugen, ein Gemenge von Ammoniak und Alkohol an, so erhält man sie viel langsamer; je nachdem sie mit der Luft in Berührung kommen, nehmen die Flüssigkeiten, namentlich beim Erwärmen, verschiedene Farben an, sie erscheinen oft ganz grün, wie die Lösungen der grünen Harze in Weingeist, aber sie werden sogleich weiter durch die Entstehung der rothen Farbstoffe dunkel gefärbt. Ob in der That diese begleitenden Harze durch Gegenwart anderer Körper aus der Usninsäure entstehen, konnte nicht mit den bisherigen Mitteln entschieden werden.

Ich habe bisher vorzugsweise die chemischen Eigenschaften der Usninsäure untersucht und hier mitgetheilt. In Bezug auf die Physiologie der Flechten sind die oben erwähnten, aus dieser Säure gebildeten Farbstoffe von Interesse, indem sie über die Bedeutung dieser Säure für die verschiedenen Flechtenspecies, die sie enthalten, Aufschluss zu geben scheinen. Ich halte es für unzweifelhaft, dafs diese Säure sowohl das Material zur Färbung der Fruchtscheiben einerseits, als anderseits die Färbung des Thallus selbst bedinge. Leichter als bei den übrigen Flechten gelang die Nachweisung der Ablagerungsstätte der Usninsäure in den Usnearten. Bei dieser Flechte ist die Markschrift aus fadenförmigen, farblosen Längszellen besonders dicht, sie hängt durch ästige, stärkere, ebenfalls farblose Zellen, in deren Winkeln die kugelförmigen Keimzellen zerstreut liegen, mit der Rindenschicht zusammen, welche selbst aus sehr feinen, verworrenen Zellen besteht. Bei einem Querschnitt sieht man unter dem Mikroskop die Rindenschicht am äußeren Rande stärker nach innen zu blafs gefärbt, die kugeligen Zellen schliessen in einer gröfseren farbenlosen Zelle eine zweite kleinere ein, die homogen grün gefärbt erscheint. Die übrigen beiden, vorhergenannten Zellenarten erscheinen farblos. Es wurde nun eine hinreichende Quantität der Markschrift, die von den übrigen Zel-

lenschichten sich leicht trennen läßt, mit Ammoniak und Weingeist ausgezogen, wodurch nur ein gelbes Extract aber keine Usninsäure erhalten wurde. Wurden nun Querschnitte von wiederholt mit Aether behandelten Flechten unter das Mikroskop gebracht, so erschienen die kugelförmigen Zellen mit noch zum größten Theil unveränderter Farbe. Nur eine sehr geringe Zahl war entfärbt. Der Aether, der nun Usninsäure aufgelöst enthält, giebt beim Abdestilliren bis zur Trockne und Behandeln des trocknen Rückstandes mit Alkohol, wodurch die oben genannten Harze aufgelöst, die Usninsäure dagegen abgetrennt wird, nur ein Minimum des grünen Harzes zu erkennen. Behandelt man nun diese Flechten weiter mit Alkohol und Ammoniak, so erscheinen auch die kugeligen Zellen entfärbt, die kleinen eingeschlossenen Zellen sieht man farblos und auf verschiedene Weise zusammengefallen. Die Flüssigkeit dagegen hat nun selbst eine smaragdgrüne Farbe angenommen, und sie enthält dieses grüne Harz vorzugsweise gelöst. Stellt man diese Thatsachen zusammen, so ergiebt sich der Schluss, dafs die Usninsäure in der Rindenschicht, das grüne Harz dagegen in der Schicht der kugeligen Zellen abgelagert sey. Ganz ähnlich in Beziehung auf die Färbungen der beiden äufseren Zellenschichten, verhielten sich die Harze und die Usninsäure auch bei Behandlung der übrigen Flechten, die die Säure enthalten, mit Aether und dann mit Ammoniak und Weingeist. Dazu standen nun die Farben der Flechten zu einander in der Relation, dafs, sowie die schwefelgelbe Farbe zunahm, auch der Gehalt an Usninsäure, verglichen mit der Masse der Flechte, zunahm, worauf weiter unten aufmerksam gemacht ist. Die Farben der Fruchtscheiben derselben Flechten sind verschieden, braun, rothbraun, schwarz oder carminroth, oder sie sind mit dem Thallus fast gleichgefärbt. Es ist nun oben bei der Untersuchung der Usninsäure gezeigt, wie eben diese Reihe von Farbstoffen durch Oxydation der Usninsäure dargestellt wurde.



Es möchte nun im allgemeinen sehr schwer und für eine sehr große Zahl von Flechten unmöglich seyn, eine hinreichende Menge dieser Farbstoffe aus den Fruchtscheiben zu gewinnen, um sie einer chemischen Untersuchung unterwerfen zu können. Dagegen schien es leichter ausführbar, die ausgezeichneten Farben, wie die carminrothen mancher Cladonien, die Usninsäure enthalten, mit dem gleichfarbigen, wie oben erwähnt, durch Behandlung der Usninsäure mit Kali erhaltenen, geschmolzenen Farbstoff, durch Auffindung eigenthümlicher Reactionen zu vergleichen. Zu dem Ende wurden folgende Species einer genaueren Untersuchung unterworfen: *Cladonia digitata* Fries, in der Umgegend von Lüneburg gesammelt. *Cladonia bellidiflora* Fries vom Harz, in der Umgegend von Osterode, so wie *Cladonia macilentata* Fries, eben daher. Sowohl die fruchtbaren als die noch unfruchtbaren Individuen enthalten Usninsäure, und es scheint demnach diese in der That in den Flechten eine Umwandlung in die carminrothen Farbstoffe der Fruchtscheiben zu erleiden. Die Fruchtscheiben erscheinen in der Jugend scharlachroth, werden immer mehr carminroth und endlich braun bis schwarzbraun. Befeuchtet man die carminrothen mit Ammoniak, so färben sie sich augenblicklich dunkelbraun. Uebergießt man sie mit Ammoniak, so zieht dieses den rothen Farbstoff aus und färbt sich weinroth, Aetzkali nimmt den Farbstoff mit einer ähnlichen Farbe auf. Schwefelwasserstoff verändert diesen Farbstoff nicht merklich in den alkalischen Lösungen. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff sogleich mit schön carminrother Farbe und läßt ihn bei Wasserzusatz mit goldgelber Farbe fallen. Diese Reactionen stimmen mit dem ebengenannten carminrothen, aus der Usninsäure erzeugten Farbstoff überein. Untersucht man die Fruchtscheiben unter dem Mikroskope, so findet man die fruchtbaren Schläuche, begleitet von parallelen, verticalen, fadenförmigen Zellen, die an

der Basis blafs, nach den Eaden zu tiefer roth, durch einen körnigen Niederschlag gefärbt erscheinen. Die Vergleichung dieses natürlich in den Flechten erzeugten Farbestoffes, so wie die seiner allmäligen Veränderungen in der Natur, mit dem künstlich erzeugten und dessen Umwandlung durch Oxydation bei Gegenwart einer Base, scheinen den oben aufgestellten Schluss über die Bedeutung der Usninsäure für die Flechten, die sie enthalten, festzustellen, wenn man dabei, wie weiter unten gezeigt werden wird, bemerkt, dafs die gelbe Farbe des Thallus in dem Mafse zunimmt, als die Flechten mehr von dieser Säure enthalten. Wollte man nun einen Versuch machen, die obige Untersuchung der Säure zur Nachweisung der Art und Weise der Verwandlung, so wie der Form in der sie in den Flechten enthalten ist, zu benutzen, wobei man gewifs berücksichtigen mufs, dafs, abgesehen von der Lebensthätigkeit der Gewächse, nicht einmal die mechanische Wirkung der Zellen als völlig unwesentlich betrachtet werden darf, so wäre zunächst die Möglichkeit einer Auflösung der Usninsäure aufzusuchen. Da sie an und für sich an der Luft unverändert bleibt, und sich gegen Wasser wie ein Fett verhält, da ferner die schwächsten Säuren, mit Ausnahme der Kohlensäure, sie aus ihren Salzen austreiben, so würde sich hieraus ergeben, dafs sie auf blofs chemischem Wege nicht mit den Basen pflanzensaurer Salze unmittelbar in Verbindung treten könne. Berücksichtigt man aber hierbei, dafs die Flechten das Wasser zunächst mechanisch wie ein Fließpapier einsaugen, so würde sich zugleich ergeben, dafs das kohlen saure Ammoniak des Regenwassers oder des Bodens, als solches in die Flechten gelangen kann. Da nun, wie oben gezeigt wurde, die Usninsäure aus einer Auflösung von kohlen saurem Ammoniak das Alkali aufnimmt und hiernit eine in Wasser schwer lösliche Verbindung bildet, so sieht man hierin die Möglichkeit einer Auflösung, so wie die der Bildung

der oxydirbaren Salze durch Wechselzeretzung. Die allgemeine Erfahrung, daß Flechten einer feuchten Atmosphäre besonders bedürfen, scheint hiermit im Einklange zu stehen. Läßt man Ammoniak auf Flechten einwirken, so erhält man überall kräftige Reactionen. Was nun die Form anbetrifft, in der die Usninsäure in den Flechten enthalten ist, so ergab die obige Untersuchung, daß besonders leicht die löslichen Salze der Usninsäure sich oxydirten, deren Basen sich auf die alkalischen reduciren. Die unlöslichen usninsäuren Salze oxydiren sich im trocknen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur zwar schwer, aber sie sind, wenn ihre Basis eine Erde ist, weiß. Für diejenigen Flechten, deren Farbe eben schwefelgelb erscheint, oder diese wenigstens erkennen läßt, würde sich demnach ergeben, daß sie die Usninsäure als solche enthalten, wofür noch der Umstand spricht, daß die Farben dieser Flechten, so lange sie vegetiren und nicht zu heftigen äußeren Einflüssen ausgesetzt sind, sehr constant gefunden werden.

Für diejenigen Flechten dagegen, die sich oft durch eine silberweiße Farbe auszeichnen, wie z. B. *Cladonia rangiferina*, scheint es aus demselben Grunde wahrscheinlich, daß sie Erdsalze der Säure enthalten, womit sich der Umstand, daß man diese Flechten schon in früher Jugend theilweise in braune Färbungen übergehen sieht, vereinigen läßt. Es ergab sich im übrigen bei diesen Untersuchungen, daß man die Schlüsse über die Vegetationsproducte nicht weiter ausdehnen dürfe, als auf die vorher untersuchten Species selbst. Sogar die rothen Fruchtscheibenfärbungen bei den verschiedenen Flechten, die Usninsäure enthalten, sind nicht dieselben, es findet sich diese Säure begleitet von anderen, zum Theil auch krystallisirbaren Stoffen, die an den Färbungen mit Theil haben. Nur so viel scheint über die Färbungen der verschiedenen Flechten allgemeiner zu seyn, daß

die Rindenschichten besonders mit *verschiedenen* Stoffen angefüllt sind, die die dahinter liegende Schicht der grün oder gelbgrün gefärbten kugeligen Zellen modificiren.

Im Verhältniß der Quantität der Säure zur Masse der Flechten sind besonders die eigentlich schwefelgelben Flechten merkwürdig, als deren Repräsentanten ich untersuchte *Parmelia Haematomma* Fries. Lich. 154, vom Sandstein in der Umgegend von Göttingen. Sie enthält noch einen zweiten krystallisirbaren Stoff in geringer Menge. Ferner: *Biatora lucida* Fries. Lich. 279, vom Thonschiefer in der Nähe von Osterode, und vorzugsweise *Lecidea geographica* Fries. Lich. 326, vom Granit des Brockens.

Zur Darstellung dieser Säure am meisten geeignet fand ich *Parmelia sarmentosa* Ach. meth. *Alectoria sarment.* Ach. lich. *Evernia sarm* Fries. Diese Flechte war in der Nähe des Odersees am Harz gesammelt, ihre Farbe ist gelbgrün, sie enthält eine bedeutende Quantität der Säure und gewinnt oft eine enorme Größe, dazu kommt sie in höheren *Gebirgen* häufig vor.

Vorzugsweise verbreitet ist die Usninsäure in der Gattung *Cladonia*. In allen Species dieser großen Gattung, die ich bisher untersuchte, fand ich dieselbe, weshalb ich nur diejenigen auführe, die sich zur Darstellung etwa eignen. Es sind sämtliche Species die carminrothe Fruchtscheiben tragen, außerdem besonders *Cladonia uncinata* Fries. etc.

Als ein Beispiel des Vorkommens der Säure in der Gattung *Lecanora* führe ich noch an: *Lecanora ventosa* Fries. *Lec. cruenta* Ach. Sie ist hier begleitet von einem zweiten krystallisirbaren Körper, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Diesen Flechten wären nun noch diejenigen hinzuzufügen, in welchen die Herren Dr. Rochleder und Heldt die Säure fanden. Es ist gleichfalls bemerkenswerth, daß sich alle die Flechten, welche von jenen Chemikern zur Darstellung der

Lecanorsäure angewandt wurden, durch einen grauen oder blaugrauen Thallus auszeichnen, so dafs diese Säure im vertheilten Zustande in der Rindenschicht abgelagert, auf eine ungleiche Weise die Farbe der grünen kugeligen, dahinterliegenden Zellschicht zu modificiren scheint.

Endlich will ich noch einige besondere Versuche angeben die ich mit Flechten angestellt habe:

Beobachtet man die oben schon bemerkte *Lecidea geographica*, so findet man sie an, für ihre Vegetation besonders günstigen Orten, wie z. B. am Brocken, wo sie oft in weiter Ausdehnung die Granitfelsen bedeckt, von einer rein und intensiv schwefelgelben Farbe. In niederen Gegenden hat sie einen dünneren und zugleich mehr grün erscheinenden Thallus. Abgestorbene Exemplare erkennt man dagegen an einem ausgebleichten, weiflichgrauen Thallus. Wurden ganz lebhaft gelb gefärbte Exemplare, die schon mehrere Jahre aufbewahrt waren, in einem Becherglase aufgehängt, auf dessen Boden sich eine Lösung von kohlen saurem Ammoniak in Wasser befand, so sah man die zuvor aufgeweichte Flechte schon nach einigen Tagen mit carminrothen Tröpfchen bedeckt. Nach öfterem Abspülen und fortgesetzter Behandlung, verloren sie die Usninsäure auf diese Weise, und waren den in der Natur aufgenommenen ausgebleichten durchaus ähnlich.

Beobachtet man die oben genannten Parmelien, die Usninsäure enthalten, so sieht man, dafs sie da ihre Farbe lange unverändert erhalten, wo sie feuchte und schattige Orte finden. Sterben sie ab, so nehmen sie verschiedene olivenfarbene bis braune Färbungen an. Ebenso nehmen ihre Oberflächen braune bis schwarze Farben schon während ihrer Vegetation an, wo sie äufseren Einflüssen, namentlich dem Sonnenbrand, besonders ausgesetzt sind. Wurden einige derselben z. B. *Parmelia fraxinea*, *farinacea*, *Usnea florida*, wiederholt mit Ammoniak be-

feuchtet, oder in einer feuchten Atmosphäre von kohlenurem Ammoniak aufgehängt, so gingen sie sehr schnell in braun bis schwarz gefärbte über, wenn sie wiederholt scharf getrocknet wurden.

Setzt man verschiedene Cladonien einer Atmosphäre von kohlenurem Ammoniak aus, und hält man die Flechten stets feucht, so nehmen die rothen Fruchtscheiben bald eine braune Farbe an, die Farben des Thallus bleichen aus.

Einige fernere Untersuchungen, die sich auf die Vergleichung der unorganischen Bestandtheile der Flechten beziehen, werde ich in der Folge mittheilen. Eine genauere Kenntniss der Vegetationsproducte der Flechten setzt zunächst noch die Untersuchungen möglichst vieler verschiedener Arten voraus.

Ich werde mich in Verbindung mit meinem Freund Schnerdmann noch längere Zeit damit beschäftigen. Vorläufige Untersuchungen einer ziemlich grossen Anzahl Flechten führten uns bereits auf die Entdeckung noch anderer zum Theil krystallisirbarer Stoffe. Es scheint uns, dass, wo der Thallus im trocknen Zustande weisgrau oder blaugrau erscheint, überall farblose, in vertheiltem Zustande weisse Körper in der Rindenschicht abgelagert sind, die sich wie schwache Säuren verhalten, und sämmtlich in der Beziehung zu kohlenurem Ammoniak stehen, dass sie dieses aufnehmen und dadurch Salze bilden, die mit ihren Oxydationsproducten die verschiedenen Farben des Thallus und der Fruchtscheiben der Flechten bedingen.

---