

(in nördlicheren Gegenden ein Theil der Blüthen gewöhnlich durch Zwiebelknospen ersetzt; in wärmeren Gegenden meist ohne solche Zwiebelknospen; letztere Form: *A. pallens* L., DC.; *A. paniculatum* Gren. et Godr., nicht Linné. Mit purpurnen Perigon: *A. intermedium* DC.)

4. Pollenblätter noch einmal so lang als das Perigon.

A. carinatum L.

(in nördlicheren Gegenden ein Theil der Blüthen gewöhnlich durch Zwiebelknospen ersetzt; in wärmeren Gegenden meist ohne solche Zwiebelknospen; letztere Form: *A. pulchellum* Don.)

Pollenblätter beiläufig so lang als das Perigon. 5.

5. Perigonblätter spitz oder kurz zugespitzt; Laubblätter schmal, nur 1—2^{mm} breit. 6.

Perigonblätter stumpf, gerundet, gestutzt oder schwach ausgerandet, in der Mitte der Ausrandung mit einem durch den auslaufenden Mittelnerv gebildeten aufgesetzten kallösen Spitzchen; Laubblätter 2—5^{mm} breit. 7.

6. Dolde armbüthig (6—15blüthig); Blütenstiele nahezu gleich lang, beiläufig zweimal so lang als die Perigone

A. Sibthorpianum R. et Sch.

(*A. montanum* S. et Sm., non Schmidt Fl. böhm.)

Dolde reichblüthig; Blütenstiele von ungleicher Länge, die längeren 3—vielfach länger als die Perigone

A. tenuiflorum Tenore

(*A. paniculatum* Koch Syn. ed. II.; non Linné).

7. Das längere Blatt der zweitheiligen Blüthenscheide 3—10mal so lang als die Blütenstiele. Perigon 5—7^{mm} lang; Antheren zur Hälfte über das Perigon vorragend, von den Perigonblättern nicht vollständig verdeckt; Kapsel so lang als das Perigon

A. paniculatum L. (*A. fuscum* W. K.).

Das längere Blatt der zweitheiligen Blüthenscheide 1—2mal so lang als die Blütenstiele. Perigon 6—8^{mm} lang; Antheren über das Perigon nicht vorragend, vollständig eingeschlossen; Kapsel kürzer als das Perigon

A. Fussii Kerner*).

*) Im östlichen Siebenbürgen auf dem Öcsem etc.



Chemische Untersuchung der Nostochaceen.

Von Dr. Jonas Rudolph Strohecker.

I.

Nostoc commune.

Voruntersuchung.

Es wurden zwei Localformen von *N. commune* in Untersuchung genommen; die eine, die gewöhnliche, wurde am Abhange vor dem

Universitätsgebäude, die andere auf Mauern, namentlich in der Künstlergasse dahier, gesammelt. Beide ergaben das gleiche chemische Untersuchungsergebnis.

Die Pflanze wurde zunächst zerkleinert im Reagenrohr erhitzt. Essigsäure-Dämpfe und Geruch nach verbranntem Zucker; der Rückstand, mit Wasser ausgelaugt, gibt an letzteres Zucker ab. Die Pflanze enthält sonach einen der Stärkemehlgruppe angehörigen Körper.

Hierauf zeigte sich, dass *N. commune* einen in Wasser löslichen und einen, bis auf einen geringen Rückstand, in Aetzkali und -Natron auflösbaren Theil hat.

Es wurde nun nach und nach mit Aether, siedendem Alkohol, siedendem Wasser, Aetzkali und schliesslich mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf die nach dem Trocknen gepulverte Pflanze eingewirkt und die so erhaltenen fünf Abtheilungen der Untersuchungsmaterie je einzeln geprüft.

1. Der ätherische Auszug ergab nur einigen grünen Farbstoff und dunkles Extrakt.

2. Der Auszug mit siedendem Alkohol reagirt sauer und scheidet bei langsamem Verdunsten, nach Art der Krystallisation, theils auf der Mitte seiner Oberfläche, theils am Boden des Arbeitsgefässes dünne, an Krystalle erinnernde Blättchen aus. Die Säure, welche hier vorliegt, wird jedoch ohne Anwendung ganz grosser Mengen der Pflanze nicht gesammelt und noch weniger untersucht werden können.

Bei dieser Krystallisationserscheinung schied der Alkohol, ebenso wie der Aether, am Rande des Arbeitsgefässes grünen Farbstoff aus.

3. Das wässrige Decoct wurde durch Koliren von seinem Rückstande getrennt; heiss war dasselbe klar, aber nach dem Erkalten fiel ein weisses bei Erhitzen wieder sich lösendes Pulver, auf gleiche Weise wie Inulin heraus. Aus der klaren Flüssigkeit fällt Alkohol — es wurde hier nach Gottlieb's Darstellung des Paramylon*) (Annal. d. Pharm. 75, 51) und Stüde's Darstellung des Evernin (Annal. der Chem. CXXXI, 241) verfahren — einen weissen, flockig-fädigen Körper, welcher sehr leicht in Wasser und ätzenden fixen Alkalien sich löst, mit HCl in der Wärme schnell in Zucker übergeht und ebenso rasch oder noch rascher von NO_3H in Oxalsäure verwandelt wird. Mit HCl fällt der beobachtete, der Stärkemehlgruppe angehörende Körper nicht aus seiner kalischen Lösung und unterscheidet sich dadurch von Gottlieb's Paramylon.

Ich stellte den Stärkekörper **) in grösserer Menge dar; er fiel theils flockig-fädig, von Farbe schneeweiss, theils in fädigen Klump-

*) Sein Entdecker hat es in *Euglena viridis* und in neuester Zeit Dr. Werner Schmidt und der Verfasser weiter verbreitet gefunden.

**) Es hat sich indessen durch die Fortsetzung der Untersuchung bewiesen, dass derselbe ein secundäres Produkt aus dem Nostocium ist, welcher Wasser aus der Pflanze aufnimmt.
Der Verf.

chen aus, welche letztere etwas bräunlich erschienen, ohne jedoch einen chemischen Unterschied von jenem Theile des Niederschlags zu verrathen. Es wurde auf einem kleinen Colatorium gesammelt und zur Reinigung nochmals in Wasser gelöst; der Körper gab einen sehr gleichmässigen, glänzenden, kleister-gummiartigen Schleim, der wieder mit Alkohol versetzt wurde. Der so gereinigte Niederschlag, zwischen Leinwand gepresst, sollte nun getrocknet werden, nahm jedoch während dessen mehr eine braune Farbe an, welche alsbald nach seiner Entstehung schon gewahrt werden konnte, und hielt die letzten Reste von Wasser mit Energie fest; erst durch längeres Erhalten des Körpers bei 120° C. gab er dasselbe ab. Diese Eigenthümlichkeit, die man beobachten kann, wenn man den Körper in nicht ganz trockenem Zustande auf die Wage bringt und von 10 zu 10 Secunden die Weiterverschiebung gebraucht, stimmt mit der hydraulischen Natur des *N. commune* durchaus überein.

Die braune Farbe, welche der Körper gleich nach seiner Reindarstellung an der Luft anzunehmen beginnt, hat einen Stich in's Grüne, so dass die Farbe der Pflanze ein Product der Sauerstoffeinwirkung auf sein eigenthümliches Stärkemehl zu sein scheint, das mit Jod, ebenso wie Gottlieb's Paramylon, durchaus keine Färbung gibt und dadurch von dem Lichenin deutlich sich unterscheidet, ferner Aehnlichkeit mit Stüde's Evernin besitzt und von diesem namentlich durch sein Verhalten gegen Wasser die grösste Verschiedenheit haben wird.

Mit Bleiessig erhielt ich aus zwei verschiedenen verdünnten Lösungen des Stärkemehlkörpers einen Niederschlag von „röthlicher Farbe“, den ich zu zwei Elementaranalysen verwendete:

1. Analyse: 12·15 % C, 42·35 % H_2O , 46·64 % PbO .

2. Analyse: 14·19 % C, 41·42 % H_2O , 44·40 % PbO .

Die Ursache der Zahlenschwankung rührt von der Beimischung eines fremden, noch unbekannten Körpers der einen, zur Fällung verwendeten Lösung des fraglichen Stärkemehles her, was dadurch bewiesen ist, dass es der aus dieser Lösung erhaltene Niederschlag durch seine etwas veränderte Farbe verrieth. Bei der quantitativen Geringigkeit dieser Verunreinigung, welche Gegenstand der Hauptuntersuchung ist, wird aber von Bedenken über die Verbrennungsergebnisse Umgang genommen und zunächst die Formel des Bleiniederschlags bestimmt, um über die Natur des vorliegenden Körpers Klarheit zu erhalten.

Aus den Zahlen der ersten Verbrennung berechnet sich für den organischen Gehalt des Niederschlags die Formel $\text{C}_3\text{H}_{14}\text{O}_7$. Da diese jedoch im Hinblick auf die Zusammensetzung des dem vorliegenden Körper ähnlichen Evernins als die eines Hydratzustandes erscheint, auch Bleiniederschläge, die aus ganz concentrirten Lösungen des fraglichen Stärkemehles erhalten sind, anders aussehen, wie die analysirten, aus verdünnter Lösung gewonnenen, so wurde jene Formel verdoppelt und daher für das vorliegende Plombat die Zusammen-

setzung $C_6H_{14}O_7 + 7H_2O$, PbO angenommen*), was auch der hydraulischen Natur unserer Substanz (wie der der Pflanze) durchaus entspricht.

Was nun die Benennung meines Stärkemehles betrifft, so bin ich darüber nicht im Zweifel. Demselben, im Gegensatze zu Gottlieb's ähnlichen Paramylum, den Namen Metamylum beizulegen, ist gegenüber der Bezeichnung Inulin für einen dem Amylum näher wie jene beiden stehenden Körper, nicht anwendbar, und verbleibe ich deshalb bei dem Gebrauche, eine besondere Stärkemehlart nach ihrer Abstammung zu bezeichnen, nenne also die des *Nostoc commune* Nostochin,

von welchem ausser den bereits bezeichneten weiteren Eigenschaften Unlöslichkeit in Essigsäure und HCl anzuführen sind, sowie, dass Verbindungen mit KCl und NaCl, auf welche geprüft wurde, nicht haben nachgewiesen werden können, obgleich HCl in der kalischen Lösung des Nostochins einen Niederschlag nicht hervorbringt.

4. a) Der Rückstand der Wasserkochung, der frisch liniendicke Flocken, nach einigem Stehen und Abtrocknen eine lederartige, stark nach Leim riechende und dadurch entschieden an Leimtannat erinnernde Masse bildet, wurde mit Aetzkali und -Natron gekocht, in welchem er sich bis auf einen geringen Rückstand unter starker Ammoniakentwicklung löste. Diese Eigenthümlichkeiten weisen deutlich auf die Ansicht hin, dass die Albuminate eine Verbindung von Kohlenhydrat und NH_3 seien (Kekulé, organ. Ch. II. 356) und führen zu der weiteren Ansicht, dass hier das Kohlenhydrat, Nostochin nämlich, durch die Einwirkung von Aetzkali auf das Albuminat aus diesem frei wird. Die Hauptuntersuchung wird darüber entscheiden.

Aus der alkalischen Lösung des Wasserkochungsrückstandes wurde ferner durch Eintrocknen bei Ofenwärme mehrfach aber in kleinen Quantitäten, Lackmusblau erhalten (Orcin, Flechtensäure).

Um nun eine Säure, die ich in der alkalischen Lösung des Wasserkochungsrückstandes vermuthete, zu erhalten, wurde zunächst das Nostochin mit Wasser ausgefällt, das Kali des Filtrats mit SO_4H_2 entfernt, deren Ueberschuss durch NH_3 abgestumpft, zum Trocknen eingedampft und mit Aether ausgezogen, der eine gelbe, butterartige, aromatisch (etwa wie Nitrobenzol) riechende, sauer reagirende Substanz als Verdampfungsrückstand hinterliess. — Derselbe Körper wird durch seinen Geruch wahrgenommen, wenn man die kalische Kochung mit HCl versetzt.

Bei und nach dieser Einwirkung durch Alkali auf *Nostoc* wurden Zersetzungsprodukte der Albuminate, wie Ameisensäure, Leucin etc. noch nicht gewahrt.

b) Wird der Wasserkochungsrückstand anstatt mit Aetzkali mit HCl gekocht, so entwickelt sich CO_2 , es scheidet sich Nostochin aus,

*) Ein sich ergebendes geringes Uebergewicht von PbO in dieser Formel ist der Anziehung von CO_2 während der Fällung, Filtration und Auswaschung des Niederschlags zuzuschreiben.

und der grüne Farbstoff, welcher schon im Aether- und Alkoholauszug sich bemerklich macht, wird „prächtig chromgrün“, so dass die Frage aufzuwerfen ist, ob derselbe von dem Tallochlor (Schneidermann und Knop, Annal. d. Ch. LV. 144) chemische Verschiedenheit habe, und ihm für diesen Fall der Name „Nostochlor“ gebühre.

5. Der Rückstand der Kalikochung löst sich unter Entwicklung von CO_2 in HCl .

Auf das Material der drei letzten Abtheilungen der Untersuchungen vertheilt sich der anorganische Gehalt der Pflanze, welche „schwammartig“ in dem Regenwasser die löslichen Bestandtheile des Bodens aufsaugt, wobei indessen die Wurzel, die ich an mehreren Exemplaren von *N. commune* bei dem hiesigen Universitätsgebäude gefunden habe, nicht mitwirken, sondern nur als Haftorgan dienen wird; theils gehen also die Mineralstoffe unmittelbar durch Behandlung des getrockneten und gepulverten *Nostoc* mit Wasser, theils durch die aufeinanderfolgenden Einwirkungen von KOH und HCl in Lösung. NH_3 wird von der Pflanze gierig aufgenommen; in Salmiakgeist quillt sie stärker auf, als in reinem Wasser, und erklärt sich hieraus auch der Umstand, dass dieselbe ganz besonders nach Gewitterregen über den Erdboden sich erhebt.

Hauptuntersuchung.

1. Elementaranalyse des Nostochins.

Das oben beschriebene Nostochin wurde mehrfach verbrannt und folgendes Resultat erhalten:

1. Analyse: C 38.78 % — H_2O 63.41 %.

2. Analyse: C 37.18 % — H_2O 64.28 %.

Schon hieraus ergibt sich die in der Voruntersuchung vorausgesehene Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7$, und indem ich diese der Oeffentlichkeit übergebe, drücke ich meine besondere Freude darüber aus, hiermit die erste Isomere neben Stude's Evernin zu stellen *).

Zürich, Februar 1878.

Die Beckover Hügel.

Von Jos. L. Holuby.

Am 20. Juni vorigen Jahres ging mein längst gehegter Wunsch, die zwischen Beckov und Selec gelegenen Hügel zu besuchen, in

*) Wegen der starken Wasseranziehung des Nostochins, ist bei dessen Analyse eine besondere Einrichtung erforderlich, über welche die Fortsetzung d. A. mittheilen wird.