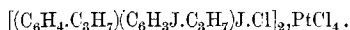


	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{21}J_2Cl_3Hg$	
Hg	25,08	25,21

6. *Monojod-di-p-propylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid*,

Die Jodiniumchloridlösung liefert beim Zusammentreffen mit Platinchlorid eine rosafarbige Fällung. Dies Salz zersetzt sich bei 140°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{38}H_{42}J_4Cl_6Pt$	
Pt	13,99	13,95

## Mittheilung aus dem botanischen Institut zu Münster i. W.

## Zur Kenntniss der Flechtenstoffe;

von *Wilhelm Zopf*.

[Elfte Mittheilung.]

(Eingelaufen am 4. April 1903.)

1. *Acarospora chlorophana* (Wahlbg.) Mass.  
 (Pleopsidium chlorophanum Körber; Lecanora flava  
 $\beta$  chlorophana Schaerer.)

Wie bereits früher (diese Annalen 284, 118 und 321, 44) gezeigt wurde, enthält die Flechte neben Rhizocarpsäure *Pleopsidsäure*. Da ich bei meinem vorjährigen Aufenthalte in den Oetzthaler Alpen Gelegenheit hatte, die Flechte aufs Neue und reichlicher als früher zu sammeln, so wurde es mir möglich, von der *Pleopsidsäure* ein paar Gramm für weitere Untersuchungen zu gewinnen.

Die Darstellung geschah diesmal in der Weise, dass ich 120 g der fein gepulverten Flechte im Extractionsapparate mit Aether erschöpfte, den Auszug bis auf ein kleines Volumen

abdestillirte, ihn 24 Stunden im bedeckten Gefäss stehen liess, die dunkelbraune Mutterlauge von der erhaltenen Krystallmasse absaugte und letztere von der beigemengten *Rhizocarpsäure* durch wiederholtes Waschen mit kleinen Mengen kalten Benzols befreite.

Die auf diese Weise bereits farblos gewordene Rohsäure befreite ich schliesslich durch fünfmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Benzol sowohl von Resten der *Rhizocarpsäure* als auch von den letzten Chlorophyll- und Harzspuren.

Es ist also Anwendung von Alkohol bei der Reinigung gänzlich vermieden worden.

An der so gereinigten *Pleopsidsäure* wurden folgende Eigenschaften festgestellt.

Im Capillarröhrchen langsam erbitzt, schmilzt sie bei  $131-132^{\circ}$ , nachdem sie schon von  $129^{\circ}$  an zu erweichen begonnen hat, zur farblosen Flüssigkeit, beim Erkalten wieder auskrystallisirend. In meiner ersten Mittheilung (diese *Annalen* **284**, 119) gab ich an, dass die Säure bei  $144-145^{\circ}$  glatt schmolz. Es handelte sich hierbei um ein Präparat, das nicht durch Umkrystallisiren aus Benzol, sondern durch dreimaliges Umkrystallisiren aus *Alkohol* gereinigt war. Ich besitze leider nichts mehr davon, vermuthe aber nach den im Folgenden mitgetheilten Erfahrungen, dass bei Anwendung von Alkohol eine partielle Veränderung erfolgt.

Dass die Krystalle dem *tetragonalen* System angehören und in schönen *tetragonalen Pyramiden* erhalten werden können, ist bereits früher gezeigt (diese *Annalen* **321**, 45).

Die optische Untersuchung der Chloroformlösung durch Herrn Geheimrath H. Salkowski ergab, dass die Säure *linksdrehend* ist,  $[\alpha]_D^{18^{\circ}} = -55^{\circ}$  bis  $60^{\circ}$ .

Alkohol, Benzol, Eisessig lösen bei gewöhnlicher Temperatur wenig, in der Wärme reichlich, Aether und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur besser als die genannten Mittel. Aus der heiss gesättigten Benzollösung fällt die Säure beim Erkalten fast vollständig wieder aus.

Von Aetzalkalien, kohlensauen und doppeltkohlensauen Alkalien wird sie leicht und ohne Gelbfärbung gelöst. Die Lösung in verdünnten Aetzalkalien giebt beim Schütteln bleibenden Schaum. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die alkoholische Lösung wird durch Spuren von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Lösung in Natriumcarbonat reducirt Permanganatlösung augenblicklich schon in der Kälte.

Die Elementaranalysen führten zu folgenden Werthen:

- I. 0,2353 g gaben 0,5932 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,1617 C und 0,1967 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,02201 H.  
 II. 0,2142 g gaben 0,5376 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,1467 C und 0,1839 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,0205 H.

	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden		
		I.	II.	Mittel
C	68,80	68,74	68,44	68,59
H	9,45	9,35	9,60	9,47

Die Bestimmung des Molekulargewichts geschah durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge (Indicator Phenolphthaleïn).

- 0,1129 g verbrauchten 8,07 ccm Lauge, Aeqgew. = 139,9.  
 0,1330 g „ 9,10 ccm Lauge, Aeqgew. = 146,1.

	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden für zweibasische Säure		
		I.	II.	Mittel
Molgew.	296	279,8	292,2	286

Das saure Silbersalz wurde in weissen Flocken erhalten, als die bei der Titration hergestellte Lösung des Natriumsalzes, nach Wegnahme der überschüssigen Natronlauge durch wenig Salpetersäure, mit Silbernitrat versetzt wurde.

- I. 0,1318 g Silbersalz gaben 0,0361 Ag.  
 II. 0,0708 g „ „ 0,0193 Ag.

	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> Ag	Gefunden	
		I.	II.
Ag	26,75	27,46	27,40

	Durch Titration gefunden:	Aus den Ag-Procenten:	
Molgew.	286	284	286

Die schon oben angeführte Thatsache, dass die Pleopsid-säure, in Sodalösung gelöst, Permanganatlösung in der Kälte

sofort zu reduciren vermag, weist wohl auf die Gegenwart *ungesättigter Reste* hin.

*Einwirkung von Alkohol.* Wenn man 0,5 g *Pleopsidsäure* mit 5 ccm absolutem Alkohol  $\frac{3}{4}$  Stunden im geschlossenen Rohre bei 150—160° erhitzt, so erhält man eine gelbliche Reactionsflüssigkeit. Druck war im Rohre nicht vorhanden. Beim Abdunsten des Alkohols krystallisirten farblose Täfelchen

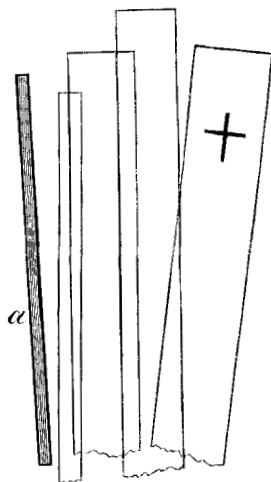


Fig. I.

Aus Alkohol erhaltene Täfelchen, 40fach;  $\alpha$  von der hohen Kante gesehen. Das Kreuz bezeichnet die Richtung der Auslöschungen.

aus. Daneben war noch etwas unveränderte *Pleopsidsäure* in tetragonalen Pyramiden vorhanden. Wird das Ganze mit warmem Petroläther in kleiner Menge behandelt, so geht das neue Product in Lösung, die in Petroläther unlösliche *Pleopsidsäure* bleibt zurück. Der beim Eindunsten der Lösung in farblosen Schüppchen auskrystallisirende Stoff, durch Abpressen von der anhängenden Mutterlauge zwischen Filtrirpapier befreit, schmilzt schon bei 43°.

In kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und warmem Petroläther ist er reichlich löslich. Die alkoholische Lösung

röthet Lackmuspapier schwach und wird durch Eisenchloridlösung nicht gefärbt. In wässrigem Aetzkali wird er nicht gelöst.

Beim sehr allmählichen Eindunsten der alkoholischen Lösung erhält man Prismen, welche lang-tafelig ausgebildet erscheinen (Fig. I). Alle Flächen sind rechteckig, zwei von ihnen breit ausgebildet. Die Auslöschungen aller Flächen liegen parallel und senkrecht zu irgend einer Kante. Wagerecht liegende dicke Täfelchen zeigten bei convergentem Lichte und Wegnahme des Oculars ein rechtwinkliges Axenkreuz, wie es *optisch einaxige* Krystalle darbieten. Das Lichtbrechungsvermögen der Krystalle ist schwach. Sie scheinen dem *tetragonalen System* anzugehören.

Aus 124 g feingepulverter Flechte erhielt ich 3,4 g *Pleopsidsäure*, also etwa 2,8 pC. In Wirklichkeit dürften etwas über 3 pC. vorhanden gewesen sein, denn beim Einsammeln der Flechte wurden vielfach Gesteinpartikelchen mit abgeschabt.

## 2. *Parmelia diffusa* (Weber).

Im Anschluss an eine frühere, in diesen Annalen **306**, 312 veröffentlichte Mittheilung über das *Diffusin* gebe ich nachträglich die Resultate der Elementaranalysen eines durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigten, bei 135° glatt schmelzenden lufttrocknen Präparates.

- I. 0,1323 g gaben 0,3166 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,0863436 C und 0,0810 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,00900 H.  
 II. 0,1110 g gaben 0,2656 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,072437 C und 0,0667 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,007411 H.

	Berechnet für C <sub>31</sub> H <sub>38</sub> O <sub>10</sub>	Gefunden		
		I.	II.	Mittel
C	65,28	65,26	65,26	65,26
H	6,66	6,80	6,68	6,74

Leider reichte der Rest der Substanz für Molekulargewichtsbestimmungen nicht aus, so dass ich mir letztere für später vorbehalten muss.

Das *Diffusin* dürfte ungesättigte Reste enthalten, denn in Sodalösung gelöst reducirt es augenblicklich Permanganatlösung in der Kälte.

### 3. *Lecanora sulphurea* (Hoffm.) Ach.

(*Parmelia sordida*  $\beta$  *sulphurea* Fr. Lich. Eur. S. 179; *Lecanora polytropa* var. *sulphurea* Schaer., *Zeora sulphurea* Körber.)

Das zunächst untersuchte Material, das ich dem Lichenologen Herrn H. Sandstede verdanke, stammte von Granitquadern der Kirche von Reepsholt in Ostfriesland.

Ich kochte die fein gepulverte Flechte anhaltend mit Aether aus und wiederholte diese Vornahme. Von den vereinigten Auszügen wurde das Lösungsmittel bis auf ein Volumen abdestillirt, welches etwa dem Volumen der verwendeten Flechtenmasse entsprach.

Hierbei und noch reichlicher beim Erkalten fiel eine Krystallmasse aus, die abfiltrirt und mit kaltem Aether gewaschen etwa ockergelb erschien (I).

Das olivengrüne Filtrat schüttelte ich nun im Scheidetrichter wiederholt mit verdünntem wässrigem Natriumbicarbonat und fällte die abgetrennten Waschflüssigkeiten nach dem Filtriren sofort mit Salzsäure aus. Die hierbei erhaltene Krystallmasse sah gewaschen und getrocknet blass schwefelgelb aus (II).

Bei dem erwähnten Waschen des Aethers mit Natriumbicarbonatlösung verbleibt im Aether neben reichlichen Schmierien ein Krystallgemisch, das man beim Abdestilliren erhält (III).

Was zunächst die ockergelbe Krystallmasse I betrifft, so bestand sie fast ganz aus *Usninsäure*. Daneben waren kleine Mengen eines weissen Körpers (*Sordidin*) vorhanden. Letzteres wurde dadurch beseitigt, dass ich das Krystallgemisch in heissem Chloroform löste und diese Lösung mit dem zweifachen Volumen Alkohol versetzte. Hierbei fiel die Hauptmasse der *Usninsäure* aus, während der weisse Körper nebst Usninsäureresten in Lösung blieb. Die *Usninsäure*-Natur wurde dadurch sicher erwiesen, dass sich 0,25 g der Substanz beim Erhitzen mit

8 ccm absoluten Alkohols im eingeschlossenen Rohre bei  $150^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$  in die farblose *Decarbusninsäure* Widmann's<sup>1)</sup> überführen liessen, die nach erfolgter Reinigung bei  $175^{\circ}$  schmolz. Bei der optischen Untersuchung, die Herr Prof. H. Salkowski an der Chloroformlösung vornahm, erwies sich die Usninsäure als rechtsdrehend, nämlich bei  $18^{\circ}$   $[\alpha]_{D} = +492^{\circ}$ .

Krystallmasse II wurde zunächst durch Umkrystallisiren aus kleinen Mengen heissen Benzols von einem rothbräunlichen Harz befreit, worauf ich seine Antheile zu isoliren versuchte.

Am besten liess sich dies durch Auskochen mit 70 procentigem Alkohol bewerkstelligen.

Hierbei blieb ein im Alkohol sehr schwer löslicher Antheil in Form einer *schwefelgelben* Masse zurück (II A); in Lösung ging ein *farbloser* Antheil, der nach Wasserzusatz bis zur eben beginnenden Trübung ziemlich reichlich auskrystallisirte (II B).

Die schwefelgelbe Masse II A wurde durch Lösen in kleiner Menge kochenden Chloroforms und Ausfällen mit dem zweifachen Volumen Alkohol gereinigt und erwies sich jetzt nach Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit ebenfalls als *Usninsäure*.

Die *farblose* Substanz II B war zunächst noch mit Resten von *Usninsäure* verunreinigt, welche sich durch Waschen mit kleiner Menge kalten Chloroforms und durch schliessliches Umkrystallisiren aus Eisessig vollständig entfernen liessen.

Das Präparat erschien jetzt blendend weiss und schmolz bei  $208^{\circ}$  ohne Gasentwicklung zur farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder auskrystallisirte.

Die Form der aus Eisessig erhaltenen Krystalle ist die von kürzeren oder längeren meist tafelig ausgebildeten Prismen. Fig. II A und B.

Die vier Seitenflächen derselben stehen aufeinander senkrecht, die Enden der Prismen werden von dachförmig zusammen-

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen **310**, 265.

neigenden, auf den Längsflächen senkrecht stehenden Flächen begrenzt ( $Aa$ ,  $Ba$ ). Die Prismen sind spaltbar parallel und senkrecht zu den Längskanten ( $Es'$  und  $s$ ). In optischer Be-

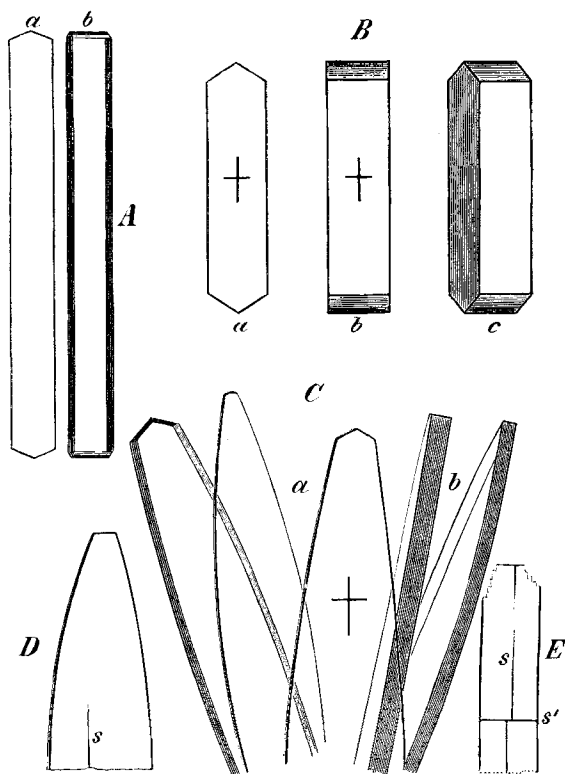


Fig. II.

Sordidinkristalle. 540fach.  $A$  und  $B$  aus Eisessig erhaltene Prismen;  $C$  und  $D$  aus gleichen Theilen von Benzol und absolutem Alkohol erhaltene wetzsteinförmige, zu Rosetten angeordnete Platten. Die Kreuze bezeichnen die Richtung der Auslöschungen. Bei  $E$  sieht man, dass die Richtung der Querspalte  $s'$  senkrecht steht auf der Richtung der Längspalte  $s$ .

ziehung kennzeichnen sie sich dadurch, dass die Auslöschungen parallel und senkrecht zu den Längskanten auftreten. Dickere, dem Objectträger parallel aufliegende Platten zeigen, wenn man durch die Seite  $a$  hindurchblickt, im convergenten Lichte mit



starkem Objectiv nach Wegnahme des Oculars hübsche Axenbilder, aus denen die optische Zweiaxigkeit der Krystalle hervorgeht.

Hiernach dürften die Krystalle dem *rhombischen* System angehören. Aus gleichen Theilen von Benzol und absolutem Alkohol auf der unbedeckten Uhrschale erhalten erscheinen sie als zu Rosetten angeordnete wetzsteinförmige Platten (Fig. II C, bei *a* von der Fläche, bei *b* schräg von der hohen Kante gesehen).

Die Substanz zeigte keinen besonderen Geschmack.

In kaltem Alkohol ist sie schwer, in heissem leicht löslich, auch gegen Aether, Eisessig und Benzol sich in der gleichen Weise verhaltend, während kaltes Chloroform etwas weniger schwer löst, heisses sehr leicht.

Die alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier schwach, aber deutlich und wird mit Spuren von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Kalte verdünnte Kalilauge löst ohne Gelbfärbung. Beim Erhitzen dieser Lösung entsteht kein Orcin, denn nach Zusatz eines Tropfens Chloroform und nochmaligem Kochen tritt keinerlei Rothfärbung und daher auch keine grüne Fluorescenz auf.

In wässrigem Natriumbicarbonat ist die krystallisirte Substanz scheinbar unlöslich, nichtsdestoweniger wurde sie von dem doppelkohlensauren Alkali aus der oben erwähnten ätherischen Mutterlauge aufgenommen.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit intensiv citronengelber Farbe, nach Wasserzusatz scheidet sich aber die unveränderte Substanz farblos wieder aus.

Aus all den angeführten Merkmalen geht bestimmt hervor, dass der farblose Körper nichts anderes darstellt, als das von Paternò und Crosa (Gaz. chim. 24, 325—335) näher untersuchte, von Paternò schon 1876 aufgefundene *Sordidin*.

Die benzolische Mutterlauge des besprochenen Antheils II gab beim Einengen und längeren Stehen einen weisslichen,

krystallisirenden Absatz, der sich bei näherer Untersuchung in der Hauptsache als *Sordidin* erwies, vermischt mit kleinen Mengen von *Usninsäure*. Letztere konnte durch Umkrystallisiren des Gemisches aus kochendem Eisessig beseitigt werden.

Was endlich Antheil III anbelangt, so liess er sich durch Anrühren mit einer kleinen Quantität von Chloroform und Benzol und Abfiltriren der Lösung von den dunkelgrünen Schmierern befreien. Auf dem Filter verblieb eine Krystallmasse, die nach Abpressen zwischen Filtrirpapier, nochmaligem Anrühren mit wenig kaltem Benzol und Ausstreichen auf der Thonplatte schmutzig gelblich aussah.

Wenn man sie nun mit viel kochendem Alkohol in Lösung bringt und die eingeeengte Lösung erkalten und 24 Stunden stehen lässt, so krystallisirt ein *farbloser* Körper in schönen *hexagonalen*, stark glasglänzenden *Doppelpyramiden* aus und daneben in geringer Menge ein *gelblicher* in dünnen *rhombischen Blättchen*.

Eine Trennung beider liess sich bewerkstelligen durch wässriges kohlen-saures Natron, in welchem die farblosen Doppelpyramiden völlig unlöslich sind, während die andere Substanz in Lösung geht und durch Ausfällen des Filtrats mit Salzsäure gewonnen werden kann.

Die in hexagonalen Doppelpyramiden krystallisirende Substanz erwies sich durch diese Krystallform, durch ihre Unlöslichkeit in allen Alkalien sowie durch den Schmelzpunkt (247°) als *Zeorin*. Der andere, der noch aus Benzol umkrystallisirt wurde, stellte nach Krystallform, Schmelzpunkt (195°) und Löslichkeit Reste der *Usninsäure* dar.

Es ergibt sich also, dass die von Granit stammende Flechte *Usninsäure*, *Sordidin* und *Zeorin* zu erzeugen vermag.

Sodann habe ich Material untersucht, welches von mir den Sandsteinmauern des Schlossturmes zu Bentheim in Westfalen entnommen war. Indem ich dieses in genau derselben Weise behandelte, wie das granitbewohnende, habe ich die eben genannten Stoffe abermals erhalten. Gleichzeitig wurde die

Menge derselben bestimmt (was bei dem früheren Material nicht möglich war, weil zuviel Gesteinspartikel vorhanden waren) und von *Usninsäure* gegen 2 pC., von *Sordidin* etwa  $1\frac{1}{2}$  pC., von *Zeorin* viel kleinere Mengen erhalten.

4. *Usnea hirta* (L.).

(*U. barbata* f. *hirta* L.)

Wie Widman (diese Annalen **310**, 243) feststellte, enthält die Flechte *Dextrousninsäure*. Hesse<sup>2)</sup> hat ein Gemisch von *U. barbata* f. *hirta* (L.) und f. *dasypoga* Ach. untersucht (das von javanischen Chinarinden entnommen war) und darin *Usninsäure*, *Usnarsäure* und *Usnarin* gefunden. Ganz abgesehen davon, dass Hesse keine Garantie für die Richtigkeit der Flechtenbestimmung gab, kann man aus seinen Ergebnissen keinen Rückschluss auf *U. hirta* machen, da er eben mit einem Gemisch zweier Lichenen arbeitete.

Ich selbst habe die echte *hirta* in völlig einheitlichem Material untersucht, wie es mir von dem Lichenologen Herrn H. Sandstede von einem Holzsaune zu Querenstede im Oldenburgischen freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Alle Exemplare zeigten die für diese kleine Species typische reiche Soredien- und Soredialästchenbildung und waren, wie es im Tieflande stets der Fall zu sein pflegt, steril. An der richtigen Bestimmung der Flechte, die übrigens zu den gemeinsten gehört, kann daher nicht gezweifelt werden.

Die fein zerschnittenen Thalli wurden im Extractionsapparate mit Aether erschöpft. Während des Ausziehens schieden sich so reichlich Krystalle ab, dass man zur Vermeidung zu starken Stossens das Ausziehen unterbrechen und die abgeschiedene Masse abfiltriren musste. Nachdem der Extractionsprocess beendet war, liess ich die Lösung im geschlossenen Gefässe stehen, filtrirte das Ausgeschiedene ab und vereinigte es mit der früher ausgefallenen Krystallmasse (Antheil I).

---

<sup>2)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] **57**, 240.

Das olivenbraune ätherische Filtrat wurde im Scheidetrichter so oft mit wässrigem Natriumbicarbonat gewaschen, als Salzsäure in einer Probe der Waschflüssigkeit noch einen Niederschlag gab. Die Waschflüssigkeiten filtrirte ich sofort in Salzsäure, wodurch eine reichliche Fällung erhalten wurde, die auf dem Filter gesammelt und gewaschen schmutzig-gelblich erschien (Antheil II).

Der entsäuerte Aether gab beim Abdestilliren eine durch dunkelgrünbraune Schmiere stark verunreinigte farblose Krystallmasse in geringer Menge (Antheil III).

#### Antheil I

erwies sich bestehend aus grossen Mengen von *Dextrousninsäure* und einer äusserst geringen Quantität eines farblosen Körpers, den ich nicht weiter beachtet habe, da er amorph zu sein schien, wahrscheinlich eine wachsartige Substanz darstellte.

#### Antheil II

löste sich vollständig in kochendem Aether. Als die Lösung durch Abdestilliren stark eingeengt wurde, krystallisirte *Usninsäure* aus. Das Filtrat gab beim allmählichen Eindunsten eine farblose Krystallmasse.

Sie erwies sich als aus zwei Flechtensäuren bestehend, der *Hirtinsäure* und einem *Bitterstoffe*. Daneben waren noch Spuren von *Usninsäure* vorhanden, die sich durch Behandlung des Gemisches mit kleinen Mengen von kaltem Benzol entfernen liessen.

Zur Trennung von Hirtinsäure und dem Bitterstoffe benutzte ich mit Vortheil Auskochen des Gemisches mit Benzol. Die Hirtinsäure geht dabei leicht in Lösung und wird beim Eindunstenlassen in Form von kleinen, rundlichen Aggregaten winziger Blättchen gewonnen, der Bitterstoff dagegen bleibt als sehr schwer löslich zurück.

Was zunächst die *Hirtinsäure* anbetrifft, so wurde sie von kleinen Mengen eines bräunlichen Harzes durch Umkrystallisiren

aus kleiner Menge heissen 70procentigen Alkohols und schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Benzol gereinigt.

Sie bildet in reinem Zustande eine schneeweisse Masse silberig glänzender rhombischer Blättchen. Bei 98° schmilzt die Säure zur farblosen Flüssigkeit, beim Erkalten sofort wieder auskrystallisirend. Sie zeigt beim Kauen *keinen bitteren Geschmack* (ein solcher ist nur bei der nicht genügend gereinigten Säure vorhanden).

In Aether, Alkohol und heissem Benzol ist sie ziemlich leicht löslich, in kaltem Benzol schwer.

Die alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid nicht gefärbt.

In allen Alkalien, selbst in doppeltkohlensaurem Natron, ist die Substanz leicht und ohne Gelbfärbung löslich. Die Lösungen in Kali- oder Natronlauge schäumen beim Schütteln nach Art echter Seifen.

Concentrirte Schwefelsäure löst unter schwacher Gelbfärbung. Bei 24stündigem Stehen der Lösung im offenen Gefässe scheidet sich der Körper anscheinend unverändert wieder aus.

In Sodalösung gelöst reducirt Hirtinsäure Permanganatlösung augenblicklich schon in der Kälte, wogegen Fehling'sche Lösung nicht reducirt wird.

Zu Analysen reichte leider die geringe Menge der Säure nicht aus. Es dürfte sich nach dem Gesagten um eine Fettsäure handeln. Nach Krystallform und Löslichkeit hat sie viel Aehnlichkeit mit *Rangiformsäure*; doch vermag diese Permanganatlösung nicht zu reduciren.

Aus anderen Usnea-Arten ist Hirtinsäure bisher nicht isolirt worden.

Der *Bitterstoff* liess sich gleichfalls nur in sehr geringer Menge gewinnen, sodass ich vorläufig nur Folgendes über ihn sagen kann.

Von Usninsäureresten, Hirtinsäure und Harz durch Auskochen mit Alkohol befreit, wurde er schliesslich durch Um-

krystallisiren aus 70procentigem Alkohol gereinigt und schmolz nun bei etwa 183° unter starker Gasentwicklung zur purpurbraunen Flüssigkeit.

Aus Alkohol krystallisirt er in sphärokrystallartigen Aggregaten, die ein feines, weisses Pulver darstellen und aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehen.

In kaltem Aether wie in kaltem Alkohol schwer, in kochendem leicht, in kochendem Chloroform schwer, in kochendem Benzol sehr schwer löslich. Beim Kauen zeigt er ausgesprochen *bitteren* Geschmack.

Die alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren schmutzigblau bis tintenfarbig.

Da er in wässrigem doppeltkohlensauren Natron löslich ist und aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt wird, so verhält er sich wie eine echte Säure.

In Kalilauge wie in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe.

Es giebt bereits eine ganze Reihe von farblosen Flechtensäuren, welche den Charakter von *Bitterstoffen* tragen, nämlich:

Cetrarsäure	Knop und Schnedermann's,
Parellsäure	Schunck's,
Protocetrarsäure	Hesse's,
Usnarsäure	Hesse's,
Pikrolicheninsäure	Zopf's,
Physodalsäure	Zopf's,
Zeorsäure	Zopf's,
Alectorsäure	Hesse's.

Von den ersten sieben Körpern lässt sich der vorstehend beschriebene sicher unterscheiden. Gegenüber der Protocetrarsäure, Usnarsäure und Physodalsäure, welche nicht schmelzen, sondern über 260° verkohlen, ist er schon durch seine Schmelzbarkeit ausgezeichnet; gegenüber der Pikrolicheninsäure, die in relativ grossen, prächtig ausgebildeten Prismen krystallisirt (diese *Annalen* 313, 338, Fig. II und III) durch ganz andere Krystall-

formen und Löslichkeitsverhältnisse. Cetrarsäure, Parellsäure, Zeorsäure weisen viel höhere Schmelzpunkte auf.

Dagegen stimmt er in obigen Eigenschaften mit *Alectorsäure* überein.

### Antheil III

krystallisirte in den Prismenformen, welche ich als charakteristisch für *Atranorsäure* abbildete (diese Annalen 288, 41). Durch Lösen in kochendem Chloroform, Einengen der Lösung und Ausfällen mit Alkohol gereinigt, schmolz die Substanz bei 196°. In kaltem absoluten Alkohol äusserst schwer, auch in kochendem noch recht schwer, in heissem Aether schwer, in heissem Benzol besser, in heissem Chloroform leicht löslich.

Kalilauge löste leicht und mit intensiv gelber Farbe, Soda-lösung schwer, doppeltkohlensaures Natron nicht, Barytwasser mit gelber Farbe.

Alle diese Eigenschaften weisen bestimmt auf *Atranorsäure* hin.

Als Resultat vorstehender Untersuchung ergibt sich also, dass *U. hirta* erzeugt: *Usninsäure*, *Hirtinsäure*, *Atranorsäure* und *Alectorsäure*.

Usninsäure (Dextrousninsäure) war relativ reichlich vorhanden, denn 186 g fein zerschnittener Thalli gaben 5,5 g, also 3 pC. Von den anderen drei Stoffen erhielt ich nur sehr wenig.

Bisher hat man weder *Atranorsäure* noch *Hirtinsäure* in irgend einer *Usnea* vorgefunden.

Ausser der *sterilen* Flechte des nordwestdeutschen Tieflandes habe ich noch *fructificirende* Exemplare untersucht, die ich in den Tiroler Alpen und zwar an Fichten bei Oetz im unteren Oetzthale in einer Höhe von 800 m in einiger Menge zu sammeln Gelegenheit hatte.

Bei dieser Prüfung, die genau wie oben vorgenommen wurde, erhielt ich wiederum relativ reichlich *Usninsäure*, nämlich 3,1 pC., sehr wenig *Atranorsäure*, welche ich durch mehr-

stündiges Kochen mit relativ viel absolutem Alkohol in Hämatomsäure überzuführen vermochte und dadurch sicher identifizierte, sodann wenig *Hirtinsäure* und wenig *Alectorsäure*.

Die Verschiedenheit in der geographischen Lage und dem Substrat — die Flechtenmaterialien stammten einerseits aus der norddeutschen Tiefebene und von alten Bretterplanken, andererseits aus den Alpen (800 m) und von lebenden Flechten — hat also keinen Einfluss auf Qualität und Quantität der Stoffe geäussert.

#### 5. *Cladonia strepsilis* (Ach.) Wainio.

(Cl. polybotrya Nyl.; Zwackh, Lich. exs. Nr. 1000 A. B; Rehm, Clad. exs. Nr. 337, 420, 421; Arnold, Lich. exs. 1252.)

Das Material sammelte ich im Verein mit Herrn H. Sandstede auf Haideboden bei Leschede in Westfalen.

Wie schon vor 30 Jahren Th. Fries<sup>3)</sup> feststellte und später Wainio<sup>4)</sup> bestätigte, zeichnet sich die Flechte vor allen übrigen Cladonien dadurch aus, dass sie mit Chlorkalklösung *grüne*, nach vorheriger Behandlung mit Kalilauge intensiv *blau-grüne* Färbung annimmt.

Ich habe versucht, den diese eigenthümliche Reaction gebenden Körper zu isoliren und habe dabei folgendes Verfahren eingeschlagen: Man kocht die gepulverte Flechte wiederholt mit etwa dem doppelten Volum Aether aus und destillirt die vereinigten Auszüge bis auf eine geringe Menge ab, die man allmählich auskrystallisiren lässt.

Nachdem man die so erhaltene Krystallmasse durch Waschen mit kleinen Mengen kalten Benzols von der Hauptmenge der anhängenden olivenbraunen Schmierer befreit hat, löst man sie in nicht viel kochendem Eisessig. Beim Erkalten und 24stündigem Stehen der Lösung fällt ein Krystallgemisch aus, welches nach dem Absaugen der Mutterlauge an der Wasserluftpumpe hell-ockerfarben erscheint.

<sup>3)</sup> Lich. Scandinaviae Seite 95 unter *Cl. alcicornis* f. *cryptochlora*.

<sup>4)</sup> Monographia Cladoniarum Seite 405.



Unter dem Mikroskope betrachtet lässt es zweierlei Krystalle erkennen:

- I. kleinere, wetzsteinförmige, welche sich mit Chlorkalklösung nicht färben;
- II. grössere, in übereinander geschichteten Plattenformen auftretende, die mit Chlorkalklösung grüne Farbe annehmen.

Letztere Krystallform gehört dem gesuchten Körper an. Um ihn von Nr. I abzutrennen, kann man mit Vortheil eine

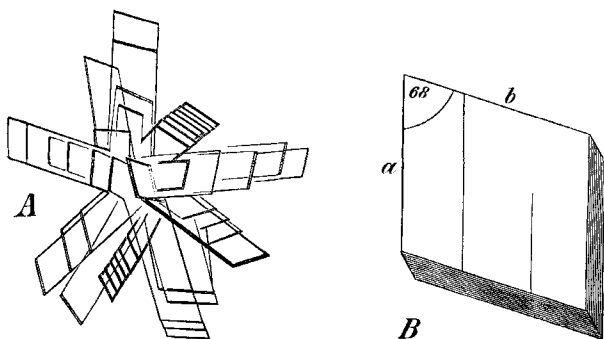


Fig. III.

*Strepasilin*, aus Eisessig krystallisirt: *A* ein Aggregat von Platten, 50fach; *B* eine einzelne Krystallplatte, 350fach.

wässrige Lösung von Natriumbicarbonat benutzen, welche Nr. I leicht in Lösung bringt, während Nr. II als unlöslich zurückbleibt. Versetzt man die abfiltrirte Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so fällt Nr. I aus. Nr. II wurde nach vorherigem Auswaschen und Trocknen zur weiteren Reinigung zweimal aus Eisessig umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung scheidet er sich allmählich in Form winziger, bräunlicher Aggregate aus (Fig. III). Sie bestehen aus mikroskopisch kleinen Platten, die sich übereinander schieben, sowie rosettig anordnen können. Jede Platte wird von sechs rhombischen Flächen begrenzt, von denen die gegenüberliegenden parallel sind. Der spitze Winkel der breittafelig ausgebildeten Flächen betrug etwa  $68^{\circ}$ . Blickt

man durch eine mit der Breitseite dem Objectträger aufliegende Platte hindurch, so liegt die Auslöschungsrichtung parallel der Seite *a*. Die Krystalle sind spaltbar parallel den Seitenflächen. Sie färben sich mit *Chlorkalklösung* lebhaft *olivengrün*, bei gleichzeitiger Anwendung von *Kalilauge spangrün*.

Den Schmelzpunkt fand ich aussergewöhnlich hoch, nämlich bei etwa  $340^{\circ}$  liegend und zwar schmolz die Substanz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, nachdem sie sich schon von etwa  $300^{\circ}$  an zu bräunen begonnen hatte; nach dreimaligem Umkrystallisiren konnte ich sie bei etwa  $350^{\circ}$  nur zum Erweichen, nicht zum Schmelzen bringen.

Die Substanz war in kochendem Aether sehr schwer, in kochendem absoluten Alkohol schwer, in kochendem Eisessig leicht löslich, beim Erkalten der Hauptmenge nach wieder ausfallend.

Kalilauge löst leicht und mit gelber Farbe, Sodalösung schwer, wässriges doppeltkohlensaures Natron gar nicht.

Kaltes Barytwasser löst nicht, färbt aber allmählich intensiv citronengelb bis gelbgrün; mit Barymsuperoxydhydratlösung tritt dieselbe Färbung, zumal in der Wärme, schneller auf.

Concentrirte *Schwefelsäure* löst mit *gelber*, aber alsbald *blau* werdender Farbe, die der Farbe einer Kupfersulfatlösung ähnlich erscheint und sich, namentlich beim Schütteln, bald ins Blassrothe bis Blassviolette umwandelt.

Die alkoholische Lösung röthet schwach aber deutlich Lackmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchloridlösung prachtvoll *cyanblau*.

Beim Kochen des Körpers mit verdünnter Kalilauge erhält man eine gelbe Lösung, die nach Zusatz eines Tropfens Chloroform und nochmaligem Kochen mehr röthlich gelb wird und schwach aber deutlich *grün fluorescirt*.

Leider habe ich nur so wenig von dem Körper erhalten, dass ich mich auf vorstehende Angaben beschränken muss. Aus ihnen geht hervor, dass die Substanz nicht den Charakter einer

Säure zeigt und dass sie mit keiner der typischen Flechtensubstanzen zu identificiren ist. Ich möchte sie daher als *Strepsilin* bezeichnen.

Ohne Zweifel steht sie der *Pulverarsäure* (Hesse, Journ. f. pract. Chem. [2] 58, 546) nahe, denn sie hat mit dieser gemeinsam die *grüne Chlorkalkreaction* und die Farbreactionen mit concentrirter Schwefelsäure (erst gelb, dann *grün*, dann *blau*) und mit Eisenchloridspuren (alkoholische Lösung *cyanblau*). Aber andererseits ergeben sich wesentliche Unterschiede, denn die *Pulverarsäure* hat einen viel niedrigeren Schmelzpunkt (234°) und löst sich in verdünnter Kalilauge ohne Gelbfärbung. Auch die Krystallform ist eine ganz andere.

Beide Stoffe sind wahrscheinlich *Hydrochinonderivate*.

Substanz Nr. I, aus heissem Eisessig umkrystallisirt, zeigte die charakteristische Wetzsteinform der *Thamnolsäure*-Krystalle und schmolz bei etwa 210—212° unter Gasentwicklung. In Kalilauge war sie mit intensiv gelber Farbe löslich, desgleichen in Ammoniak und löste sich selbst im wässrigen Natriumbicarbonat ziemlich leicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure war gleichfalls intensiv gelb. Ich durfte daher den Körper als *Thamnolsäure* ansprechen. In Bezug auf Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt ist er zwar der *Squamatsäure* (Schmelzp. 214—215°) ähnlich, letztere giebt aber mit Alkalien farblose Lösungen.

#### 6. *Cladina dstricta* Nyl.

Die Materialien brachte ich in Gemeinschaft mit Herrn H. Sandstede auf Haideboden bei Ahlhorn im Oldenburgischen zusammen.

Es ist hervorzuheben, dass sie sich bei näherem Vergleiche als identisch erwiesen mit den von Sandstede auf dem Kehnmoor im Oldenburgischen gesammelten und in v. Zwackh's Lich. exs. Nr. 996 herausgegebenen Exemplaren. Letztere haben, wie mir Sandstede mittheilte, Nylander vorgelegen, der sie als *Cladina amaurocraea* (Flk.) forma *dstricta* Nyl.

bestimmte. Dieser Name ist auch auf dem Etiquett jenes Exsiccates zu finden.

Wainio in seiner ausgezeichneten Cladonienmonographie<sup>5)</sup> hält die Flechte für eine blosse, wenig bemerkenswerthe Spielart (*lusus parum notabilis*) der *Cl. amaurocraea* (Flk.). Dagegen hat sie Nylander<sup>6)</sup> schliesslich, aber ohne Angabe von Gründen, als besondere Species aufgestellt<sup>7)</sup> und Sandstede schliesst sich, laut mündlicher Mittheilung, dieser Auffassung an, gestützt auf langjährige Beobachtungen der Flechte im Freien.

Vorweg sei noch bemerkt, dass die Flechte einen *grünlichen* Ton aufweist, aber nicht den mit einem deutlichen Stich ins *Gelbliche* gehenden der typischen *Cl. amaurocraea* Flk., sondern einen etwas zum schwach *Blauen* oder *Blaugrauen* hinneigenden.

Kocht man 50 g der gepulverten Flechte eine Stunde am Rückflusskühler mit einem Liter Aether aus, so erhält man eine grüne, mit einem Stich ins Rothbräunliche versehene Lösung, die durch Abdestilliren auf  $\frac{1}{4}$  Liter gebracht, bei 24stündigem Stehen im bedeckten Gefässe ausschliesslich *Usninsäure* abscheidet. Durch wiederholtes Auflösen in möglichst kleiner Menge kochenden Chloroforms und Ausfällen der heiss filtrirten Lösung mit dem dreifachen Volum absoluten Alkohols gereinigt schmolz sie glatt bei 197°.

Herr Prof. H. Salkowski fand eine von mir gut gereinigte, bei 197° schmelzende Probe der Usninsäure in der Chloroformlösung *linksdrehend*,  $[\alpha]_D^{20} = -492,3$ .

Destillirt man von der ursprünglichen rothbräunlichen Mutterlauge, aus der die Usninsäure ausgefallen war, den Aether bis auf ein paar Tropfen ab, so erhält man eine gelbgrünliche, durch etwas braunes Harz verunreinigte Krystallmasse (II).

<sup>5)</sup> Monographia Cladoniarum I, Seite 252.

<sup>6)</sup> Lichens de Paris 1896, Seite 32.

<sup>7)</sup> Nachdem er schon an Ohlert (1870) geschrieben hatte „non descendit ab amaurocraea, sed potius propria species“ (Ohlert, Lichenen der Provinz Preussen, Seite 8).

Die abgesaugte braune Mutterlauge, deren Reste man mit ein paar Tropfen kalten Aethers abespült hat, wird beiseite gestellt und langsam auskrystallisiren gelassen (III).

Antheil II bestand aus *Usninsäure* und einem farblosen Körper. Wird das Gemisch in kleiner Menge kochenden Chloroforms gelöst und mit dem dreifachen Volum kalten absoluten Alkohols versetzt, so fällt die Hauptmasse der ersteren, nach Einengen bis auf etwa  $\frac{1}{3}$  auch der Rest aus, der zweite Körper dagegen bleibt in Lösung und krystallisirt bei allmählichem Verdunsten der Lösung in Form von kleinen, breiten, rhombischen Blättchen aus, welche starken Glasglanz besitzen und zu charakteristischen, rundlich-eckigen Aggregaten übereinander geschichtet erscheinen. Ich habe diesen Körper seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersuchen können. Von der in *Cl. amaurocraea* vorkommenden *Coccellsäure* ist er schon durch seine Krystallform durchaus verschieden.

Antheil III enthielt geringe Reste von *Usninsäure* und einen neuen blauen Körper, den ich sogleich besprechen werde.

Wird die Flechte zum zweiten Mal eine Stunde lang mit Aether ausgekocht (auf je 50 g wiederum ein Liter Aether), so erhält man eine eigenthümlich röthlich gefärbte, ein wenig ins Violette fluorescirende Lösung, welche beim Abdestilliren bis auf etwa  $\frac{1}{5}$  Liter in geringer Menge einen indigoblauen Stoff ausfallen lässt, den ich als *Destructinsäure* bezeichnen werde. Auf dem Filter erscheint er zunächst blaugrün, mit etwas Chloroform zur Entfernung von Usninsäureresten gewaschen aber indigoblau.

Er krystallisirt aus Aether in winzigen Sphärokrystallen, die in Masse als feines, wie amorph aussehendes Pulver erscheinen.

In kochendem Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform ist er äusserst schwer löslich, in Wasser unlöslich. Die Lösungen sehen rothviolett aus, die alkoholischen zeigen einen ausgesprochen ins Röthliche oder Rothbräunliche gehenden Ton.

Die ätherischen und chloroformischen Lösungen fluoresciren etwas ins Bläuliche resp. Violette.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothbrauner Farbe, Salpetersäure färbt etwa violettbraun.

Wird die ätherische Lösung im Scheidetrichter mit einer wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt, so entsteht ein etwa weinrothes Salz, das sich, da es in dem Alkali schwer löslich ist, auf der Grenze zwischen beiden Flüssigkeiten ansammelt. Es löst sich in viel Wasser. Fügt man der Lösung überschüssige Salzsäure zu, so fällt die *Destructinsäure* mit schmutzig-violetter Färbung aus.

Leider erzeugt die Flechte von der *Destructinsäure* nur sehr geringe Mengen. Ich habe sie daher nicht weiter untersuchen können. In der nahe verwandten *Cl. amaurocraea* (Flk.) sowie in *Cl. uncialis* fehlt sie.

Der zum Blauen oder Blaugrauen hinneigende Ton der Flechte beruht höchst wahrscheinlich auf der Gegenwart in resp. auf der Rinde höchst fein vertheilter *Destructinsäure*.

Vorstehende Untersuchung lehrt also, dass *Cladina destructa* Nyl. erzeugt:

- 1) Lävousninsäure,
- 2) Destructinsäure,
- 3) einen farblosen Körper, der nicht Coccelsäure ist.

Die nahe verwandte *Cladina amaurocraea* (Flk.) dagegen enthält:

- |  |   |  |
|--|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Lävousninsäure,</li> <li>2) Coccelsäure,</li> <li>3) keine Destructinsäure,</li> </ol> | } | Zopf <sup>8)</sup> , Salkowski <sup>9)</sup> , |
|--|---|--|

ist also von obiger Species chemisch erheblich verschieden, mithin specifisch zu trennen.

Auch mit der gleichfalls nahe verwandten *Cladina uncialis* (Z.) hat *Cl. destructa* nichts gemein, insofern jene enthält:

<sup>8)</sup> Diese Annalen **300**, 329.

<sup>9)</sup> Diese Annalen **314**, 103.

- |                           |   |  |
|---------------------------|---|--|
| 1) Lävousninsäure,        | } | Zopf <sup>10)</sup> , Salkowski <sup>11)</sup> . |
| 2) Thamnoisäure,          |   |  |
| 3) keine Destructinsäure, |   |  |

7. *Cladonia macilenta* Hoffmann; Wainio,  
Monographia Cladoniarium 98.

Auf Gneissblöcken im Ferwallthale bei St. Anton am Arlberg von mir gesammelt.

Bei wiederholtem Auskochen der fein gepulverten Flechte mit viel Aether erhält man stark gelbe Auszüge. Destillirt man den Aether bis auf eine kleine Menge ab, so fällt eine *ockergelbe* bis *blassröthliche*, feinpulverige Krystallmasse aus (I), während die abgetrennte olivengrüne Mutterlauge beim langsamen Eindunsten *derbe*, *farblose* Krystalle giebt.

Letztere liessen sich von den anhängenden grünen Schmierensubstanzen und kleinen Mengen von I durch schnelles Abspülen mit sehr verdünnter Sodalösung befreien, worauf sie mit Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und aus kleiner Menge von heissem Eisessig wiederholt umkrystallisirt wurden. Beim Erkalten der Lösung fällt die Substanz reichlich in Form von gut ausgebildeten, kleinen, farblosen Krystallen aus. Sie schmolz bei 185° unter starker Gasentwicklung. In heissem Aether und heissem Alkohol ist sie ziemlich gut, in heissem Eisessig reichlich, in kaltem schwer, in kochendem Benzol schwer löslich.

Die alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violettblau.

Kalilauge löst leicht und *ohne Gelbfärbung*, Sodalösung schwer, desgleichen Barytwasser, verdünnte Natriumbicarbonatlösung sehr schwer, concentrirte Schwefelsäure ohne besondere Färbung. Mit Chlorkalklösung wird keine Färbung erzielt.

Beim Erhitzen der Substanz mit verdünnter Kalilauge entsteht eine röthliche Lösung, die nach Zusatz eines Tropfens

<sup>10)</sup> Diese Annalen **324**, 71.

<sup>11)</sup> Diese Annalen **319**, 392.

Chloroform ausgesprochen *grün fluorescirt* und im abgekühlten Zustande mit Chlorkalklösung versetzt blutroth wird.

Bringt man ein paar Krystalle zwischen Objectträger und Deckglas mit einer Lösung von Soda oder von Natriumbicarbonat zusammen, so entsteht das *Natriumsalz*, das sofort an der Peripherie der Krystalle anschiesst, da es in Wasser schwer

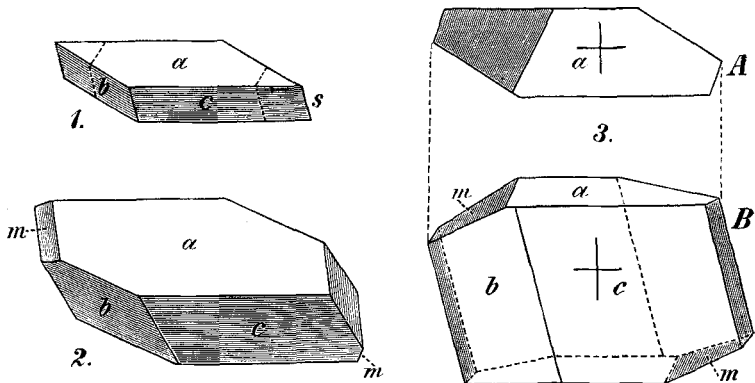


Fig. IV.

*Rhizonsäure* aus Eisessig 840fach. 1. Einfacherer, plattenförmiger Krystall, schräg von oben gesehen. 2. Etwas complicirter Krystall, der seiner Lage nach dem von 1 entspricht. Die Bezeichnung seiner Flächen ist dieselbe wie bei 1. Die Entstehung der neu hinzugekommenen Flächen lässt sich leicht ersehen, wenn man 2 mit 1 vergleicht. 3. Noch etwas complicirter Krystall A von oben gesehen, B von der Seite. Das Kreuz auf den Flächen a und c bezeichnet die Auslöschungsrichtungen. Die Bezeichnung der Seiten a b c ist im Sinne von 1 und 2 erfolgt.

löslich ist. Auch das *Barytsalz* entsteht alsbald nach dem Zusammenbringen des Körpers mit Barytwasser, in Form von rhombischen, kleinen Blättchen.

Nach diesen Eigenschaften musste es sich um die *Rhizonsäure* O. Hesse's<sup>12)</sup> handeln.

Hesse bezeichnete die aus heissem Eisessig beim Erkalten erhaltenen Krystallformen ungenau als „fast würfelige Prismen“.

<sup>12)</sup> Journ. f. pract. Chem. 58, 527.



Ich habe sie etwas näher angesehen und Folgendes gefunden: Die bei langsamem Auskrystallisiren aus Eisessig erhaltenen einfachsten Formen stellen tafelig ausgebildete Prismen dar, welche von sechs rhombischen Flächen begrenzt sind, von denen die gegenüberliegenden parallele Lagerung haben (Fig. IV, 1).

Denkt man sich durch die Platte zwei parallele Schnitte so geführt, dass sie von den breiten Flächen die spitzen Winkel wegschneiden und gleichzeitig der Seite  $x$  parallel gehen (was in Fig. IV, 1 beides durch die punktirten Linien angedeutet wird), so erhält man eine von acht Flächen begrenzte Platte.

In dem Maasse nun, als die Krystalle dicker werden, werden von Fläche  $a$  und der gegenüberliegenden Fläche durch gleichsinnig gerichtete parallele Schnitte gleich grosse Stücke weggeschnitten (Fig. IV, 2  $mm$ ; 3  $mm$ ).

In *optischer* Beziehung sind die Krystalle durch Folgendes charakterisirt: Blickt man durch die dem Objectträger parallel aufliegende Seite  $a$  einer rhombischen Platte oder eines complicirteren Krystalls hindurch, so liegen die Auslöschungen parallel und senkrecht zu der Kante, in welcher sich die Flächen  $a$  und  $c$  berühren. Dasselbe gilt, wenn die Seite  $c$  parallel dem Objectträger liegt. (Die Auslöschungsrichtungen sind für die Seiten  $a$  und  $c$  in Fig. IV, 3  $A$  und  $B$  durch ein Kreuz bezeichnet.)

Dickere rhombische Platten, die mit Seite  $a$  der Objectischebene genau parallel lagen, zeigten bei Verwendung von convergentem Lichte und starkem Objectiv nach Wegnahme des Oculars hübsche Axenbilder, welche auf optische Zweiaxigkeit der Krystalle hinwiesen.

Die oben erwähnte Krystallmasse I habe ich, ihrer geringen Menge wegen, nicht weiter in Untersuchung gezogen.

8. *Lecanora glaucoma* (Hoffm.) Ach.

(= *L. sordida*  $\alpha$  *glaucoma* (Hoffm.) Th. Fr. Scand. p. 246;  
*Zeora sordida*  $\alpha$  *glaucoma* (Ach.) Körber, Parerga p. 88 und  
 Syst. 133).

An Gneissplatten, welche die alte Arlbergstrasse bei St. Anton in Tirol einsäumen, von mir in Gemeinschaft mit dem verstorbenen Lichenologen Dr. F. Arnold gesammelt. Letzterer bezeichnete sie mir bestimmt als echte *L. glaucoma* Hoffmann's.

Die möglichst fein gepulverte Flechtenmasse wurde im Extractionsapparate mit Aether erschöpft. Beim Erkalten des dunkelgrünen Auszugs und 24stündigem Stehen desselben fällt *Atranorsäure* aus.

Wäscht man das Filtrat im Scheidetrichter wiederholt mit verdünntem wässrigen Natriumbicarbonat aus und filtrirt die Waschflüssigkeiten in Salzsäure, so fällt reichlich eine weisse, mit einem deutlichen Stich ins Gelbe versehene Masse aus, die man abfiltrirt und auswäscht (II).

Der entsäuerte Aether giebt beim Abdestilliren ein durch grüne Schmierer verunreinigtes Krystallgemisch III.

Die *Atranorsäure* wurde zuerst durch Lösen in kochendem Chloroform und Ausfällen der Lösung mit Alkohol gereinigt und dann in der Weise identificirt, dass ich ihre Ueberführung in *Hämatommsäure* bewerkstelligte (Schmelzp. 113°).

Antheil II erwies sich als aus zwei krystallisirenden Substanzen bestehend, einer weissen (Roccellsäure) und einer schwefelgelben. Zur Trennung beider eignet sich am besten heisser 70 procentiger Alkohol, den man in möglichst kleiner Menge anwendet. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich die Hauptmasse der *Roccellsäure* beim Erkalten leicht aus, während der schwefelgelbe Körper nebst kleinen Roccellsäuremengen in Lösung bleibt und erst nach starkem Wasserzusatz ausfällt.

Die *Roccellsäure* wurde durch Umkrystallisiren aus 70 procentigem Alkohol weiter gereinigt, bis der Schmelzpunkt con-

stant war und  $128^{\circ}$  betrug. Aus Alkohol krystallisirte sie in rechteckigen Täfelchen. Die alkoholische Lösung reagirte sauer und wurde durch Eisenchloridspuren nicht gefärbt. In wässriger Sodalösung gelöst vermochte die Säure Permanganatlösung in der Kälte nicht zu reduciren.

Die Lösungen in wässriger Natron- oder Kalilauge schäumten beim Schütteln nach Art einer echten Seife. Selbst in doppeltkohlen-saurem Natron war die Säure leicht löslich, zum Unterschied von der ähnlichen Oxyroccellsäure.

Der *schwefelgelbe* Körper krystallisirte aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, plattenförmigen Prismen, welche von sechs rhombischen Flächen begrenzt waren, von denen zwei breit entwickelt erschienen (Fig. V). Sieht man durch die breite, dem Objectträger parallel liegende Fläche hindurch, so liegen die Auslöschungen, wie es scheint, genau parallel und senkrecht zur Seite *a*. Beim Drehen des Objecttisches zeigen die Flächen zwischen gekreuzten Nicols Interferenzfarben.

Von beigemengter Roccellsäure liess sich die schwefelgelbe Krystallmasse leicht befreien durch Erwärmen mit Aether, der die Roccellsäure leicht aufnimmt, während der gelbe Körper als in heissem Aether sehr schwer löslich zurückbleibt. Auf dem Filter mit Aether gewaschen und getrocknet schmolz er bei  $242-245^{\circ}$ .

In Aether ist er sehr schwer, in heissem 70 procentigem Alkohol mässig leicht, in heissem Benzol und Chloroform leicht löslich. Die alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid schwärzlichgrün. Von Alkalien und selbst von Natriumbicarbonat wird er leicht gelöst. Es handelt sich demnach um eine Säure, und zwar stimmt dieselbe in allen den angeführten Eigenschaften mit *Thiophansäure* überein. Den Schmelzpunkt für letztere giebt Hesse zu  $242^{\circ}$  an.



Fig. V.

Thiophansäurekrystalle aus Alkohol  $540/1$ . *A* von der Fläche, *B* von der hohen Kante gesehen.

Bei der Prüfung von Krystallgemisch III ergab sich das Vorhandensein einer kleinen Quantität von *Atranorsäure*. Sie bleibt zurück, wenn man das Gemisch mit 70 procentigem Alkohol erwärmt. Aus dem dunkelgrünen Filtrate krystallisirt noch eine kleine Menge von *Thiophansäure* und von *Roccellsäure*.

Ich hoffte ausserdem etwas *Zeorin* zu finden, das sich ja schon an seiner charakteristischen Krystallform und an seiner Unlöslichkeit in allen Alkalien leicht erkennen lässt, aber es war keine Spur dieses Körpers zu erhalten.

Vorstehende Untersuchung ergibt also, dass die oben genannte Flechte im ätherischen Auszuge enthält: *Atranorsäure*, *Thiophansäure* und *Roccellsäure*. Letztere ist viel reichlicher vorhanden, als jede der beiden anderen Flechtensäuren, nämlich zu 3 pC.!

Aus den Mutterlaugen der *Roccellsäure* hoffte ich die von Hesse<sup>13)</sup> aus *Lecanora glaucoma* var. *Swartzii* isolirte *Lecasterinsäure* zu erhalten, doch war das Ergebniss ein negatives.

Von Hesse's *Lecasterid*<sup>14)</sup>, das sich in dem entsäuerten Aether hätte vorfinden können, liess sich gleichfalls keine Spur nachweisen. Dasselbe gilt von der weiter unten auf Seite 345 besprochenen *Zeorsäure*.

Es war mir interessant, eine Form der *Lecanora glaucoma* untersuchen zu können, welche nicht so hell erschien, wie die Flechte vom Arlberg, sondern mehr grau, und von Herrn H. Sandstede und mir dem Granitblocke eines Hünengrabes der norddeutschen Tiefebene entnommen worden war (bei Leschede in Westfalen).

Bei dieser Untersuchung, die übrigens genau wie oben ausgeführt wurde, habe ich wiederum *Atranorsäure* (und zwar zu 1,3 pC.) und *Roccellsäure* (zu 0,9 pC.) erhalten und sie wie oben identificirt, dagegen von *Thiophansäure* auch nicht eine Spur vorgefunden! Statt der letzteren bekam ich eine farblose

---

<sup>13)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] 58, 495.

<sup>14)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] 58, 494.

Säure, die aus Alkohol in stereocaulsäureartigen Prismen krystallisirte und sich in Kalilauge mit intensiv gelber Farbe löste. Ihrer geringen Menge wegen habe ich sie nicht näher prüfen können.

Es zeigt sich mithin, dass die *Lecanora glaucoma* der norddeutschen Tiefebene von der Alpenflechte, die mir Dr. Arnold seinerzeit mit voller Bestimmtheit gleichfalls als *Lecanora glaucoma* (Hoffmann) bezeichnete, chemisch verschieden ist. Ich gedenke dieses eigenthümliche Resultat weiter zu verfolgen.

Hesse<sup>15)</sup> behauptete, in *Lecanora sordida* var. *glaucoma* Hoffm. ausser *Atranorsäure* *Parellsäure* gefunden zu haben. Statt hierfür eine specielle Begründung zu geben, führt er bloss an, dass die Substanz sich in Kaliumbicarbonat löste und aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt wurde, sich mit Aether ausschütteln liess und beim Abdestilliren in farblosen Nadeln krystallisirte.

Es ist mir unbegreiflich, wie man auf Grund so dürftiger Angaben, die auf Dutzende von Flechtensäuren passen, erklären kann, dass *Parellsäure* vorliege.

### 9. *Lecanora* (*Zeora*) *sordida* (Pers.).

Vor sechs Jahren isolirte ich aus Materialien, die auf Porphyr bei Halle a. S. gesammelt waren, ausser *Atranorsäure* eine neue Säure, welche den Namen *Zeorsäure* erhielt.

Ich lasse hier die Resultate der Elementaranalysen folgen. Das Präparat von früher war nochmals umkrystallisirt worden und zwar aus Eisessig, worauf es bei 120—125° getrocknet ward. Es behielt dabei den früheren Schmelzp. 235—236°.

I. 0,1013 g gaben 0,2236 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,0609 C und 0,0416 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,0046535 H.

II. 0,1116 g gaben 0,2450 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,06682 C und 0,0488 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,005459 H.

	Berechnet für		Gefunden		
	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	I.	II.	Mittel
C	60,26	59,46	60,20	59,87	60,03
H	4,78	4,50	4,59	4,89	4,74

<sup>15)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] 58, 488.

O. Hesse<sup>16)</sup> glaubte die Vermuthung aussprechen zu müssen, dass meine *Zeorsäure* nichts anderes darstelle, als die längst bekannte *Parellsäure* Schunck's (= *Psoromsäure* Spica's). Eine Begründung für diese Vermuthung konnte Hesse nicht geben, da er niemals *Zeorsäure* in der Hand gehabt hat. Den beträchtlich, nämlich um circa 30° niedrigeren Schmelzpunkt der *Zeorsäure* erklärt er nach seiner bekannten Weise durch die Verdächtigung, dass mein Präparat unrein gewesen sei. Ich kann indessen versichern, dass man für die Säure niemals einen über 236° hinausgehenden Schmelzpunkt constatiren kann, auch wenn man sie noch so oft umkrytallisirt.

Vergleicht man ferner die Procentzahlen, welche bei der Analyse der *Zeorsäure* gefunden wurden, mit denen der *Psoromsäure* (= *Parellsäure*) nach Schunck's, Spica's und Hesse's Angaben, so ergibt sich, dass die *Zeorsäure* auch darin abweicht, dass sie einen wesentlich höheren Wasserstoffgehalt aufweist.

	Zeorsäure		Spica, Psoromsäure		
C	60,20	59,87	60,28	60,23	60,29
H	4,59	4,89	3,71	3,83	3,97

	Hesse, Parellsäure				Schunck, Parellsäure	
C	60,76	61,10	60,36	60,54	59,85	60,99
H	3,67	3,97	3,88	3,97	3,36	3,42

Mit der *Parellsäure* (*Psoromsäure*), *Salazinsäure*, *Usnarsäure*, *Bryopogonsäure*, *Physodalsäure*, *Protocetrarsäure* und dem *Usnarin* hat die *Zeorsäure* die Eigenschaft gemeinsam, dass die Lösung in concentrirter Schwefelsäure intensiv roth ist und beim Eintragen in Wasser sich rothe Flocken abscheiden.

<sup>16)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] 58, 488, 518, 557.

10. *Haematomma leiphaemum* (Ach.) Zopf.

(*Lepraria leiphaema* Ach.; *Haematomma coccineum* var. *leiphaemum* (Ach.) Körber.)

Die frühere Untersuchung der von *Eichenrinde* stammenden, von Herrn H. Sandstede gesammelten Flechte ergab einen Gehalt an *Atranorsäure*, *Zeorin*, *Leiphämin* und einem

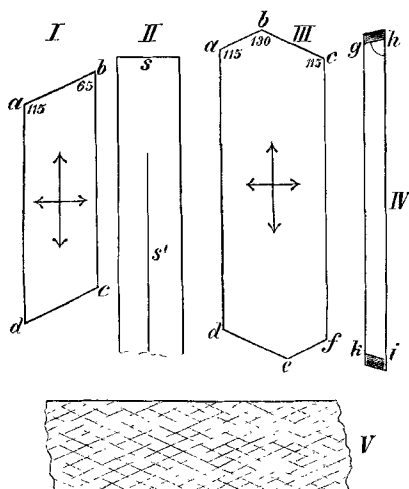


Fig. VI.

Krystalle des Leiphämins; I—IV aus Aether; die Kreuze bezeichnen die Richtung der Auslöschungen. In II bedeuten  $s$  und  $s'$  aufeinander senkrecht stehende Spaltungsrichtungen. V ein aus Alkohol erhaltener Krystall mit Aetzfiguren, von einer der breit rhombischen Flächen gesehen.

*vierten*, in feinen, farblosen Nadelchen krystallisirenden Körper (diese *Annalen* **321**, 46—49).

Ich möchte hier zunächst bezüglich des *Leiphämins* einige ergänzende Angaben machen.

Bei langsamem Auskrystallisiren aus der eingeeengten *ätherischen* Lösung erhält man strahlige Büschel hübsch ausgebildeter, flacher Prismen. Im einfachsten Falle zeigen die beiden mehr oder minder breit tafelig ausgebildeten Flächen rhombische Form (Fig. VI, I). Der stumpfe Winkel beträgt etwa  $115^\circ$ . Zu den breiten rhombischen Flächen stehen die vier

schmalen Seitenflächen, wie man bei Betrachtung auf der hohen Kante stehender Krystalle sieht, anscheinend schief.

Neben dieser einfachsten Krystallform kommen complicirtere Gestalten vor. Bei den einfacheren unter ihnen findet man die Spitzen der Platten weggeschnitten, und zwar liegen die Schnittflächen zu einander parallel und zu den breiten rhombischen Flächen schief, etwa  $70^\circ$  bzw.  $110^\circ$  zu ihnen geneigt (Fig. VI, IV). Die Winkel, welche die Schnittlinie mit den Seiten des Rhombus bildet, betragen etwa  $130^\circ$  bzw.  $115^\circ$  (Fig. VI, III).

Die genannten Krystalle sind spaltbar parallel zu den schmalen Längsseiten und auch in der Richtung senkrecht dazu (in Fig. VI, II s und s').

Aus Alkohol erhaltene Krystalle sehen an ihren Breitseiten oft aus wie durch unterbrochene Linien angeätzt. Sie bilden mit den Längskanten Winkel von  $25,5$ — $26^\circ$ . Das Liniensystem der vorderen Breitfläche kreuzt sich mit dem der hinteren (Fig. VI, V).

Im polarisirten Lichte zeigen sie folgende Eigenschaften: Auf den Breitseiten wie auch den Schmalseiten liegen die Auslöschungen parallel und senkrecht zur Längsrichtung (zu den Längskanten).

Blickt man durch dickere, dem Objectträger genau parallel liegende Tafeln hindurch, so sieht man bei convergentem Licht, gekreuzten Nicols und Wegnahme des Oculars schöne Axenbilder, welche auf optische Zweiaxigkeit schliessen lassen. Wahrscheinlich gehören die Krystalle dem *monoklinen* System an.

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse sei Folgendes bemerkt: In kaltem 60procentigem Alkohol löst sich das Leiphämin sehr schwer, in kochendem ziemlich gut, in kaltem absoluten Alkohol schwer, in heissem leicht, in kaltem Aether schwer, in kochendem leicht; dasselbe gilt für Benzol und Eisessig. Schwefelkohlenstoff löst mässig leicht, kochender Petroläther sehr schwer.

In allen Alkalien ist Leiphämin in der Kälte unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es unter starker Gasentwicklung erst rothgelb, dann zinnberroth, endlich braun.



Bei meinen früheren Versuchen gelang es mir offenbar nicht, das Leiphämin, von dem ich nur minimale Mengen erhalten hatte, ganz zu befreien vom Zeorin, jedenfalls nicht ganz zu reinigen. Diesmal konnte ich den Schmelzpunkt durch fortgesetzte Reinigung bis auf 165—166° herabsetzen. Bei dieser Temperatur schmilzt die Substanz ohne Gasentwicklung zur farblosen Flüssigkeit, um sofort beim Erkalten wieder auszukristallisiren. Die frühere Schmelzpunktsangabe (diese Annalen 321, 48) bitte ich daher zu streichen.

Wenn es darauf ankommt, aus *Haematomma leiphaemum* ausschliesslich *Leiphämin* zu gewinnen, so verfährt man am rationellsten so, dass man den Rückstand des ätherischen Extracts mit verdünnter Kalilauge behandelt, wodurch *Atranorsäure* und *Leiphämsäure* weggeschafft werden, während *Zeorin* und *Leiphämin* als in Alkalien völlig unlöslich zurückbleiben.

Nachdem man das Gemisch mit Wasser sorgfältig ausgewaschen hat, krystallisirt man aus 60procentigem Alkohol um. Schon beim Lösen bleibt ein Theil des Zeorins zurück, ein anderer fällt aus dem Filtrate beim Erkalten aus. Man engt dann die alkoholische Lösung ein, filtrirt etwa sich noch abscheidende Zeorinreste ab und wiederholt diese Vornahme eventuell noch einmal. An der schliesslich erhaltenen Krystallisation von *Leiphämin* lässt sich mikroskopisch sicher stellen, ob sie völlig einheitlich ist oder ob etwa noch Zeorinkrystalle dazwischen sind, die man an ihrer so charakteristischen Form (hexagonale Doppelpyramiden) ohne Weiteres erkennen kann. Durch eventuelles nochmaliges oder öfteres Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol lässt sich auch der letzte Rest von Zeorin entfernen.

Durch die Güte des Herrn H. Sandstede erhielt ich ferner vollkommen einheitliches Material der Flechte von einer Backsteinmauer zu Edewecht in Oldenburg.

Die Untersuchung dieses Materials lieferte wiederum *Atranorsäure*, *Zeorin*, *Leiphämin* und den schon eingangs erwähnten, in feinen Nadelchen krystallisirenden Körper. Von letzterem

gewann ich soviel, dass ich ihn vollkommen rein darstellen und näher charakterisiren konnte und zwar als einen neuen, säureartigen *Bitterstoff*.

Um ihn von den übrigen drei krystallisirenden Stoffen getrennt zu erhalten, verfährt man am besten so, dass man die durch Erschöpfung der gepulverten Flechte mit Aether erhaltene Lösung bis auf ein ganz kleines Volum abdestillirt. Hierbei fallen *Atranorsäure*, *Zeorin* und *Leiphämin* fast ganz vollständig aus und können abfiltrirt werden. Den in Aether reichlich löslichen Bitterstoff dagegen hat man im Filtrate (nebst olivengrünen Schmieren). Nachdem man ihn langsam und vollständig hat auskrystallisiren lassen, reinigt man ihn am sichersten durch Umkrystallisiren aus kochendem Petroläther, der den Bitterstoff beim Erkalten beinahe vollständig ausfallen lässt, während das olivengrüne Harz in Lösung bleibt. Wenn das Reinigungsverfahren sechsmal ausgeführt wird, erhält man den Körper in Form einer blendend weissen, seideglänzenden Masse feiner langer Nadelchen, die bei 114—115° ohne Gasentwicklung glatt zur farblosen, beim Erkalten sofort wieder in Nadelbüscheln auskrystallisirenden Flüssigkeit schmelzen.

Bei langsamem Auskrystallisiren aus der heiss gesättigten Petrolätherlösung entstehen relativ grosse, bis 1 cm und darüber im Durchmesser haltende Nadelpolster. Aehnliche Krystallisationen werden aus Aether wie auch aus Alkohol erhalten.

Beim Kauen schmeckt der Körper *stark bitter*. (Die Flechte selbst zeigt ebenfalls, wenn auch meist nur schwach bitteren Geschmack, wenn man stark und anhaltend kaut.)

In absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig ist er schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. Kochender Petroläther löst ziemlich gut und lässt beim Erkalten fast die ganze Menge wieder ausfallen.

Die alkoholische Lösung röthet deutlich Lackmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren nicht gefärbt.

In allen wässrigen Aetzalkalien und kohlen-sauren Alkalien ist der Bitterstoff ohne Gelbfärbung schwer löslich, selbst in

doppeltkohlen saurem Natron löst er sich, wenn auch schwer, und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt. Er stellt demnach eine *echte Säure* dar.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen ins Rothbraune übergehender Farbe.

In Sodalösung gelöst vermag die Säure Permanganatlösung in der Kälte nicht zu reduciren.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Werthe:

- I. 0,1838 g gaben 0,4541 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,123845 C und 0,1966 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,0218444 H.  
 II. 0,1771 g gaben 0,4395 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,119864 C und 0,1856 H<sub>2</sub>O entspr. 0,020622 H.

	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden		
		I.	II.	Mittel
C	67,44	67,37	67,68	67,53
H	11,80	11,88	11,64	11,76

Es giebt bereits eine ganze Reihe von Flechtensäuren, welche den Charakter von Bitterstoffen tragen. Ich habe sie auf Seite 330 (unter *Usnea hirta*) angeführt. Von allen diesen weicht der vorliegende Körper schon durch seinen niederen Schmelzpunkt und seine Zusammensetzung ab. Ich werde ihn daher als neu ansprechen und *Leiphämsäure* nennen.

Aus 125 g der gepulverten lufttrocknen Flechte von Ede- wecht erhielt ich 2,55 g *Leiphämsäure*, also rund 2 pC.; 1 g *Atranorsäure*, also 0,8 pC.; 1,9 g *Zeorin*, also 1,5 pC.; 0,15 g *Leiphämin*, also nur 1 pro Mille. Auf Genauigkeit kann diese Bestimmung indess keinen Anspruch machen, da beim Abschaben der Flechte von den Backsteinen zahlreiche Partikelchen dieses Materials mitgenommen wurden. Die genannten Procentsätze müssen also ein wenig erhöht werden.

Sodann untersuchte ich noch eine grössere Probe der Flechte von Granitblöcken einer Mauer in Bliedersdorf in Hannover. Auch dieses Material verdanke ich der Gefälligkeit des Herrn H. Sandstede. Die Untersuchung, die in genau derselben Weise vorgenommen wurde wie früher, ergab wiederum

*Atranorsäure*, *Zeorin*, *Leiphämsäure* und *Leiphämin* und zwar in ungefähr denselben oben angegebenen Verhältnissen.

Bei vorstehenden Untersuchungen konnte ich übrigens bestätigen, was ich schon früher fand (diese Annalen 321, 48) nämlich, dass die Flechte im Gegensatze zu *Haematomma coccineum* auch nicht eine Spur von *Usninsäure* erzeugt.

An frischen Proben des *Haematomma leiphaemum*, welche mir Herr Sandstede neuerdings von Eichenrinde bei Rostrup und von Buchenrinde des sogenannten Baumweges in Oldenburg schickte, konnte ich bei anhaltendem Kauen sehr dichter Partien des Thallus ebenfalls deutlich bitteren, durch *Leiphämsäure* hervorgerufenen Geschmack wahrnehmen. Den Lichenologen ist diese Eigenschaft der Flechte bisher unbekannt gewesen.

Schliesslich spreche ich noch meinen besten Dank aus Herrn Geheimrath Prof. Dr. H. Salkowski für die Untersuchung einiger Flechtensäuren auf Drehungsvermögen, Herrn H. Sandstede für die Zusendung werthvoller Rohmaterialien und Herrn Dr. P. Rave in Münster für einige Elementaranalysen.

---

#### Nachtrag.

Während des Druckes vorliegender Mittheilung ist es mir geglückt, aus der oben besprochenen *Usnea hirta*, die scheinbar mit Aether erschöpft war, durch noch zweimaliges anhaltendes Auskochen mit viel Aether eine fünfte Flechtensäure zu erhalten, die ich *Hirtellsäure* nennen möchte. Sie wird beim Abdestilliren der Auszüge in geringer Menge als feine, weisse Nadelchen erhalten, zugleich mit etwas *Alectorsäure*.

Wenn man dieses Gemisch in kochendem absoluten Alkohol löst und im offenen Gefässe sehr allmählich eindunsten lässt, wird die *Hirtellsäure* in 1—3 mm dicken, aus glasglänzenden kurzen Prismen zusammengesetzten Drusen erhalten, die sich von den Sphärokryställchen der *Alectorsäure* durch Auslesen

bei schwacher Vergrößerung abtrennen liessen. Die schliessliche Reinigung geschah durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Man erhält hierbei vierseitige Prismen, deren Flächen rhombisch erscheinen. Sie sind gewöhnlich etwas tafelig ausgebildet. Die tafelig ausgebildeten Flächen zeigten die Auslöschungen parallel und senkrecht zur Längsrichtung des Krystalls. Auf den an die tafeligen Flächen anstossenden Flächen war die Auslöschung schief zur Längsrichtung.

Die *Hirtellsäure* schmolz bei etwa  $215^{\circ}$  unter starker Gasentwicklung zur braunen Flüssigkeit. Bitterer Geschmack fehlt.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Substanz sowohl in Aether als auch in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol sehr schwer löslich, in kochendem Aether löst sie sich schwer, in kochendem Alkohol etwas besser, in kochendem Chloroform, Benzol und Eisessig sehr schwer.

Wässriges Natriumbicarbonat löst sehr leicht und mit gelber Farbe, unter dem Deckglase kann man sehr starke Gasentwicklung beobachten. Starke Natronlauge oder Kalilauge lösen mit intensiv citronengelber Farbe. Auch wenn man nur wenig von der Lauge verwendet, bildet sich kein rothes Salz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv gelb bis gelbroth. Nach Zusatz von viel Wasser fallen farblose Flocken aus. Beim Zusammenbringen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure unter Deckglas kann man starke Gasentwicklung beobachten.

Die alkoholische Lösung wurde durch Spuren von Eisenchloridlösung weinroth.

In Sodalösung gelöst reducirt der Körper Permanganatlösung augenblicklich schon in der Kälte.

---

Ferner muss ich eine Berichtigung geben. Ich liess neuerdings zwei Proben meiner „*Protolichesterinsäure*“ durch Herrn Dr. P. Rave analysiren. Beide Proben wurden genau auf dem von mir in diesen Annalen 324, 42 angegebenen Wege gewonnen; auch die Reinigung war wieder durch fünf- bis sechs-

maliges Umkrystallisiren aus auf höchstens 55° erwärmtem Benzol bis zur Constanz des Schmelzpunktes bewirkt worden.

Es ergaben sich hierbei folgende Resultate:

A. Für die Protolichesterinsäure aus *Cetraria cucullata*, Schmelzp. 104—105°:

- I. 0,1969 g gaben 0,5056 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,13789 C und 0,1734 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,019266 H.  
 II. 0,1445 g gaben 0,3712 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,101236 C und 0,1345 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,015046 H.

B. Für die Protolichesterinsäure aus *Cetraria islandica* var. *platyna*, Schmelzp. 104—105°:

- I. 0,2212 g gaben 0,5656 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,15425 C und 0,2044 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,022711 H.  
 II. 0,2195 g gaben 0,5639 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,15379 C und 0,2020 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,022444 H.

	Berechnet für		Gefunden für A		Gefunden für B		
	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	I.	II.	I.	II.	Mittel
C	70,37	69,95	70,03	70,06	69,73	70,06	69,97
H	9,88	10,42	9,87	10,18	10,29	10,22	10,14

Molgew.	Berechnet für		Gefunden durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge		
	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	328	321	Mittel 324,5
	324	326			

Die früher von mir mitgetheilten Analysenwerthe (diese Annalen 324, 42) weichen von den Ergebnissen der sorgfältigen Rave'schen Analysen durch viel zu niedrige Kohlenstoffprocente bedeutend ab. Da sich nun nachträglich herausgestellt hat, dass dem Chemiker, welcher mir die früheren Analysen ausführte, sehr wahrscheinlich die nöthige analytische Sicherheit fehlte, so bitte ich die früheren Werthe zu streichen und an ihre Stelle die vorstehenden zu setzen.