

### 3. W. Zopf: Beiträge zu einer chemischen Monographie der Cladoniaceen.

Mit vier Lichtdrucktafeln und zwei Textfiguren.

Eingegangen am 2. August 1907.

Zur schärferen Unterscheidung und Charakterisierung der Flechten habe ich vor einiger Zeit einen neuen Weg eingeschlagen, nämlich die chemisch-monographische Durcharbeitung der Genera mit Bezug auf ihre spezifischen Stoffwechselprodukte, die Flechtensäuren.<sup>1)</sup>

In gleichem Sinne unternommen ist die folgende, in den letzten vier Jahren ausgeführte Untersuchung über die Cladoniaceen-Gattung *Cenomyce* Ach. in dem Umfange, wie sie WAINIO in seiner bekannten Monographia Cladoniarum annimmt.

Dass ich fast alle deutschen Vertreter dieses Genus prüfen konnte, verdanke ich wesentlich der Beihilfe eines vorzüglichen Kenners der deutschen Cladonien, des Herrn H. SANDSTEDE in Zwischenahn. Er hat kein Opfer an Zeit und Mühe gescheut, um von den meisten Arten reichliche Materialien zusammenzubringen, und zwar — was für meine Aufgabe von besonderer Wichtigkeit erschien — in reinster Form

#### I. Die Gruppe der Cocciferae Del., Wainio.

Sie ist durch die Erzeugung von scharlachroten Apothecien und Spermogonien ausgezeichnet. Zur Untersuchung kamen folgende Arten in ein oder mehreren Varietäten:

---

1) Vergleichende Untersuchungen über Flechten in Bezug auf ihre Stoffwechselprodukte. Erste Abhandlung. Beihefte zum botanischen Centralblatt, Bd. XIV, Heft 1, 1903. Mit 4 Tafeln.

*Flörkeana* (Fr.),  
*macilenta* Hoffm.,  
*bacillaris* Nyl.,  
*digitata* Schaer.,  
*coccifera* (L.),

*pleurota* (Flörke),  
*deformis* Hoffm.,  
*incrassata* Flörke,  
*bellidiflora* (Ach.).

Die Verarbeitung der Materialien geschah in folgender Weise: Von jeder Spezies wurden die scharlachroten Schlauchfrüchtchen abgeschnitten, um für sich auf die Ursache der Rotfärbung untersucht zu werden.

Die von den Apothecien befreiten Lagerstiele (Podetien) nebst etwa vorhandenen Thallusteilen zog ich im gepulverten Zustande am Rückflusskühler zweimal mit kochendem Aceton aus, und zwar kamen auf 50 g Flechte je 1 Liter, also im Ganzen 2 Liter zur Verwendung. Wenn das Auskochen jedesmal 1 Stunde lang geschieht, werden erfahrungsgemäss alle vorhandenen Flechtensäuren vollständig herausgenommen. Die heiss filtrierte Auszüge scheiden beim Stehen im bedeckten Kolben binnen 24 Stunden mehr oder minder reichlich Wachs ab, das man abfiltriert. Nach ihrer Vereinigung destilliert man die Auszüge (aus 50 g Flechte) bis auf ein Drittel ab und lässt sie abermals 24 Stunden stehen. Etwa wiederum abgeschiedenes Wachs wird gleichfalls abfiltriert. Hierauf engt man das Filtrat durch Abdestillieren bis auf einen kleinen Rest ein und lässt allmählich auskristallisieren. Es ergibt sich der Regel nach ein Kristallgemisch, dessen Bestandteile man in geeigneter Weise trennt.

Mehrfach wurde Usninsäure vorgefunden. Ihre Reinigung geschah immer durch Lösen in Chloroform, Einengen der Lösung und Ausfällen derselben mit dem zwei- bis dreifachen Volum Alkohol. Die Identifizierung erfolgte durch den Schmelzpunkt (196°) und das optische Drehungsvermögen, dessen Art und Grösse Herr Geheimrat H. SALKOWSKI (Münster) zu bestimmen die Güte hatte, wobei er die Chloroformlösung benutzte.

Aus verschiedenen Vertretern wurde Coccellsäure isoliert. Sie kristallisiert aus Eisessig in farblosen derben, glasglänzenden Prismen. Sie sind im einfachsten Falle vierseitig. Die Grundfläche erscheint als gleichseitiger Rhombus, die Seitenflächen haben ebenfalls rhombische Form. Aus solchen Prismen gehen sechsseitige hervor, indem zwei Längskanten, die der grösseren Diagonale des gleichseitigen Rhombus entsprechen, parallel zum Kantenverlauf weggeschnitten werden. Es können ferner an den Enden der Kristalle dachförmig geneigte Flächen entstehen, wodurch die Kristalle noch komplizierter werden. (Einige der genannten Formen habe ich in LIEBIG's Annalen 327, 340 abgebildet, andere in meiner zusammen-

fassenden Arbeit über Flechtenstoffe<sup>1)</sup> Die Coccellsäure schmilzt bei 184—185° unter Gasentwicklung zur kaum gefärbten Flüssigkeit, die beim Erkalten mikroskopisch winzige Kriställchen liefert. HESSE (LIEBIG's Annalen 284, 175), der offenbar ein unreines Präparat prüfte, gibt 178° an.

Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig lösen in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte weniger gut. In kaltem Chloroform ist die Säure ziemlich leicht, in kaltem Benzol sehr schwer, in heissem schwer, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther gar nicht löslich.

Konzentrierte Schwefelsäure löst nicht und verfärbt nicht, Kalilauge löst leicht und ohne Gelbfärbung. Bringt man Kristalle der Coccellsäure mit Sodalösung zusammen, so bedecken sie sich alsbald mit den Kriställchen des Natriumsalzes, das in Wasser schwer löslich erscheint, dasselbe ist der Fall, wenn man sie mit wässrigem Natriumbikarbonat oder Kaliumbikarbonat zusammenbringt. Auch mit Barytwasser erhält man sofort ein unlösliches Salz.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren violett, durch Chlorkalk nicht rot.

Wird die Lösung der Coccellsäure in verdünnter Kalilauge erwärmt, so nimmt sie rötliche Färbung an und zeigt nach Zusatz eines Tropfens Chloroform die Homofluoresceïn-Reaktion (grüne Fluoreszenz). Nach Zusatz von Chlorkalk wird die Lösung blutrot.

Wenn ich im Folgenden für die eine oder andere *Cenomycce* feststellte, dass sie Coccellsäure enthalte, so geschah dies ohne Ausnahme auf Grund der vorstehenden Eigenschaften.

Aus den scharlachroten Apothecien wurde mehrfach ein prachtvoll roter (etwa intensiv ziegelroter bis mennigroter) kristallisierender Stoff gewonnen, den ich als Rhodocladonsäure bezeichnen werde.

Zu seiner Darstellung kocht man die roten Köpfehen entweder mit Eisessig aus oder mit Chloroform. Die so erhaltenen intensiv gelbroten Auszüge engt man durch Eindampfen (Eisessig) oder Abdestillieren (Chloroform) soweit ein, dass sie beim Erkalten die rote Säure ausfallen lassen. Die Verunreinigungen bleiben dabei grossenteils in der Mutterlauge. Nachdem diese auf dem Absaugefilter entfernt ist, bewirkt man die weitere Reinigung durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Eisessig oder aus Chloroform.

Bei sehr langsamem Auskristallisieren aus der essigsäuren Mutterlauge wurde die Säure in Form von mikroskopisch kleinen breiten, verkehrt keilförmigen Platten erhalten, die zu rosettenförmigen Aggregaten vereinigt waren. Die Auslöschung lag parallel und senkrecht zur Längsrichtung der Platten. Pleochroismus wurde

---

1) Die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer, technischer und medizinischer Beziehung. Jena, G. FISCHER (1907).

nicht beobachtet. Schnelles Auskristallisieren aus kochendem Eisessig führte zu langen, schmalen mikroskopischen Blättchen, die meist dolchartig zugespitzt erschienen. Aus der eingeengten Chloroformlösung erhält man die Säure als eine glänzende tief-mennigrote Masse feinsten Nadelchen.

Die Substanz schmilzt nicht; von etwa 200° ab wird sie allmählich dunkler rot, dann rotbraun, dunkelbraun und erscheint schliesslich, bei etwa 300°, schwarz wie Kohle.

Von Äther, auch kochendem, wird sie kaum gelöst. In kaltem absoluten Alkohol ist sie sehr schwer, in kochendem schwer löslich mit etwa ungarweinartiger, einen Stich ins Rote zeigender Farbe. Dasselbe gilt vom Aceton. Chloroform löst in der Kälte sehr schwer, in der Wärme etwas besser, mit leuchtend gelber Farbe. Ähnlich verhält sich Eisessig. Kaltes Benzol löst äusserst schwer, kochendes nur wenig besser, ebenfalls mit gelber Farbe. In Schwefelkohlenstoff ist die Substanz kaum löslich.

Verdünnte Kalilauge und Natronlauge färben sie braunrot und lösen mit eigentümlich bräunlich-rötlicher, wässriges doppeltkohlensaures Natron löst mit himbeer- bis weinroter, konzentrierte Schwefelsäure mit intensiv himbeerroter Farbe. In Salpetersäure von 1,153 spezifischem Gewicht ist der Körper unlöslich, er wird auch nicht durch sie verfärbt

In Sodalösung gelöst reduziert er Permanganatlösung schon in der Kälte.

Wenn man die Lösung in wässrigem doppeltkohlensauren Natron mit Salzsäure versetzt, so fällt die Substanz unverändert aus, besitzt demnach Säurecharakter.

Bei der von Herrn Dr. P. RAVE (Münster) ausgeführten Verbrennung eines im Vakuum-Exsikkator getrockneten Präparates ergaben sich folgende Werte:

0,1195 g lieferten 0,2530 CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,6900 C und 0,0347 H<sub>2</sub>O,  
entsprechend 0,003855 H.

	Berechnet für		Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	
C . . . . .	58,06	57,93	57,74
H . . . . .	3,22	3,48	3,25

Aus den vorstehenden Ermittlungen scheint mir eine nahe Verwandtschaft mit dem Alizarin C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> hervorzugehen.

### 1. C. Flörkeana (Fr.) f. intermedia Hepp.

(Taf. IV, Fig. 2.)

Schön fruchtendes Material sandte Herr H. SANDSTEDTE vom Kehnmoor in Oldenburg. Er bezeichnete es als identisch mit den von ihm bereits in ZWACKH's Lichenes exsiccati unter Nr. 962 herausgegebenen Exemplaren.

Die Sendung war so reichlich, dass aus den abgeschnittenen Apothecien die rote Rhodocladonsäure auf dem in der Einleitung angegebenen Wege in relativ nicht unbedeutlicher Menge isoliert werden konnte. Dabei wurde das Ausziehen der roten Köpfchen mit Eisessig vorgenommen, die Reinigung der Säure durch Umkristallisieren aus Chloroform. Die Merkmale, die für diesen prächtig roten Körper bereits in der Einleitung angegeben sind, wurden speziell für das aus den *Flörkeana*-Köpfchen gewonnene Präparat festgestellt.

Was die von den roten Schlauchfrüchtchen befreiten Lagerstiele anbetrifft, so zog ich sie mit Aceton aus. Nachdem der Auszug auf dem in der Einleitung angegebenen Wege möglichst von Wachs befreit war, engte ich ihn durch Abdestillieren stark ein und liess hierauf vollständig auskristallisieren.

Das auf dem Absaugefilter und durch Waschen mit kleiner Acetonmenge von der braunen Mutterlauge befreite nahezu farblose Kristallgemisch wurde in heissem Eisessig gelöst. Bei 24stündigem Stehen der Lösung im bedeckten Gefäss schied sich noch eine geringe Menge von Wachs ab, die abfiltriert wurde. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisierten bei etwa 2tägigem Stehen zwei farblose Substanzen aus, die eine in Form von derben kurzen Prismen (Cocellsäure), die andere in mehr oder minder breiten rechteckigen, meist parallel über einander geschichteten Täfelchen (Cenomycin).

Die Trennung beider machte insofern Schwierigkeiten, als sie sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln etwa gleich gut lösten. Schliesslich kam ich dadurch zum Ziele, dass ich das Gemisch in heissem Chloroform löste und die Lösung in einer breiten offenen Schale allmählich eindunsten liess. Auf dem Boden des Gefässes kristallisierte fast rein Cocellsäure aus, an den Seitenwänden hauptsächlich Cenomycin.

Die durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig gereinigte Cocellsäure schmolz bei 183–184° und zeigte auch in den anderen, in der Einleitung angegebenen Eigenschaften völlige Übereinstimmung mit dieser Substanz.

Das ebenfalls durch Umkristallisieren aus heissem Eisessig ge-

reinihte Cenomycin schmolz anfangs bei  $189\text{--}190^\circ$ , später bei  $191$  bis  $192^\circ$  unter Gasentwicklung zur braunen Flüssigkeit. Im oberen Teile des Schmelzröhrchens entsteht ein farbloses Sublimat winzigster Kriställchen. Aus Eisessig kristallisiert die Substanz in winzigen Platten, deren breite Flächen rechteckig erscheinen, während die schmalen Randflächen rhombische Form zeigen (Fig. 1, A. B). Die Auslöschungsrichtung liegt auf den breiten Seiten schief zur Längsrichtung des Kristalls.

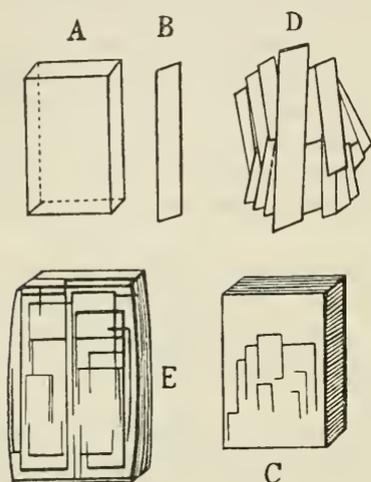


Fig. 1.

Kristalle des Cenomycins, aus Eisessig erhalten, 250fach. A eine Platte von vorn, B eine solche von der Seite. C eine Platte mit aufgelagerten kleinen Platten. D Komplex aufeinandergelagerter Platten, von der Seite gesehen. E ein ähnlicher Komplex von vorn betrachtet.

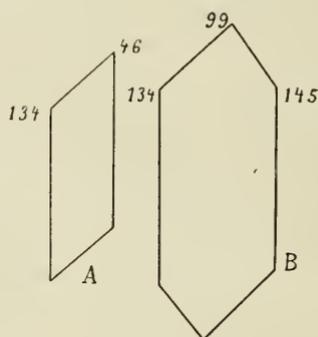


Fig. 2.

Kristallformen des Cenomycins aus Äther erhalten, 250fach.

Gewöhnlich treten die Platten zu Aggregaten mehr oder minder parallel aufeinander geschichtet auf. Solche Aggregate sind für die Substanz charakteristisch (Fig. 1, C, D, E).

Aus Äther dagegen kristallisiert sie in breiten dünnen Täfelchen. Im einfachsten Falle erscheinen die breiten Flächen von rhombischer Form (Fig. 2 A). Der stumpfe Winkel beträgt  $134^\circ$ . Meistens aber sind die Täfelchen sechseckig (Fig. 2 B). Die Winkel betragen dann  $134^\circ$ ,  $99^\circ$  u.  $145^\circ$ .

Durch Chlorkalk wird die Substanz nicht rot. In Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte weniger leicht löslich.

Die alkoholische Lösung reagiert neutral und wird durch Spuren von Eisenchlorid blau-violett.

In wässrigem doppeltkohlensaurem Natron wie in Soda ist das Cenomycin unlöslich, in Kalilauge und Barytwasser ohne Gelbfärbung leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure scheint in der Kälte nicht zu lösen.

Von dem Vorhandensein der Coccellsäure und des Cenomycins kann man sich schon überzeugen, wenn man nur wenige Lagerstiele mit etwas Äther auskocht und die filtrierte Lösung im Reagierglas allmählich eindunsten lässt. Man erhält dann das Cenomycin in relativ breiten Tafelchen, die Coccellsäure in kleinen, meist skelettartig vereinigten Täfelchen oder in kleinen Prismen. Überspült man nun alle diese Kristalle mit einer wässrigen Lösung von Natriumbikarbonat und betrachtet sie bei schwacher mikroskopischer Vergrößerung, so findet man die Coccellsäure-Kristalle ganz blind geworden, rauh und grau aussehend (ihre vorher glasglänzenden Flächen bedecken sich ja, wie wir sahen, nach Zusammenbringen mit Soda- oder Natriumbikarbonat-Lösung mit den feinen Kriställchen des Natriumsalzes), während die anderen, Cenomycin darstellenden Kristalle nicht blind erscheinen.

Aus einem später zu erwähnenden Grunde war es nötig zu prüfen, ob *C. Flörkeana* f. *intermedia* etwa auch Thamnolsäure oder Squamatsäure erzeugt. Zu diesem Zwecke behandelte ich den Kristallrückstand des acetonischen Auszuges einer zweiten Partie der Flechte mit wässrigem Natriumbikarbonat, welches bekanntlich Thamnolsäure wie Squamatsäure leicht in Lösung bringt. Es ging hierbei aber nichts in Lösung, denn die filtrierte Waschflüssigkeit gab mit überschüssiger Salzsäure keinen Niederschlag. Die Abwesenheit der eben genannten beiden Säuren war damit durchaus sicher gestellt.

Noch sei bemerkt, dass in dem Kristallrückstande des acetonischen Extraktes der Flechte auch Usninsäure fehlt; bei der mikroskopischen Untersuchung des Kristallgemisches wird man auch nicht einen einzigen gelben Usninsäure-Kristall vorfinden.

Vorstehende, mit absolut reinem und richtig bestimmtem Material ausgeführte Untersuchung lehrt also, dass *C. Flörkeana* f. *intermedia* Hepp erzeugt:

Rhodocladonsäure in den scharlachroten Apothecien,	
Coccellsäure            }	in den Podetien,
Cenomycin             }	

während Usninsäure, Thamnolsäure und Squamatsäure bestimmt fehlen.

Wie sich auf Vertikalschnitten durch das Hymenium leicht nach-

weisen lässt, kommt die Rhodocladonsäure an den Enden der Paraphysen zur Abscheidung, am reichlichsten an der kopfförmigen Endzelle. Sie scheint aber auch am Schlauchscheitel abgeschieden werden zu können.

O. HESSE (Journ. f. prakt. Chem. [2] Bd. 58, S. 471 u. Bd. 62, S. 446) hat aus einer Cladonia, die er als *Flörkeana* (Fr.) bezeichnet, nur Coccellsäure und Thamnolsäure erhalten. Da letztere, wie ich zeigte, nicht in *Flörkeana* vorkommt, so dürfte er mit einer falsch bestimmten Flechte gearbeitet haben. Höchst wahrscheinlich hatte er die der *Flörkeana* sehr ähnliche *C. macilenta* Hoffm. in Händen, die neben Coccellsäure tatsächlich Thamnolsäure enthält, daher auch mit Kalilauge gelb wird, was bei der thamnolsäurefreien *Flörkeana* nicht der Fall ist.

## 2. *C. macilenta* Hoffm. var. *styracella* (Ach.) Wainio.

(Taf. IV, Fig. 1.)

Von Herrn H. SANDSTEDTE auf dem Kehnmoor im Oldenburgischen in grösserer Menge und reinsten Form mit Schlauchfrüchten gesammelt<sup>1)</sup>. Beim Betupfen mit Kalilauge nehmen die Lagerstiele ausgesprochene Gelbfärbung an.

Die von den Lagerstielen abgetrennten scharlachroten Schlauchfrüchte kochte ich anhaltend mit Chloroform aus. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bis auf ein kleines Volum kristallisierte eine rote Substanz aus, die durch Umkristallisieren aus Chloroform gereinigt nach Löslichkeit, Unfähigkeit zu schmelzen, dem Verhalten zu Alkalien und zu konz. Schwefelsäure sich als Rhodocladonsäure erwies.

Die von den roten Schlauchfrüchtchen befreiten Lagerstiele kochte ich mit Aceton aus, entfernte aus dem Auszuge möglichst das vorhandene Wachs und destillierte schliesslich vollständig ab.

In dem auf diese Weise erhaltenen, von der braunen Mutterlauge durch Absaugen und Nachspülen mit Aceton befreiten Kristallgemisch liessen sich drei farblose kristallisierende Substanzen nachweisen: Thamnolsäure, Coccellsäure und Cenomycin.

Behandelt man dieses Gemisch mit wässrigem Natriumbikarbonat, so geht Thamnolsäure in Lösung und kann durch überschüssige Salzsäure gefällt werden, die Coccellsäure dagegen bleibt (teilweise als unlösliches Natriumsalz) zurück, ebenso das Cenomycin.

1) Herr S. schrieb mir, dass das Material identisch sei mit ZWACKH, Lich. exs. Nr. 1158, 1159, 1157; REHM, Cladon. exs. 426 u. ARNOLD, Exs. Nr. 1569.

Die Thamnolsäure reinigt man am besten durch Lösen in kochendem Eisessig, Erkalten- und 24stündiges Stehenlassen der Lösung. Hierbei scheidet sich fast die ganze Menge der Säure in winzigen farblosen Kriställchen ab.

Die Identifizierung der Thamnolsäure geschah auf Grund folgender Beobachtungen:

Die aus Eisessig gewonnenen Kristalle stellen mikroskopisch kleine niedere Prismen mit rhombischer Grundfläche und rhombischen Seitenflächen dar. Doch kommt es häufig vor, dass die Seitenflächen mehr oder minder starke Rundung erfahren, mithin die Basis von gebogenen Linien begrenzt erscheint, daher mehr spindeligen Umriss zeigt. Die von mir in *Thamnomia vermicularis* aufgefundenene originale Thamnolsäure gibt, aus Eisessig kristallisiert, ganz die nämlichen charakteristischen Formen<sup>1)</sup>

Hinsichtlich des Schmelzpunkts, den ich nach wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig bei etwa 212° liegend fand, war ebenfalls Übereinstimmung mit echter Thamnolsäure vorhanden, desgleichen in den Löslichkeitsverhältnissen. Alle gewöhnlichen Lösungsmittel lösen in der Kälte sehr schwer, in der Wärme schwer. Am besten lösen noch kochendes Aceton und kochender Eisessig. Dagegen ist die Substanz in allen Ätzalkalien leicht und mit intensiv-gelber Farbe löslich, ebenso in konz. Schwefelsäure. Selbst doppelkohlen-saure Alkalien lösen, wenn auch nicht ganz so leicht, und immer mit gelber Farbe.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid violett.

Erwärmt man die Säure mit schwacher Kalilauge, so entsteht eine gelbe, dann rötliche Lösung, die nach Zusatz eines Tropfens Chloroform intensiver rot wird und grün fluoresziert.

Das nach Entfernung der Thamnolsäure verbleibende, aus Coccellsäure und Cenomycin bestehende Gemisch behandelte ich zunächst mit etwas Salzsäure, um das teilweise vorhandene coccelsaure Natrium in freie Coccellsäure überzuführen. Hierauf kristallisierte ich das gewaschene und getrocknete Kristallgemisch aus 75proz. Alkohol um. Wenn man der Lösung tropfenweis heisses Wasser in geringer Menge zusetzt und langsam erkalten lässt, scheidet sich eventuell noch etwas Wachs ab, das man abfiltriert. Nach starkem Einengen kristallisieren Coccellsäure und Cenomycin in Form von farblosen stark glasglänzenden Prismen und Platten aus.

Es gelang die beiden Substanzen quantitativ von einander zu

---

1) Abbildungen der Thamnolsäure-Kristalle findet man in meinem Buche: Die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer, technischer und medizinischer Beziehung. S. 266.

trennen durch kurze Behandlung des Gemisches mit warmer Sodalösung. Hierbei geht die Coccellsäure in Lösung, das Cenomycin bleibt als unlöslich zurück und kann abfiltriert werden. Aus dem Filtrat fällt die Coccellsäure auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, schmolz sie bei 183—184° und zeigte auch alle die übrigen für die echte Coccellsäure eingangs dieser Arbeit angegebenen Eigenschaften.<sup>1)</sup>

Das Cenomycin reinigte ich nach vorherigem Auswaschen und Trocknen ebenfalls durch Umkristallisieren aus Alkohol und identifizierte es nach den bei *C. Flörkeana* angegebenen Merkmalen.

Es ergibt sich also, dass vorstehende Flechte enthält:

Rhodocladonsäure	in den Apothecien.
Coccellsäure	} in den Lagerstielen.
Thamnolsäure	
Cenomycin	

Die Gelbfärbung der Lagerstiele mit Kalilauge oder Natronlauge beruht auf der Gegenwart von Thamnolsäure.

### 3. *C. digitata* Schaer. var. *monstrosa* (Ach.) f. *brachytes*

Wainio Monogr. I, 132.

Von mir bei Münster i. W. an faulenden Baumstümpfen einer Wallhecke gesammelt. Die an ihrem grossblättrigen, graugrünen Thallus und ihren graugrünen, am Rande etwas eingekrümmten sorediösen, meist sterile Becher tragenden Lagerstielen kenntliche, mit Kalilauge intensiv gelb werdende Cladonie scheint chemisch noch nicht untersucht zu sein.

Wird der acetonsche, möglichst von Wachs befreite Auszug bis auf ein kleines Volum abdestilliert und dieses allmählich auskristallisieren gelassen, so erhält man eine relativ reichliche Kristallmasse, die auf dem Absaugefilter von der dunkelbraunen Mutterlauge befreit und mit einigen Tropfen kalten Acetons gewaschen, schmutzigweisslich erscheint. Unter dem Mikroskop bestand sie aus durchaus einheitlichen, winzigen niedrigen Prismen mit rhombischer Grundfläche und rhombischen Seitenflächen. Durch Auskochen mit kleiner Menge Benzol, in welchem sie sehr schwer löslich ist, von Chlorophyll und durch Auskochen mit Essigsäure (2 T. Eisessig, 1 T. Wasser) von Wachs vollends befreit, wurde sie schliesslich durch Umkristallisieren

\* 1) Die Coccellsäure ward schon früher einmal von mir aus der *C. macilenta* isoliert (Liebig's Annalen Bd. 327. S. 339) aber für Rhizonsäure gehalten. Die Merkmale sind aber daselbst ganz richtig angegeben.

aus kochendem Aceton gereinigt, aus welchem sie nach starkem Einengen rein ausfällt.

Die nähere Untersuchung der Substanz zeigte, dass es sich um Thamnolsäure handelt. Die Identifizierung geschah auf Grund aller der Eigenschaften, die ich unter *Cladonia macilenta* anführte.

Der Gehalt der Flechte an Thamnolsäure ist relativ nicht unbeträchtlich, denn er beträgt etwas über 2 pCt. Daher auch die intensive Gelbfärbung der Flechte mit Kalilauge, die der intensiven Gelbfärbung entspricht, welche die Thamnolsäure mit Ätzalkalien zeigt.

Ich habe nun auch die braune Mutterlauge geprüft. Zunächst auf die Gegenwart von Usninsäure. Es ist nämlich von KNOP (Chemisch-physiologische Untersuchung über die Flechten in LIEBIG's Annalen Bd. 49, S. 119) die Behauptung aufgestellt worden, dass in *Clad. digitata* Usninsäure vorhanden sei. Es wurde aber meinerseits von dieser gelben Säure auch nicht eine Spur vorgefunden. Das stimmt zu der den Lichenologen längst bekannten Tatsache, dass die Flechte nicht gelb oder gelbgrün gefärbt ist. Offenbar hat der genannte Forscher als Chemiker die *Cl. digitata* mit einer ähnlichen *Cladonia* verwechselt.

Ich habe ferner geprüft, ob etwa in der Mutterlauge etwas von Coccellsäure oder von Cenomyein und von Zeorin zu finden sei, da diese Stoffe ja in den verwandten Arten, wie ich in dieser Mitteilung zeigen werde, vorkommen. Indessen liess sich von keiner dieser beiden Substanzen etwas nachweisen.

Ob die Flechte in den Schlauchfrüchten Rhodocladonsäure enthält, konnte ich an obigem Material makrochemisch nicht prüfen, weil es fast durchweg steril war, und die wenigen vorhandenen Apothecien zur Untersuchung nicht ausreichten. Wohl aber glaube ich auf Grund der oben angegebenen mikrochemischen Reaktionen die Identität mit der genannten Säure annehmen zu dürfen.

#### 4. *C. bacillaris* Nyl. var. *clavata* (Ach.) Wainio.

Auch diese Flechte war von Herrn H. SANDSTEDTE reichlich in reinsten Form und meist fruktifizierend auf dem Kehnmoor in Oldenburg gesammelt. Dem Charakter der Spezies entsprechend zeigten die Lagerstiele sorediöse Ausbildung und färbten sich mit Kalilauge nicht gelb.

Aus den reichlich vorhandenen Schlauchfrüchten wurde durch Auskochen mit Chloroform ebenfalls ein roter Körper gewonnen, der in der früher angegebenen Weise gereinigt alle Eigenschaften der Rhodocladonsäure zeigte.

Die Extraktion der ihrer Apothecien beraubten Lagerstiele erfolgte auch hier in der in der Vorbemerkung angegebenen Weise. Den möglichst von Wachs befreiten acetonischen Auszug brachte ich durch Abdestillieren auf ein kleines Volum und liess vollständig auskristallisieren.

Das durch Absaugen und durch Waschen mit kleiner Menge Aceton von der braunen Mutterlauge befreite Kristallgemisch zeigte unter dem Mikroskop gelbe und farblose Kristalle.

Durch Behandlung mit kaltem Benzol liess sich der gelbe Anteil entfernen, während der farblose als schwer löslich zurückblieb. Man trennt beide durch Filtration.

Aus dem gelb gefärbten benzolischen Filtrat kristallisierten nach starkem Einengen auf Zusatz von Alkohol gelbe Prismen, welche sich nach Schmelzpunkt, Kristallform und Löslichkeit als Usninsäure erwiesen und links drehend waren.

$$[\alpha]_{D}^{19^{\circ}} = -393,1^{\circ 1)}$$

Die nach Behandlung mit Benzol verbleibende farblose Kristallmasse erwies sich ihrerseits als ein Gemisch. Eine Probe desselben, unter dem Mikroskop mit Sodalösung zusammengebracht, zeigte einerseits derbe Kristalle, deren Oberfläche durch Bildung des Natriumsalzes blind wurde, andererseits dünne Täfelchen, deren Flächen glatt und glänzend blieben. Bevor ich die Natur dieser beiden Substanzen feststellte, prüfte ich erst noch, ob das erwähnte Kristallgemisch etwa kleine Mengen von Thamnolsäure oder Squamatsäure enthalten möchte. Dies geschah durch Behandlung mit wässrigem Natriumbikarbonat. Hierbei müssten Thamnolsäure wie Squamatsäure in Lösung gehen und durch überschüssige Salzsäure ausgefällt werden können. Es entstand aber bei diesem Versuche keine Fällung, folglich waren diese Säuren nicht vorhanden.

Nachdem das mit Natriumbikarbonat behandelte Kristallgemisch von dem Alkali durch Salzsäurezusatz befreit und sorgfältig ausgewaschen war, löste ich dasselbe in heissem Aceton. Beim Erkalten der mit wenig Wasser versetzten Lösung entstand eine Trübung, welche Wachsreste darstellte und abfiltriert wurde. Durch weitere kleine Wasserzusätze zum Filtrat konnten noch die letzten kleinen Wachsmengen abgeschieden werden.

Nach schliesslichem stärkeren Einengen der Lösung kristallisierten Coccelsäure und Cenomycin aus. Die Trennung beider geschah auf dem bei *C. macilenta* angegebenen Wege.

---

1) Die zur Prüfung benutzte kleine Probe war nicht analysenrein, daher die niedrige Zahl.

Die durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigte Coccelsäure schmolz bei 184°. Die weitere Identifizierung bewirkte ich nach den in den Vorbemerkungen angeführten Eigenschaften.

Das Cenomycin wurde aus Eisessig in den charakteristischen Aggregaten erhalten, wie ich sie in Textfigur 1 abbildete; die übrigen bei *Flörkeana* angegebenen Merkmale waren gleichfalls vorhanden.

*C. bacillaris* var. *clavata* erzeugt mithin:

Rhodocladonsäure	in den Apothecien.	
Usninsäure	}	
Coccellsäure		in den Podetien.
Cenomycin		

Die schwach hellgrüne Färbung der Podetien beruht offenbar auf der Gegenwart der Usninsäure.

Schon wenn man nur 1 Dutzend oder selbst nur  $\frac{1}{2}$  Dutzend Lagerstiele mit erwärmtem Äther auszieht und die filtrierte Lösung allmählich eindunsten lässt, erhält man an der Wandung des Reagierglases sowohl die gelben Kristalle von Usninsäure, als auch die breiten farblosen Tafelchen des Cenomycins und die meist weniger grossen der Coccellsäure. Letztere erkennt man leicht daran, dass sie mit Sodalösung oder wässrigem Natriumbikarbonat sich alsbald verändern in dem Sinne, dass sie sich in Nadelchen oder Blättchen des Natriumsalzes umsetzen, wodurch ihre Flächen bald den Glanz verlieren und blind und rauh werden, während die Cenomycin-Kristalle sich nicht verändern.

### 5. *C. pleurota* (Flörke).

(*Capitularia pleurota* Flörke; *Cladonia coccifera* (L.) var. *pleurota*  
 [Flörke] Wainio I, 168).

(Tafel III, Fig. 3.)

Von Herrn H. SANDSTEDTE als einheitlicher reiner Rasen auf dem Kehnmoor im Oldenburgischen gesammelt. Die gelbgrünen Lagerstiele waren im oberen Teile oder ganz sorediös und trugen teils sitzende, teils kurz gestielte Schlauchfrüchte.

Der mit heissem Chloroform aus den roten Apothecien erhaltene Auszug liess nach starkem, durch Abdestillieren bewirkten Eineugen einen scharlachroten Körper ausfallen, der durch Umlösen aus Chloroform und Einengen der Lösung gereinigt, alle bereits angegebenen Eigenschaften der Rhodocladonsäure zeigte.

Wenn man den acetonischen Auszug der von den Apothecien befreiten Lagerstiele nach möglichster Befreiung von Wachs bis

auf ein Volumen abdestilliert, das etwa die Hälfte des angewandten Flechtenvolums beträgt und diesen Rest allmählich eindunsten lässt, so erhält man ein Kristallgemisch. Von der geringen Menge der dunkelbraunen Mutterlauge durch Absaugen und Abspülen mit kleiner Quantität Acetons befreit, liess es unter dem Mikroskop zwei kristallisierende Anteile erkennen: gelbgrüne Prismen und farblose hexagonale Doppelpyramiden; von Coccelsäure-Kristallen liess sich nichts beobachten.

Es zeigte sich, dass die gelben Prismen Usninsäure, die farblosen hexagonalen Doppelpyramiden Zeorin darstellten. Man kann die Trennung beider quantitativ bewerkstelligen, wenn man das Gemisch im geriebenen Zustande in warmem Äther löst und diese Lösung mehrmals mit verdünntem wässrigen Kaliumbikarbonat wäscht. Hierbei geht die Usninsäure in die Waschflüssigkeit über und kann daraus durch Salzsäure gefällt werden. Im Äther verbleibt Zeorin und kristallisiert beim Abdestillieren des Lösungsmittels oder beim freiwilligen Eindunsten desselben in schmalen, zu Rosetten vereinigten Blättchen aus.

Die wie oben gereinigte Usninsäure war links-drehend.

$$[\alpha]_{16}^D = -496,8^\circ.$$

Das Zeorin, durch Umkristallisieren aus kochendem Alkohol gereinigt und aus diesem Lösungsmittel in Form von schlanken hexagonalen Doppelpyramiden ausfallend, schmolz bei 249—251°. Aus Benzol erhielt ich bei schnellem Auskristallisieren regelmässig-sechseckige Blättchen.

Was nun die dunkelbraune Mutterlauge betrifft, aus der Zeorin und Usninsäure ausgefallen waren, so habe ich sie noch speziell auf etwaige Gegenwart von Coccelsäure und Cenomyein geprüft. Dasselbe geschah mit der Mutterlauge, die beim Umkristallisieren der Usninsäure verblieb. Ich habe aber hier wie dort nichts von Coccelsäure und Cenomyein vorgefunden.

Aus diesen Darlegungen geht hervor, dass die Flechte enthält:

Rhodocladonsäure in den Apothecien.

Usninsäure }  
Zeorin } in den Lagerstielen.

Auffällig ist die völlige Abwesenheit von Coccelsäure und Cenomyein. Von Usninsäure enthält die Flechte etwa  $\frac{3}{4}$  pCt., von Zeorin höchstens  $\frac{1}{3}$  pCt.

Herr SANDSTEDTE sandte mir vom Kehnmoor in Oldenburg eine Form der Flechte, welche seiner Auffassung nach mehr der *C. coccofera* var. *stematina* Ach. entsprach.

Eine eingehende Untersuchung, die ich genau wie bei *pleurota* anstellte, ergab aber ganz dieselben Stoffe, welche *pleurota* enthält:

Rhodocladonsäure in den Apothecien.

Usninsäure } in den Lagerstielen (keine Spur  
Zeorin } von Cenomycin u. Coccellsäure).

Ich bin daher der Ansicht, dass die in Rede stehende Form zu *C. pleurota* (Flörke) gehört.

Eine andere, auf Taf. III, Fig. 4 dargestellte Form der *C. pleurota* fand ich unter einem dichten *Calluna*-Strauch bei Kyllburg in der Eifel. Lichtmangel und Feuchtigkeit hatten bewirkt, dass die Becher am Rande neue Becher getrieben hatten und eine Apothecienbildung fehlte. Alle Teile waren sorediös.

Bei der ausführlichen, genau wie oben ausgeführten Prüfung fand ich in den Lagerstielen gleichfalls Usninsäure und Zeorin und keine Spur von Coccellsäure und Cenomycin.

Die genannte Flechtenform ist daher sicher zu *pleurota* zu stellen.

#### 6. *C. coccifera* (L.) var. *stematina* Ach.

(Taf. III, Fig. 5.)

Von mir auf Porphyrböcken bei Paneveggio in Südtirol in 1500 m Höhe gesammelt.

Die abgeschnittenen scharlachroten Apothecien lieferten bei der Extraktion mit kochendem Eisessig einen ziegelroten Stoff, der durch Umkristallisieren aus Chloroform gereinigt wiederum mit Rhodocladonsäure identifiziert werden konnte.

Der acetonische Auszug der von den roten Köpfchen befreiten Lagerstiele und Thallusteile gab nach möglichster Befreiung von Wachs beim Abdestillieren bis auf einen geringen Rest ein Kristallgemisch, in welchem man mit dem Mikroskop unterscheiden konnte: gelbe Prismen (Usninsäure) und farblose derbe Kristalle.

Zur Trennung beider eignete sich am besten kochender 75prozentiger Alkohol. Hierbei gehen die farblosen Kristalle in Lösung und die Usninsäure bleibt als schwerlöslich in ihrer Hauptmenge zurück.

Beim Erkalten des alkoholischen Filtrats fallen kleine Mengen von Usninsäure aus, die man abfiltriert. Engt man nun nicht zu stark ein, und lässt erkalten, so fällt Coccellsäure in winzigen derben Kristallen aus, die man abfiltriert. Im Filtrat hat man hauptsächlich Cenomycin, das nach stärkerem Einengen auskristallisiert. Um es vollständig von Coccellsäure zu befreien, behandelte ich es mit warmer wässriger Sodalösung, zur letzten

Reinigung kristallisierte ich die zuvor ausgewaschenen Kristalle aus Eisessig um.

Die Coccellsäure wurde ebenfalls durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt und wie oben identifiziert. Das Cenomycin liess sich an den bei *C. Flörkeana* angeführten Eigenschaften sicher erkennen. Es scheint etwas reichlicher vorhanden zu sein, als die Coccellsäure.

Die wie früher gereinigte Usninsäure erwies sich als linksdrehend:

$$[\alpha]_D^{15^\circ} = -493,3^\circ.$$

Um zu sehen, ob die Flechte auch etwa kleine Mengen von Thamnolsäure erzeuge, prüfte ich die Mutterlaugen sorgfältig, aber mit negativem Resultat. Auch von Zeorin konnte ich nichts nachweisen.

Es ergibt sich also, dass *Cl. coccifera* var. *stematina* (Ach.) Zopf aus den Alpen enthält:

Usninsäure	}	in den Lagerstielen,
Cenomycin		
Coccellsäure		
Rhodocladonsäure in den Apothecien.		

Eine gleiche Flechte, die ich auf Gneisboden bei St. Anton im Verwalltale in einer Höhe von etwa 1400 *m* sammelte, hat mir bei einer wie oben ausgeführten Untersuchung ganz dasselbe Resultat geliefert.

*C. coccifera* var. *stematina* unterscheidet sich also von *C. pleurota* (Flk.) wesentlich durch den Mangel an Zeorin und die Gegenwart von Coccellsäure und Cenomycin.

O. HESSE hat in einer Flechte, die er als *C. coccifera* (L.) bezeichnet, „als wesentlichen Bestandteil“ Coccellsäure gefunden. (LIEBIG's Annalen 284, 175 und Journ. für prakt. Chem. [2] 57, 274.) Ob HESSE überhaupt eine *coccifera* vor sich hatte, erscheint um so fraglicher, als er sagt, die Flechte sei „an ihren scharlachroten Apothecien leicht erkennbar“. Er scheint hiernach nicht zu wissen, dass scharlachrote Apothecien noch bei mindestens neun anderen deutschen Cladonien vorkommen. Von Usninsäure, Cenomycin und Rhodocladonsäure erwähnt er übrigens nichts, obwohl diese drei Stoffe doch mindestens ebenso „wesentlich“ für die *C. coccifera* sind, wie die Coccellsäure.

### 7. *C. bellidiflora* (Ach.) Schaer. var. *coccocephala* (Ach.) Wainio.

Das im Riesengebirge gesammelte Material verdanke ich Herrn Privatdozent Dr. Tobler.

Die mit kochendem Eisessig behandelten scharlachroten Apothecien lieferten einen roten Stoff, der durch Umkristallisieren aus Chloroform gereinigt, alle Eigenschaften der Rhodocladonsäure aufwies.

Die von den roten Apothecien möglichst befreiten Lagerstiele wurden mit Aceton ausgezogen. Nachdem die wachsartige Substanz aus der rotbraunen Lösung möglichst entfernt war, destillierte ich bis auf ein Volum ab, das etwa dem Volum des benutzten Flechtenpulvers entsprach. Bei eintägigem Stehen der Lösung im bedeckten Gefäß kristallisierte eine farblose Masse aus (I). Die Mutterlauge lieferte bei allmählichem Eindunsten ein weiteres Kristallgemisch (II).

Anteil I zeigte unter dem Mikroskop winzige Kriställchen, welche die Form von Squamatsäure-Kristallen zeigten (vierseitige niedrige Prismen mit rhombischer Grundfläche und rhombischen Seitenflächen, wie ich sie in LIEBIG's Annalen 324, 73 abbildete). Sie waren verunreinigt durch einen amorphen Körper, der beim Auskochen des Gemisches mit Eisessig zurückblieb. Beim Erkalten der heiss filtrierte und etwas eingeengten Lösung fiel die Squamatsäure bereits rein aus. Sie wurde identifiziert durch den Schmelzpunkt 214—215°, Löslichkeit in Kalilauge ohne Gelbfärbung (die ähnliche Thamnolsäure löst sich in Kalilauge mit intensiv gelber Farbe), Rotwerden der Lösung in verdünnter Kalilauge oder in Ammoniak bei mehrtägigem Stehen, purpurne Färbung der alkoholischen Lösung mit Spuren von Eisenchlorid.

Kristallgemisch II liess bei der mikroskopischen Untersuchung erkennen:

1. farblose, kahnförmige Kriställchen (Squamatsäure);
2. farblose, sechsseitige, schmale Täfelchen (Zeorin);
3. gelbgrüne Kristalle (Usninsäure);
4. gelbbraune bis dunkelbraune sechsseitige Täfelchen (Bellidiflorin).

Bei Behandlung dieses Gemisches mit kaltem Benzol bleibt die darin sehr schwer lösliche Squamatsäure zurück; die anderen Körper gehen in Lösung und kristallisieren beim allmählichen Eindunsten sehr schön aus.

Das Bellidiflorin erhält man hierbei vorwiegend in Gestalt von winzigen dicken vierseitigen Prismen mit rhombischer Grundfläche. Die Seitenflächen stehen senkrecht auf der Grundfläche *a*. Zwischen gekreuzten Nikols bleibt die Grundfläche bei jeder Drehung

des Objektisches dunkel, die Seitenflächen zeigen die Auslöschung parallel und senkrecht zu den Kanten. Manche dieser Prismen sind so niedrig, dass sie nur als dünne Platten erscheinen. Der stumpfe Winkel der rhombischen Grundfläche beträgt  $120^\circ$ . Nicht selten bildet die Grundfläche der Plattenformen ein gleichseitiges Dreieck. Mitunter sind zwei solcher Dreiecke so übereinander gelagert, dass ein regelmässig-sechseckiger Stern entsteht.

Aus der acetonischen Mutterlauge erhielt ich dünne Platten von der Form eines regelmässigen Sechsecks, welche sehr niedrige sechsseitige Säulen darstellen.

Nach dem Gesagten dürften die Kristalle dem hexagonalen System angehören.

Sehr dünne Platten erscheinen gelbbraunlich, dickere mehr rotbraun bis dunkelbraun, bei schwachen Vergrößerungen schwarzbraun.

Auffällig ist der starke Pleochroismus, der besonders bei den dicken aus Benzol erhaltenen Kristallen hervortritt und von rotbräunlich zu olivengrün geht.

In Benzol und Aceton ist die Substanz mit rotbrauner Farbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gut, in Äther schwer löslich, in Petroläther kaum. Von Kalilauge wird sie mit gelber Farbe gelöst, in doppeltkohlensaurem Natron und in konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich.

Die Usninsäure, die sich von dem Bellidiflorin durch Behandlung mit Petroläther abtrennen liess, wurde gereinigt durch Lösen in Chloroform, Einengen der Lösung und Ausfällen mit Alkohol. Die Identifizierung geschah durch Schmelzpunkt ( $196^\circ$ ), Kristallform und Löslichkeit. Ich habe übrigens nur geringe Mengen der Säure erhalten können, weil die Flechte nur wenig davon enthält. Eine Bestimmung des Drehungsvermögens war daher nicht möglich.

Wird die chloroformisch-alkoholische Lösung, aus der die Usninsäure ausgefallen ist, eingeengt und eindunsten gelassen, so erhält man eine sehr kleine Menge von Zeorin, kenntlich an der Kristallform (hexagonale Doppelpyramiden, aus Benzol zierliche regelmässig sechseckige Täfelchen) und der Unlöslichkeit in Kalilauge.

### 8. *C. incrassata* Flörke.

Wie ich in LIEBIG's Annalen, Bd. 340, S. 304, darlegte, enthält die Flechte *Laevo-Usninsäure* und eine aus Alkohol in farblosen Prismen kristallisierende, noch nicht näher untersuchte Säure. Den in den scharlachroten Apothecien vorhandenen roten Stoff habe ich aus Mangel an Material zwar nicht makrochemisch darstellen

können, da er aber mikrochemisch sich durchaus wie Rhodocladonsäure verhielt, so glaube ich ihn unbedenklich als solche auffassen zu dürfen.

### 9. *C. deformis* (L.)

Wie in LIEBIG's Annalen der Chemie, Bd. 313, S. 328—329 näher ausgeführt ist, enthalten vom Thallus abgetrennte Lagerstiele Usninsäure, Zeorin und noch zwei andere farblose Körper, die im Gegensatz zum Zeorin in Sodalösung löslich sind, aber damals ihrer geringen Menge wegen ausser Betracht bleiben mussten. Die Untersuchung meines Usninsäure-Präparates durch H. SALKOWSKI (LIEBIG's Annalen der Chemie, Bd. 314, S. 103) zeigte, dass es linksdrehend war.

## II. Die Gruppe der Ochrophaeae.

Diese braunfrüchtigen Vertreter der Gattung *Cenomyce* hat WAINIO in der auf S. 466—471 seiner Monographie gegebenen Übersicht in vier Reihen gebracht:

1. *Clathrinae* (Müll. Arg.) Wainio,
2. *Unciales* (Del.) Wainio,
3. *Chasmariae* (Ach.) Flörke,
4. *Clausae* Wainio.

Ich prüfte zunächst fast sämtliche deutschen Vertreter der *Clausae*, nämlich:

- C. fimbriata* (L.) var. *apolepta* (Ach.) f. *coniocraea* (Flörke).  
 „ var. *cornuto-radiata* Coem.  
 „ var. *cornuto-radiata* Coem. f. *nemoxyna* (Ach.).  
 „ var. *simplex* (Weis) f. *minor* (Hag.).  
 „ var. *simplex* (Weis) f. *major* (Hag.).  
 „ var. *prolifera* (Retz.) Mass.  
*C. gracilis* (L.) var. *chordalis* (Flörke) Schaer.  
 „ var. *elongata* (Jacq.) Wainio.  
*C. verticillata* (Hoffm.) var. *evoluta* Th. Fries.  
 „ var. *cervicornis* (Ach.) Flörke.  
 „ var. *cervicornis* (Ach.) f. *phyllophora* (Flörke)  
 Sandstede.  
 „ var. *subcervicornis* Wainio.  
*C. chlorophaea* (Flörke).

- C. pyxidata* (L.) Fr. var. *neglecta* (Flörke).  
 „ var. *cerina* Arnold.  
*C. pityrea* (Flörke) var. *Zwackhii* Wainio f. *scyphifera* (Del.) Wainio.  
 „ var. *cladomorpha* Flörke.  
*C. degenerans* (Flörke) f. *cladomorpha* (Ach.) Wainio.  
*C. alpicola* (Flot.) var. *macrophylla* (Sommerf.).  
*C. foliacea* (Huds.).  
*C. strepsilis* (Ach.).  
*C. cyanipes* (Sommerf.).

Sodann kamen fast sämtliche deutschen Vertreter der *Chasmariae* zur Untersuchung, und zwar:

- C. furcata* (Huds.) Schrad. var. *racemosa* (Hoffm.).  
 „ var. *pinnata* (Flörke).  
*C. rangiformis* Hoffm. var. *pungens* (Ach.).  
*C. crispata* (Ach.) Flot. var. *virgata* (Ach.) Wainio.  
 „ var. *gracilescens* (Rabenh.).  
*C. squamosa* (Scop.) Hoffm. var. *denticollis* (Hoffm.).  
 „ var. *multibrachiata* Flörke.  
 „ var. *ventricosa* Schaer.  
*C. caespiticia* (Pers.) Flörke.  
*C. delicata* (Ehrh.) Flörke.  
*C. cenotea* (Ach.) Schaer.  
*C. glauca* Flörke.  
*C. turgida* (Ehrh.) Hoffm.

Bei der Untersuchung der vorstehenden Arten konnte ich mehrfach die Gegenwart von Fumar-Protocetrarsäure feststellen. Ihre Identifizierung wurde durch folgende Eigenschaften bewirkt:

1. Beim Kauen zeigt die Säure intensiv bitteren Geschmack.
2. Sie löst sich sehr schwer in kochendem Benzol und Äther, schwer in kochendem Alkohol, etwas besser in kochendem Aceton.
3. Sie schmilzt nicht, sondern verkohlt bei etwa 265°.
4. Bei dieser Temperatur setzt sich im oberen Teile des Schmelzröhrchens ein Sublimat von relativ grossen prismenförmigen, stark glasglänzenden Kristallen ab, welche nach HESSE Fumarsäure darstellen.
5. Bei anhaltendem Kochen mit absolutem Alkohol, dem man ein wenig konzentrierte Salzsäure zugefügt hat, und darauf folgendem Eindampfen der Lösung entsteht ein blaugrünes bis blaues Produkt, welches zuerst von HESSE beobachtet wurde.

6. Mit überschüssigem alkoholischen Kali oder Natron gekocht gibt die Säure eine ebenfalls stark bittere Substanz, die Cetrarsäure, die, nach Zusatz von Wasser, mit Salzsäure leicht ausgefällt werden kann. Sie verkohlt schon bei 230° und liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Alkohol ebenfalls ein blaues Produkt.

Aus einer ganzen Reihe von Arten isolierte ich Squamatsäure. Die Identifizierung wurde in allen Fällen bewirkt:

1. Durch die Kristallform (aus Eisessig niedere Prismen, welche vierseitig erscheinen und von rhombischen Flächen begrenzt sind. Man vergleiche meine Abbildungen in LIEBIG's Annalen, Bd. 324, S. 73).
2. Durch den Schmelzpunkt (214 – 215°).
3. Durch die Löslichkeitsverhältnisse. (Sehr schwer löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, etwas besser in kochendem Eisessig, noch etwas besser in kochendem Aceton, leicht in wässrigem Kalium- oder Natriumbikarbonat.)
4. Durch den Mangel an bitterem Geschmack,
5. Durch die purpurne Färbung der alkoholischen Lösung mit Spuren von Eisenchlorid; durch die rote Färbung, welche die anfänglich farblose Lösung in Kalilauge oder Ammoniak nach mehrtägigem Stehen annimmt.
6. Durch die grüne Fluoreszenz, welche die mit erwärmter Kalilauge erhaltene rote Lösung nach Zusatz eines Tropfens Chloroform zeigt.

#### 10. *C. fimbriata* (L.) Fr. var. *simplex* (Weis).

(Taf. I, Fig. 1)

Das am Rande eines Fichtenwaldes bei Daun in der Eifel von mir gesammelte Material entsprach nach dem Urteile des Herrn H. SANDSTEDÉ der Form *minor* (Hag.) Wainio Monogr. II, 238. Die schmal kreiselförmigen bis trompetenförmigen sterilen Podetien waren nur etwa 10—12 mm lang und im oberen Teile soredial; der Thallus erschien kleinblättrig, mit eingeschnittenen Lappchen.

Die vereinigten von Wachs befreiten acetonischen Auszüge liessen nach Abdestillieren bis auf ein sehr kleines Volum beim Erkalten eine relativ reichliche Kristallmasse ausfallen, die auf dem Absaugefilter mit kleinen Mengen kalten Acetons gewaschen, weisslich erschien. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Aceton gereinigt zeigte sie alle die im Vorausgehenden angegebenen Eigenschaften der Fumarprotocetrarsäure.

Aus der braunen acetonischen Mutterlauge erhielt ich beim allmählichen Eindunstenlassen einen durch dunkelbraune Schmierer verunreinigten Kristallkuchen. Von diesen durch Ausstreichen auf der Tonplatte und Waschen mit kaltem Benzol möglichst befreit, sah die Kristallmasse schwach bräunlich aus.

Sie erwies sich als aus Fumarprotocetrarsäure und Fimbriatsäure bestehend. Bei Behandlung dieses Gemisches mit kochendem Benzol ging letztere in Lösung, um beim Erkalten in Aggregaten feinsten farbloser Nadelchen auszufallen.

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol und dann aus Äther gereinigt, schmolz die Säure bei etwa 98—99°.

Aus Äther erhält man bei langsamem Auskristallisieren schmälere oder breite zu Rosetten angeordnete Blättchen von rhombischer oder dolchartiger Form. Der stumpfe Winkel des Rhombus beträgt etwa 109°. Zwischen gekreuzten Nikols bleiben die dem Objektisch genau parallel liegenden Flächen bei jeder Drehung des Objektisches dunkel; doch erschienen sie bei Verwendung eines Gipsblättchens Rot I rotgelb oder violett, demnach immerhin schwach doppelbrechend.

In Äther, absolutem Alkohol und heissem Benzol löst sich die Säure leicht, in 60proz. Alkohol etwas weniger leicht, in kaltem Benzol schwer. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Kalilauge und wässriges Kaliumbikarbonat lösen leicht und ohne Gelbfärbung. Beim Schütteln schäumen diese Lösungen nach Art echter Seifen. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach bräunlicher Farbe. Permanganat wird von der in Soda gelösten Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort reduziert. Zu Elementaranalysen reichte leider das Material nicht aus. Ich hoffe aber, sie später nachholen zu können.

Die Prüfung der Mutterlauge auf Atranorsäure gab ein durchaus negatives Resultat. Auch aus dem ätherischen Auszug einer Quantität des Flechtenpulvers war keine Spur dieser Säure zu gewinnen! Der Gehalt der lufttrockenen Flechte an Fumar-Protocetrarsäure betrug reichlich 1 pCt., der an Fimbriatsäure etwa  $\frac{1}{2}$  pCt.

Durch vorstehende Untersuchungen ist also die Tatsache ganz sicher gestellt, dass die Flechte Fumar-Protocetrarsäure und Fimbriatsäure erzeugt, aber nichts von Atranorsäure.

### 11. *C. fimbriata* (L.) Fr. var. *simplex* (Weis).

(Taf. I, Fig. 2 u. 3)

Das Material entnahm ich der Böschung des Dortmund-Ems-Kanals bei Münster i. W. Die Podetien waren etwa 10–35 mm lang, die grösseren ziemlich fest und dick. Sie entsprachen also der Form *major* (Hag.) Wainio, Monogr. II, S. 258.

Die Untersuchung dieses Materials, das genau in derselben Weise, wie bei der vorausgehenden Form ausgeführt wurde, ergab insofern ein wesentlich anderes Resultat, als ich neben Fumar-Protocetrarsäure 1–1½ pCt. nur sehr kleine Mengen von Fimbriatsäure, daneben aber noch Atranorsäure erhielt.

Aus dem nach starkem Einengen von Wachs befreiten acetonischen Auszug kristallisierten bei vollständigem Abdestillieren des Acetons die drei Säuren aus. Behandelt man das Gemisch mit Benzol, so gehen Atranorsäure und Fimbriatsäure in Lösung, die Fumar-Protocetrarsäure dagegen bleibt zurück. Nachdem ich sie durch Umkristallisieren aus Aceton gereinigt hatte, identifizierte ich sie nach der oben angegebenen Weise. Die eben erwähnte Benzollösung lässt beim Eindunsten Atranorsäure und Fimbriatsäure ausfallen. Letztere liess sich durch kalten Äther wegschaffen, die Atranorsäure blieb hierbei ungelöst. Sie wurde gereinigt durch Lösen in heissem Benzol, Einengen der Lösung und Ausfällen mit Alkohol. Die Identifizierung geschah durch Überführung in das charakteristische, zitronengelbe, in kugeligen Nadelaggregaten auftretende Barytsalz.

Die vorstehende Flechte unterscheidet sich also wesentlich von der vorausgehenden durch ihre Erzeugung von Atranorsäure.

Die Gegenwart dieser Säure kann man schon dann sicher nachweisen, wenn man selbst nur etwa ein Dutzend der becherförmigen Podetien pulvert, mit Äther auszieht und diesen filtrierten Auszug im Reagirrohr allmählich eindunsten lässt, was innerhalb von ein paar Tagen geschieht. An der Wandung des Glases setzen sich hierbei farblose, schon mit der Lupe wahrnehmbare Prismen ab, die bei schwacher mikroskopischer Betrachtung die charakteristische Form der Atranorsäure-Prismen zeigen.

Wie ich an anderer Stelle darlegen werde, geht die in Rede stehende Flechte infolge von Beschattung in einfach- oder wiederholtsprossende Formen über, welche der von Wainio (Monogr. Cladon. II, 271) beschriebenen *C. fimbriata* var. *β proliferata* (Retz.) Mass. in allen Punkten vollkommen entsprachen und auf Tafel III, Fig. 1 abgebildet sind. Ich habe auch solche Zustände in einiger Menge chemisch sorgfältig untersucht, wobei ich mich genau an das eben angegebene Verfahren hielt, und bin dabei zu dem Resultate gekommen, dass sie ebenfalls Fumar-Protocetrarsäure, Atranorsäure und etwas Fimbriatsäure enthalten.

**12. *C. fimbriata* (L.) var. *cornuto-radiata* Coem.**

WAINIO, Monogr. Clad. II, 275; SANDSTEDTE, Cladonien des nordwestdeutschen Tieflandes, S. 445 u. 447.

(Taf. I, Fig. 4.)

Reinstes Material sandte Herr SANDSTEDTE vom Kayhauser Moor in Oldenburg.

Zur Prüfung auf Atranorsäure zog ich 50 g des Flechtenpulvers mit kochendem Äther aus, der bekanntlich Atranorsäure leicht aufnimmt und entsäuerte den stark eingeeengten Auszug im Scheidetrichter mit wässrigem Natriumbikarbonat.

War wirklich Atranorsäure vorhanden, so musste sie im entsäuerten Äther verblieben sein. Als ich nun den Äther abdestillierte, und den Rückstand untersuchte, war auch nicht ein einziger Kristall dieser Substanz zu entdecken.

Ich kochte nun die Flechte mit Aceton aus, befreite den Auszug von Wachs und destillierte ihn schliesslich bis auf ein kleines Volum ab. Beim Erkalten fiel relativ reichlich ein farbloser stark bitterer Körper aus, der alle die eingangs angeführten Eigenschaften der Fumar-Protocetrarsäure zeigte.

Vergeblich versuchte ich aus der dunklen acetonischen Mutterlauge Fimbriatsäure zu erhalten.

HESSE fand ebenfalls einen bei 260—265° verkohlenden Bitterstoff in der Flechte (Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 448), der aber statt Fumar-Protocetrarsäure — Protocetrarsäure darstellte.

Die Erklärung für diese Differenz liegt darin, dass ich selbst ein völlig indifferentes Mittel zur Extraktion und zur Reinigung des Bitterstoffes verwandte, nämlich Aceton, während jener Chemiker den ätherischen Auszug der Flechte mit Natriumbikarbonat ausschüttelte. Hierbei musste die ursprünglich im Ätherauszug vorhandene Fumar-Protocetrarsäure unfehlbar gespalten werden in Fumarsäure und Protocetrarsäure. Beim Ausfällen der Waschflüssigkeit mit Salzsäure musste mithin letztere erhalten werden.

Die Flechte enthält also:

Fumar-Protocetrarsäure,  
keine Spur von Atranorsäure,  
keine Fimbriatsäure.

**13. *C. fimbriata* (L.) var. *apolepta* (Ach.) Wainio f. *coniocraea* (Flörke),  
Wainio, Monogr. II, 308.**

(Hierzu Tafel II, Fig. 2.)

Am Grunde von Eichen in einem Walde bei Münster i. W. von mir in meist sterilem Zustande gesammelt und von Herrn SANDSTEDTE bestimmt.

Wird der wie in der Vorbemerkung erhaltene Acetonauszug nach möglichster Befreiung von Wachs bis auf ein nicht zu kleines Volum abdestilliert und erkalten gelassen, so fällt eine einheitliche Kristallmasse aus, die nach Absaugen der braungrünen Mutterlauge und Nachspülen mit kaltem Aceton farblos erscheint. Sie wird durch Auskochen mit Benzol von etwaigen kleinen Beimengungen der Atranorsäure und durch Umkristallisieren aus Aceton von etwaigen Wachsresten befreit.

Da sie sehr stark bitter schmeckte, bei 260° verkohlte, im Schmelzröhrchen ein Sublimat von grossen Fumarsäure-Kristallen gab und mit salzsaurem Alkohol gekocht ein blaues Produkt lieferte, so durfte sie als Fumar-Protocetrarsäure angesprochen werden.

Lässt man die oben erwähnte Mutterlauge, aus der die genannte Säure ausgefallen war, allmählich eindunsten, so erhält man ein durch braune Schmierer verunreinigtes Kristallgemisch in kleiner Menge. Beim Auskochen desselben mit Benzol bleibt eine sehr geringe Quantität von Fumar-Protocetrarsäure zurück, die durch Abfiltrieren entfernt wird.

Aus dem stark eingeeengten Filtrat fällt nach Zusatz von drei Volumen Alkohol Atranorsäure aus. In Lösung bleibt neben braungrünen Schmierern eine andere farblose kristallisierende Substanz, die ich ihrer sehr geringen Menge wegen nicht weiter berücksichtigen konnte.

Die Atranorsäure liess sich durch Überführung in Haematomm-säure identifizieren.

Es kann somit als festgestellt gelten, dass die Flechte enthält:

Atranorsäure,  
Fumar-Protocetrarsäure.

Von letzterer erhielt ich relativ viel, nämlich  $1\frac{3}{4}$  pCt., von Atranorsäure nur etwa  $\frac{1}{3}$  pCt.

**14. *C. fimbriata* (L.) var. *cornuto-radiata* Coem. f. *nemoxyna* (Ach.),  
Wainio II, 295.**

(*Baeomyces nemoxynus* Ach. Meth. Lich. [1803] p. 342.)

(Hierzu Taf. II, Fig. 1.)

Das von mir an einer Böschung des Dortmund-Ems-Kanals bei Münster gesammelte Material war durch Herrn SANDSTEDTE bestimmt worden.

Da andere Varietäten der *C. fimbriata* Atranorsäure enthalten, so

prüfte ich auch vorliegende Form auf diesen Stoff, indem ich 33 g mit viel Äther auszog, das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest abdestillierte und diesen auskristallisieren liess.

Es wurde hierbei zwar eine farblose Kristallmasse in geringer Menge erhalten, welche unter dem Mikroskop einheitlich erschien, sie hatte aber mit Atranorsäure durchaus nichts gemein, zeigte vielmehr folgende Eigenschaften:

Von anhängenden grünen Schmierern liess sie sich durch kaltes Benzol befreien, von anhängendem Wachs durch kleine Mengen von kaltem Aceton.

Aus Äther kristallisierte sie beim allmählichen Eindunsten in rosettenförmige Gruppen feiner Nadelchen, die unter dem Mikroskop als Prismen und schmale Blättchen erschienen. Sie schmolz bei 138—139° zur fast farblosen Flüssigkeit.

In Äther, Alkohol und Eisessig war sie schon in der Kälte leicht, in Chloroform und Aceton sogar sehr leicht, in kaltem Benzol dagegen schwer löslich, in warmem etwas besser.

Natronlauge löste ohne Gelbfärbung, desgleichen Sodalösung. In doppeltkohlensaurem Natron ist sie schwer löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt, konz. Schwefelsäure löst ohne Verfärbung. Chlorkalklösung färbt nicht rot.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridspuren violett.

Dass es sich hierbei nicht etwa um Fimbriatsäure oder um Chlorophaeasäure handeln konnte, ging schon aus dem Schmelzpunkt hervor, der bei den eben genannten Säuren um 30 Grad höher liegt. Da ich die Substanz auch mit keiner anderen Flechtensäure identifizieren konnte, so will ich sie vorläufig als Nemoxynsäure bezeichnen.

Die bereits mit Äther ausgezogene Flechtenmasse wurde getrocknet und nunmehr mit Aceton ausgekocht. Da alle anderen bisher untersuchten Varietäten der *C. fimbriata* die stark bittere Fumar-Protocetrarsäure enthalten, so hoffte ich aus dem acetonischen Auszug der Flechte den gleichen Stoff zu gewinnen. Allein der durch Abdestillieren eingeengte und dann der Verdunstung überlassene Auszug gab überhaupt keine kristallisierende Substanz, sondern nur Wachs und etwas Chlorophyll.

Die Flechte enthält also merkwürdigerweise:

keine Fumar-Protocetrarsäure,  
keine Atranorsäure,  
Nemoxynsäure,

und weicht dadurch von allen anderen Varietäten der *C. fimbriata* ab.

### 15. *C. gracilis* (L.) var. *chordalis* (Flörke) Schaer.

Zur Untersuchung diente absolut reines Material, das Herr H. SANDSTEDE auf dem Kehnmoor in Oldenburg sammelte.

Engt man den acetonischen Auszug nach möglichster Befreiung von Wachs bis zur eben beginnenden Kristallisation durch Abdestillieren ein, und lässt im bedeckten Gefäss weiter auskristallisieren, so erhält man eine reichliche Masse feiner Nadelchen. Durch Absaugen an der Wasserluftpumpe und durch Nachwaschen mit kleinen Mengen kalten Acetons von der dunkel-grünbraunen Mutterlauge befreit, erscheint sie fast rein weiss und sieht unter dem Mikroskop völlig einheitlich aus.

Zur Reinigung erwies sich am geeignetsten Lösen der Kristallmasse in kochendem Aceton, 24stündiges Stehenlassen der Lösung in der Kälte, (wobei sich eventuell noch vorhandene kleine Wachsmengen abscheiden, die man abfiltriert), Einengen des Filtrats durch Abdestillieren bis auf die Hälfte, 24stündiges Stehenlassen in der Kälte im bedeckten Gefäss. Sollte sich hierbei noch etwas Wachs abscheiden, so filtriert man dies ab und engt nun das Filtrat durch Abdestillieren bis zur beginnenden Kristallisation ein, um in der Kälte vollständig auskristallisieren zu lassen. Die so gereinigte, von der Mutterlauge befreite Kristallmasse erwies sich durch stark bitteren Geschmack, durch die Löslichkeitsverhältnisse, die Unfähigkeit zu schmelzen (sie verkohlt über 260° hinaus) die Bildung eines aus relativ grossen Fumarsäure-Kriställchen bestehenden Sublimats im oberen Teile des Schmelzröhrchens und die Fähigkeit beim Kochen mit salzsaurem Alkohol ein blaues Produkt zu liefern bestimmt als Fumar-Protocetrarsäure.

Was nun die dunkel-grünbraune acetonische Mutterlauge betrifft, so liess ich diese allmählich eindunsten bis zur Trockne. Man erhält hierbei eine kristallinische Masse, die durch dunkelbraune Schmierer stark verunreinigt ist. Bei Behandlung dieser Masse mit kochendem Benzol geht ein kleiner Teil nebst den Schmierer in Lösung, während die Hauptmenge als sehr schwer löslich zurückbleibt und abfiltriert werden kann. Das Filtrat gab beim allmählichen Eindunsten nichts Kristallisierendes. Ich sah mich daher in der Erwartung, wenigstens Atranorsäure vorzufinden, getäuscht.

Der in Benzol unlösliche Teil sah unter dem Mikroskop einheitlich aus, schmeckte bitter, schmolz nicht, sondern verkohlte bei etwa 265° und gab beim weiteren Erhitzen über 270° hinaus ein Sublimat von Fumarsäure-Kristallen, war also hiernach ebenfalls als Fumar-Protocetrarsäure anzusprechen.

Auf der Gegenwart dieser stark bitteren Säure beruht sowohl der bittere Geschmack der Flechte, als auch ihre Eigenschaft, mit

Kalilauge mehr oder minder ausgesprochen gelb zu werden. Der Gehalt an Fumar-Protocetrarsäure betrug  $\frac{3}{4}$  pCt.

Ich habe vorstehende Flechte schon früher in Materialien untersucht, welche mir Herr Professor Dr. GLÜCK aus der Umgegend von Erlangen sandte. Auch in diesen Materialien konnte ich Fumar-Protocetrarsäure nachweisen (Annalen d. Chem. Bd. 352., S. 39).

**16. *C. gracilis* (L.) var. *elongata* (Jacq.) Wainio.**

Monogr. Cladon. II, 116 (= *Capitularia gracilis*  $\gamma$  *macroceras* Floerke, *Cenomyce ecmocyna*  $\gamma$  *macroceras* Ach.)

Diese alpine und arktische Flechte stellt gewissermassen eine robuste *Cl. gracilis* var. *chordalis* dar. In chemischer Beziehung ist von ihr nur soviel bekannt, dass die Lagerstiele gegen die Spitze hin, oder in Jugendstadien, durch Kalilauge schwächer oder stärker gelb werden und nach darauf folgender Anwendung von Chlorkalklösung sich etwas röten oder bräunen, mit Chlorkalk allein aber keine Reaktion geben (WAINIO).

Das zunächst benutzte Material stellte einen grossen einheitlichen Rasen dar, den ich einem modernden Fichtenstumpf bei Paneveggio (Südtirol) in einer Höhe von 1650 m entnommen hatte. Ich überzeugte mich durch Auseinanderbreiten der Lagerstiele, dass von irgend welcher anderen Flechte zwischen ihnen nichts gewachsen war.

Zieht man die Flechte zunächst mit kochendem Äther aus und destilliert das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest ab, so kristallisieren zwei Substanzen aus, die eine in derben farblosen Prismen, die andere, in nur kleiner Menge erhaltene, in winzigen Aggregaten mikroskopisch feiner Nadelchen.

Zur Trennung eignet sich kaltes Chloroform, das die derben Prismen in Lösung bringt, die andere Substanz ungelöst lässt. Man trennt beide durch Filtration.

Wird das chloroformische Filtrat stark eingeengt und mit dem dreifachen Volum Alkohol versetzt, so fällt Atranorsäure aus. Ihre Identifizierung geschah durch Überführung in Haematomsäure vom Schmelzpunkt 113°.

Die andere Substanz erwies sich als identisch mit der sogleich zu erwähnenden Fumar-Protocetrarsäure.

Nachdem die mit Äther ausgezogene Flechtenmasse getrocknet war, kochte ich sie mit Aceton aus. Beim Erkalten des auf die Hälfte abdestillierten Auszugs fiel Wachs aus, das abfiltriert wurde. Hierauf destillierte ich bis zur beginnenden Kristallisation ab. Beim Erkalten kristallisierte mässig reichlich Fumar-Protocetrarsäure

aus. Nach Absaugen der braunen Mutterlauge und Abspülen mit Aceton kristallisierte ich aus kochendem Aceton um: vorher hatte ich die obige kleine Menge der Säure aus Äther mit der aus Aceton erhaltenen vereinigt.

Die Identifizierung der Fumar-Protocetrarsäure geschah durch alle die in der „Vorbemerkung“ angegebenen Eigenschaften.

Es kann mithin als feststehend gelten, dass die Flechte Atranorsäure und Fumar-Protocetrarsäure erzeugt. Von letzterer erhielt ich 0,8 pCt., von ersterer nur 0,3 pCt.

Das andere ebenfalls absolut reine Material stammte nicht von faulenden Holzstümpfen, sondern von Erde und war von mir am Arlberg in Nordtirol in einer Höhe von 1300 *m* gesammelt.

Es wurde mit heissem Aceton erschöpft. Beim Abdestillieren bis auf einen nicht zu kleinen Rest und Stehenlassen im bedeckten Gefäss kristallisierte Fumar-Protocetrarsäure aus, die abfiltriert wurde. Aus der dunkelbraunen Mutterlauge erhielt ich beim allmählichen Eindunsten wiederum Atranorsäure nebst Fumar-Protocetrarsäure. *C. gracilis* var. *elongata* hat also mit *C. gracilis* var. *chordalis* die Erzeugung von Fumar-Protocetrarsäure gemein, unterscheidet sich aber von letzterer Flechte durch die Produktion von Atranorsäure.

#### 17. *C. cornuta* (L.) Schaer. Wainio, Monogr. II, 127.

Von Herrn SANDSTEDTE im Kehnmoor in Oldenburg gesammelt in schönster Entwicklung und durchaus reiner Form.

WAINIO machte die Beobachtung, dass jüngere Teile der Flechte mit Kalilauge gelb werden. Worauf diese Erscheinung beruht, ist aber bis jetzt unbekannt geblieben. Die Vermutung, die ich anfänglich hegte, dass Atranorsäure im Spiele sei, die sich ja mit Kalilauge intensiv gelb färbt, sollte sich nicht bestätigen, denn der ätherische Auszug des Flechtenpulvers lieferte beim Abdestillieren auch nicht einen einzigen Kristall dieser Flechtensäure, wohl aber einen anderen kristallisierenden Stoff in sehr geringer Menge. Mehr erhält man hiervon beim Auskochen der Materialien mit Aceton.

Der von Wachs möglichst befreite Auszug wird am besten auf ein kleines Volum abdestilliert und dieses auskristallisieren gelassen. Auf dem Absaugefilter von der grünbräunlichen Mutterlauge befreit und mit einigen Tropfen kalten Acetons gewaschen, sieht die Kristallmasse bereits weiss aus. Durch Auskochen mit Benzol, worin sie kaum löslich ist, und schliesslich durch Umkristallisieren aus Aceton gereinigt, zeigte sie die Eigenschaften, an denen man Fumar-Protocetrarsäure erkennt: starke Bitterkeit, Verkohlen über 260° hinaus,

Bildung eines Sublimats von Fumarsäure im Schmelzröhrchen und eines blauen Stoffes beim anhaltenden Kochen mit salzsaurem Alkohol.

Andere kristallisierende Stoffe habe ich aus der Mutterlauge nicht erhalten, nur noch etwas Fumar-Protocetrarsäure. Aus 25 g der Flechte erhielt ich etwas über 0,2 g also gegen 1 pCt. Die Kaligelbfärbung der Podetienenden beruht auf Gegenwart dieses Stoffes.

### 18. *C. chlorophaea* (Flörke) Zopf.

(Taf. III, Fig. 2.)

(*C. pyxidata* var. *chlorophaea* Flörke Clad. Comm. p. 70, *C. pyxidata* (L.) Fr.  $\beta$  *chlorophaea* Flörke in Wainio Monogr. Clad. II, 232.)

Von H. SANDSTEDTE in einem Tannenkamp bei Rostrup unweit Zwischenahn in Oldenburg in reinster Form gesammelt.

Ich prüfte zunächst auf Atranorsäure, indem ich den ätherischen Auszug einer Probe bis auf ein kleines Volum abdestillierte und diesen Rest allmählich auskristallisieren liess. Hierbei müsste etwa vorhandene Atranorsäure in den bekannten charakteristischen farblosen Prismen erhalten werden. Es war indessen auch nicht ein einziger Kristall dieser Substanz zugegen.

Der acetonische Auszug, den ich möglichst von Wachs zu befreien suchte, lieferte beim Abdestillieren ein durch braune Schmierer verunreinigtes Gemisch von Fumar-Protocetrarsäure und Chlorophaeasäure. Zur Trennung derselben eignete sich am besten heisses Benzol, welches die Chlorophaeasäure nebst den Schmierern leicht löst, die Fumar-Protocetrarsäure aber ungelöst lässt.

Aus dem heissen benzolischen Filtrat fällt beim Erkalten event. noch etwas Wachs aus, das man abfiltriert. Nach Einengen der Lösung scheidet sich die Chlorophaeasäure theils an der Oberfläche als dünner Kristallkuchen ab, theils fällt sie nieder.

Nach Absaugen der dunkelbraunen Mutterlauge reinigt man die Säure durch Auflösen in 60prozentigem Alkohol, dem bis zur beginnenden Trübung Wasser zugefügt wurde, worauf die Säure auskristallisierte. Die weitere Reinigung geschah durch Umkristallisieren aus möglichst kleiner Menge kochenden Benzols. Der Schmelzpunkt, der anfänglich 167–168° betrug, wurde dabei auf 169° gebracht, bei welcher Temperatur die Säure unter Gasentwicklung zur braunen Flüssigkeit schmolz.

In kaltem Äther, Alkohol und Eisessig ist sie leicht, in kaltem Benzol sehr schwer, in heissem ziemlich gut löslich.

Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Eisenchloridspuren violett.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rötlich-bräunlicher, beim Erwärmen dunkelrotbraun bis sepiabraun werdender, verdünnte Kalilauge mit gelblicher, beim Erwärmen dunkelgelber Farbe. Nach Zusatz eines Tropfens Chloroform zu dieser Lösung trat keine grüne Fluoreszenz auf. In Ammoniak ist die Säure mit gelber Farbe löslich, in doppeltkohlensaurem Kali löst sie sich ohne Gelbfärbung und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt.

Mit Baryumsuperoxydhydrat nimmt sie rötlich-bräunliche Färbung an, man erhält aber auch nach mehreren Tagen keine rote Lösung. Chlorkalklösung färbt weder rot noch gelb.

Bei sehr langsamem Auskrystallisieren aus Benzol entstehen mikroskopisch kleine, sehr schmale, dünne Blättchen, bei langsamem Krystallisieren aus Äther erhält man feine Prismen oder Nadelchen, die zu Rosetten angeordnet sind.

Zu Analysen reichte leider das Material nicht aus.

Die durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigte Fumar-Protocetrarsäure identifizierte ich nach den oben angegebenen ersten fünf Eigenschaften.

Es kann mithin als sicher gelten, dass *C. chlorophaea* (Flörke) Fumar-Protocetrarsäure und Chlorophaeasäure erzeugt, aber keine Atranorsäure.

#### 19. *C. pyxidata* (L.) Fr. var. *neglecta* (Flörk) Mass. Wainio II, 226.

O. HESSE (Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. 57, S. 274) glaubte, in *C. pyxidata* (L.) Psoromsäure (Parellsäure) gefunden zu haben, unterliess aber, diesen Befund irgendwie zu begründen. Indem er den ätherischen Auszug der Flechte mit wässrigem Kaliumbikarbonat wusch und die Waschflüssigkeit mit Salzsäure fällte, erhielt er jene Säure in relativ nicht unbedeutender Menge.

Durch meine eigenen Untersuchungen an Materialien, die ich auf kalkhaltigem Boden bei Kissingen in Bayern sammelte und die mit WAINIO's Beschreibung genau übereinstimmten, konnte das HESSE'sche Ergebnis nicht bestätigt werden. Zwar ist in der Flechte ein Bitterstoff vorhanden; er stellt aber nicht Psoromsäure, sondern Fumar-Protocetrarsäure dar.

Man gewinnt sie vollständig durch Erschöpfung des Pulvers mit kochendem Aceton. Wird der Auszug, nach vorheriger Befreiung von Wachs, abdestilliert, so krystallisiert die Säure relativ reichlich aus. Durch Umkrystallisieren aus möglichst kleiner Menge heissen

Acetons gereinigt, stellt sie eine farblose Masse feinsten Nadelchen dar. Zur Identifizierung dienen die ersten fünf oben angegebenen Eigenschaften.

Bei der HESSE'schen Darstellungsweise ist die Säure überhaupt nicht aus der Flechte zu erhalten, weil sie bei der Verwendung von überschüssigem Alkali sofort in Fumarsäure und Protocetrarsäure gespalten wird. In Wirklichkeit erhielt also HESSE nicht Psoromsäure, sondern Protocetrarsäure, die er ohne Weiteres als Psoromsäure ansprach, anstatt sie erst näher zu untersuchen.

Meine Versuche, aus der braunen Mutterlauge noch andere kristallisierende Substanzen zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat.

Von Fumar-Protocetrarsäure erhielt ich 0,7 pCt. Doch dürfte der Gehalt etwas mehr, vielleicht 1 pCt. betragen, weil die Flechte sich von Boden- und Moosteilen nicht vollständig befreien liess.

Ganz das gleiche Resultat lieferte eine Untersuchung, die sich auf Material bezog, welches von mir bei St. Anton am Arlberg gesammelt war.

#### 20. *C. pyxidata* (L.) Fr. f. *cerina* Arnold.

Von mir an derselben Lokalität aufgenommen (bei Paneveggio in Südtirol), von der ARNOLD die Flechte für REHM, Clad. exs. Nr. 360 sammelte. Die Apothecien sind, wie bei den REHM'schen Exemplaren, wachsgelb, die Lagerstiele tragen ebenfalls Schuppen.

Um zunächst zu sehen, ob die Flechte Atranorsäure enthalte, zog ich eine Anzahl Thalli mit ihren Podetien mit Äther aus und liess den Auszug allmählich eindunsten. Es war jedoch kein einziger Kristall der Säure zu erhalten.

Der acetonische, von Wachs möglichst befreite Auszug liess beim Abdestillieren bis auf einen sehr kleinen Rest eine feine weissliche Kristallmasse ausfallen, die nach erfolgter Reinigung durch Umkristallisieren aus kochendem Aceton alle oben angeführten Eigenschaften der Fumar-Protocetrarsäure zeigte.

In dem Mangel an Atranorsäure und der Produktion von Fumar-Protocetrarsäure stimmt die Flechte mit *C. pyxidata* var. *neglecta* (Flörke) überein.

#### 21. *C. verticillata* (Hoffm.).

(= *Cladonia verticillata* var. *evoluta* Th. Fr.; WAINIO II, 177).

Von Herrn H. SANDSTEDTE auf dem Kehnmoor in Oldenburg als einheitlicher grosser Rasen gesammelt.

Auf Flechtensäuren ist diese Spezies bisher noch nicht geprüft worden. Der schwach bittere Geschmack, den sie beim anhaltenen Kauen zeigt, deutet auf Gegenwart eines Bitterstoffes.

Ich untersuchte zunächst den ätherischen Auszug einer Probe auf Atranorsäure, konnte aber nur die völlige Abwesenheit dieses Stoffes konstatieren.

Die Extraktion grösserer Flechtenmengen geschah mit heissem Aceton. Der durch Abdestillieren eingeeengte Auszug lässt beim Erkalten Wachs ausfallen, das man abfiltriert. Hierauf engt man stärker ein und lässt vollständig eindunsten.

Es resultiert eine mässig reichliche Kristallmasse, die auf dem Absaugefilter wiederholt mit kleinen Mengen kalten Acetons gewaschen und hierdurch von den braungrünen Schmierungen befreit, bereits weisslich aussieht. Durch Umkristallisieren aus heissem Aceton gereinigt erwies sie sich als Fumar-Protocetrarsäure. Die Identifizierung bewirkte ich durch die oben unter Nr. 1—5 angeführten Eigenschaften.

Der Gehalt der lufttrockenen Flechte an dieser Säure betrug 1 pCt. Auf ihrer Gegenwart beruht der bittere Geschmack der Podetien.

In den Mutterlaugen irgend einen anderen farblosen kristallisierenden Stoff aufzufinden, war nicht möglich. Auch von dem roten bis rotbraunen amorphen Cervicornin, das in den Apothecien von *Cladonia verticillata* var. *subcervicornis* Wainio enthalten ist,<sup>1)</sup> liess sich nichts nachweisen, vielleicht nur aus dem Grunde, weil die Apothecien an der in der Überschrift genannten Flechte nur sehr spärlich zur Entwicklung gekommen waren.

**22. *C. verticillata* Hoffm. var. *cervicornis* (Ach.) Flörke,  
Wainio II, 187.**

- (*C. cladomorpha* var. *sobolifera* Del.)

Schönes fruktifizierendes Material in reinster Form sandte Herr SANDSTEDT vom Ostermoor in Oldenburg.

Der rotbraun gefärbte acetonische Auszug liess beim Erkalten Wachs in besonders reichlicher Menge ausfallen. Nach Abfiltrieren desselben wurde die Lösung durch Abdestillieren stark eingeeengt bis zum Beginn der Kristallisation, worauf sie zu einem förmlichen Kristallbrei erstarzte.

Durch Absaugen der dunkelbraunen Mutterlauge und Nach-

1) Man vergleiche die weiter unten für *C. subcervicornis* (Wainio) angeführten Resultate.

waschen mit kleinen Mengen Acetons wurde die Kristallmasse fast rein weiss. Unter dem Mikroskop erschien sie einheitlich. Die Reinigung bewirkte ich durch Umkristallisieren aus Aceton. Da die Substanz im Schmelzröhrchen bei 260—265° verkohlte und im oberen Teile des Röhrchens ein Sublimat von grossen Fumarsäure-Prismen gab, so schien Fumar-Protocetrarsäure vorzuliegen. Bei weiterer Prüfung liessen sich in der Tat alle die oben dargelegten Eigenschaften dieser Säure nachweisen, so dass die Identifizierung ganz sicher erscheint.

Lässt man die dunkelbraune Mutterlauge allmählich eindunsten, so erhält man einen braunen Rückstand. Um zu sehen, ob er etwa Atranorsäure enthalte, kochte ich ihn mit Benzol aus, das ja diesen Stoff löst. Hierbei blieb eine kleine Quantität Fumar-Protocetrarsäure und ein amorpher rostbrauner Körper zurück, die abfiltriert wurden. Ich engte nun das benzolische Filtrat sehr stark ein. Ein hierbei in kleiner Menge ausfallender brauner Körper nebst etwas Wachs wurde abfiltriert. Aus dem noch weiter eingeeengten Filtrat liess sich indessen keine Spur von Atranorsäure gewinnen. Auch von irgend welcher anderen farblosen Flechtensäure wurde aus der Lösung nichts erhalten, dagegen verblieb beim Eindunsten eine braune amorphe Substanz, die durch Wachs etwas verunreinigt war.

Von kristallisierenden Flechtensäuren enthält also vorliegende Flechte nur Fumar-Protocetrarsäure, und zwar zu etwa  $\frac{3}{4}$  pCt.

Was nun die genannte rostbraune amorphe Substanz anbetrifft, die ich als Cervicornsäure bezeichnen will, so befreite ich sie von Fumar-Protocetrarsäure, indem ich das Gemisch in kleiner Menge von heissem Eisessig löste und erkalten liess. Hierbei fällt die Cervicornsäure aus, während die vorhandenen kleinen Mengen von Fumar-Protocetrarsäure in Lösung bleiben. Durch Abfiltrieren werden beide getrennt. Die Cervicornsäure ist in heissem Wasser und kochendem Benzol unlöslich, in heissem absoluten Alkohol schwer löslich, in heissem Aceton ein wenig besser, in heissem Eisessig noch etwas besser löslich, mit intensiv gelber bis gelbroter Farbe.

Wässriges doppeltkohlensaures Natron löst mit gelber Farbe. Aus dieser Lösung wird die Säure durch Salzsäure gefällt. Mit Natronlauge erhält man eine gelbbraune Lösung, mit konzentrierter Schwefelsäure eine rotbraune. Durch diese Farbreaktion unterscheidet sich die Cervicornsäure von dem Cervicornin, das beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure blau wird.

**23. *C. verticillata* Hoffm. var. *cervicornis* (Ach.) Flörke f. *phyllophora* (Flörke) Sandstede.**

Einen grossen reinen fruktifizierenden Rasen sandte Herr SANDSTEDE vom Ostermoor in Oldenburg. Die Flechte unterscheidet sich von der vorhergehenden nur dadurch, dass die Podetien mit Blättchen mehr oder minder reich besetzt erscheinen.

Ich zog die Flechte zunächst mit Äther aus, destillierte bis auf eine kleine Menge ab und liess auskristallisieren. Ich habe in dem Rückstande wiederum keine Spur von Atranorsäure vorgefunden, sondern nur etwas Fumar-Protocetrarsäure. Letztere erhielt ich reichlicher durch darauf folgendes Auskochen der Flechte mit Aceton. Auch aus diesem Auszuge schieden sich, nach vorherigem Einengen durch Abdestillieren, auffällig reichliche Mengen von Wachs ab.

Das Filtrat liess nach noch weiterem starken Einengen die Fumar-Protocetrarsäure als feine weissliche Nadelmasse ausfallen. Nach vorheriger Reinigung durch Umkristallisieren aus kochendem Aceton konnte ich alle die für die genannte Säure oben angegebenen Merkmale feststellen. Aus der Mutterlauge war keine sonstige kristallisierende Substanz zu erhalten.

**24. *C. verticillata* Hoffm. var. *subcervicornis* Wainio.**

Das in den Ötzthaler Alpen bei Aschbach unweit Sölden in einer Höhe von 1150 *m* von mir gesammelte Material ergab, wie ich in LIEBIG's Annalen der Chemie, Bd. 352, S. 36—37, darlegte, in den Podetien einen Gehalt von 1 pCt. Fumar-Protocetrarsäure und etwas Atranorsäure; in den Schlauchfrüchten fand sich ein rotbrauner amorpher Farbstoff, das Cervicornin.

Die Flechte weicht also von den vorhergehenden Varietäten der *C. verticillata* Hoffm. ab durch ihren Gehalt an Atranorsäure und an Cervicornin.

**25. *C. pityrea* (Flörke) var. *Zwacklii* Wainio.**

Von Herrn SANDSTEDE auf dem Kehnmoor in Oldenburg gesammelt und als Form *scyphifera* (Del.), WAINIO Monogr. II, 354, bestimmt, speziell als f. *crassiuscula* (Coem.) Wainio.

Auskochen mit Aceton lieferte einen bräunlich-grünen Auszug, der nach möglichster Befreiung von Wachs und nach Abdestillieren bis auf einen kleinen Rest eine relativ reichliche farblose Masse

feinster Nadelchen von bitterem Geschmack lieferte. Sie wurde durch Lösen in Aceton, Einengen der Lösung und Auskristallisieren lassen gereinigt und zeigte die oben unter 1—5 angeführten Eigenschaften der Fumar-Protocetrarsäure.

Die braune Mutterlauge gab beim allmählichen Eindunsten noch kleine Mengen der genannten Säure und von Wachs, aber nichts von anderen Flechtensäuren.

Aus 85 g des lufttrockenen Materials erhielt ich 1 g Fumar-Protocetrarsäure, also  $1\frac{1}{5}$  pCt.

#### 26. *C. pityrea* (Flörke) var. *cladomorpha* Flörke, Wainio II, 355.

Von mir bei Daun in der Eifel gesammelt und von Herrn SANDSTEDTE bestimmt.

Die Untersuchung des acetonischen Auszugs ergab, wie ich bereits in LIEBIG's Annalen, Bd. 352, S. 31, ausführte, ausschliesslich Fumar-Protocetrarsäure.

#### 27. *C. degeneraus* (Flörke) Sprengel.

Von mir im Verwallthale bei St. Anton am Arlberg gesammelt und von Herrn SANDSTEDTE als f. *haplolea* (Ach.) Nyl. bestimmt.

Da die Flechte nach WAINIO in die Verwandtschaft der vorausgehenden Arten gehört, so hoffte ich bestimmt, in dem zuvor durch Wachs möglichst befreiten acetonischen Auszug beim Einengen desselben Fumar-Protocetrarsäure zu erhalten, allein der farblose kristallisierende Körper, den ich hierbei in sehr geringer Menge gewann, schmeckte weder bitter, noch zeigte er die Löslichkeitsverhältnisse jener Säure. Auch um Atranorsäure konnte es sich nicht handeln, denn die Substanz löste sich in wässrigem doppeltkohlensauren Natron und liess sich aus dieser Lösung durch Salzsäure ausfällen. Nimmt man die Fällung mit Äther auf, so gibt dieser beim Verdunsten mikroskopisch feine Nadelchen. Es kann sich also auch nicht um Sqamatsäure handeln. Die weitere Prüfung des Körpers, den ich nur in sehr geringer Menge darstellen konnte, weil ich nur wenig von der Flechte zur Verfügung hatte, muss ich mir für die Zukunft vorbehalten. Er stellt nach dem Gesagten eine echte Säure dar.

**28. C. alpicola (Flot.) Wainio II, 58, var. macrophylla (Schaer.)  
Wainio II, 60.**

Zur Untersuchung benutzte ich Doubletten von Nr. 579b und c der ARNOLD'schen Exsiccaten, in denen die Flechte unter *Cladonia decorticata* (Fl.) var. *macrophylla* (Schaer.) herausgegeben ist, von ARNOLD bei Kühthei in Tirol auf Gneiss bei 2200 m gesammelt.

Der acetonische Auszug liess nach starkem Einengen reichlich einen farblosen Körper in Büscheln feiner Nadelchen ausfallen. Durch Auskochen mit reichlicher Menge von Benzol von anhängenden grünlichen Schmierem und Wachs befreit, schmolzen sie bei etwa 264° unter Gasentwicklung zur braunen Flüssigkeit. Im oberen Teile des Schmelzröhrchens war kein Sublimat zu sehen. Die Substanz schmeckte deutlich bitter. In kaltem Äther schwer, in heissem ein wenig besser, in heissem Benzol sehr schwer, in heissem Alkohol und namentlich in kochendem Aceton ziemlich reichlich löslich.

Doppeltkohlensaures Kali löst leicht und ohne Gelbfärbung. Die alkoholische Lösung rötet Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid rot.

Kalilauge löst mit gelber Farbe, Barytwasser färbt gelb und löst kaum. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, bald dunkler werdenden Farbe. Beim Kochen mit salzsaurem Alkohol entsteht ein rotbrauner Farbstoff.

In allen diesen Eigenschaften stimmt die Substanz mit Psoromsäure überein.

Bevor ich die Flechte mit Aceton extrahierte, zog ich sie mit kaltem Äther aus und liess die Lösung allmählich eindunsten, um eventuell die charakteristischen Kristalle von Atranorsäure zu bekommen. Das Resultat war aber ein negatives. Von Psoromsäure enthält die Flechte etwa 2 pCt.

**29. C. furcata (Huds.) var. racemosa (Hoffm.) Flörke, Wainio I, 323.**

Die von mir an einem Waldwege bei Kissingen in Bayern gesammelten weisslichen schuppenlosen Materialien entsprachen genau der sterilen *furcato-subulata* (Hoffm.), WAINIO I, 327; doch waren auch ein paar apothecientragende Exemplare darunter.

Der zuvor von Wachs möglichst befreite rein grüne acetonische Auszug gab beim Abdestillieren eine durch Chlorophyll und Wachs verunreinigte farblose Kristallmasse. Von Chlorophyll wurde sie auf dem Absaugefilter durch Waschen mit kleinen Mengen kalten Acetons befreit, von Wachs durch Umkristallisieren aus möglichst

kleiner Menge kochenden Acetons. Beim Erkalten der Lösung fällt das Wachs aus und kann abfiltriert werden. Nach starkem Eindunsten des Filtrats bis auf einen kleinen Rest kristallisierte ein stark bitterer Körper, aus der sich als Fumar-Protocetrarsäure erwies, und zwar identifizierte ich ihn durch die oben unter Nr. 1 bis 5 angegebenen Merkmale.

Aus der grünbraunen acetonischen Mutterlauge und den mit ihr vereinigten acetonischen Waschflüssigkeiten lassen sich beim allmählichen Eindunsten neben Resten von Fumar-Protocetrarsäure kleine Mengen von Atranorsäure erhalten. Behandelt man das Gemisch mit warmem Äther, so bleibt die Fumar-Protocetrarsäure als sehr schwer löslich zurück, während die Atranorsäure nebst den Schmieren in Lösung geht und beim Abdunsten des Äthers in den bekannten derben Prismenformen auskristallisiert. Die Schmieren entfernt man durch Waschen mit heissem, schwachen Alkohol, der die Atranorsäure ungelöst lässt. Die Identifizierung dieser Substanz geschah durch Überführung in das charakteristische zitronengelbe Barytsalz.

Im Vergleich zur Fumar-Protocetrarsäure, von der ich aus der lufttrockenen Flechte  $1\frac{1}{2}$  pCt. erhielt, war Atranorsäure nur in geringer, jedenfalls 2 pM. nicht überschreitender Menge vorhanden.

O. HESSE (Journ. für prakt. Chem. [2], Bd. 70, S. 454) gewann aus *C. furcata* var. *racemosa* eine farblose Säure in der Weise, dass er den ätherischen Auszug mit wässerigem Kaliumbikarbonat wusch und die Waschflüssigkeit mit Salzsäure ausfällte. Hierbei konnte er selbstverständlich keine Fumar-Protocetrarsäure erhalten, denn diese zersetzt sich bei der genannten Behandlung in Fumarsäure und Protocetrarsäure. Offenbar erhielt HESSE die letztere. Er gibt aber über die Natur seines Stoffes überhaupt nichts an, weil er nur sehr geringe Mengen zur Verfügung hatte. Auch Atranorsäure hat er bei seiner flüchtigen Untersuchung übersehen.

### 30. *C. furcata* (Huds.) var. *pinnata* (Flörke), Wainio I, 332.

Ich habe diese stark schuppige, bis 1 *cm* hohe, hellgraugrüne, reichlich in Apothecien fruktifizierende Varietät auf Porphyrböcken in Südtirol bei Paneveggio in einer Höhe von etwa 1650 *m* gesammelt. Sie stimmte genau mit WAINIO'S Beschreibung überein und entsprach der Form *truncata* Flörke.

Der ebenfalls rein grüne acetonische Auszug, der beim Erkalten Wachs ausfallen liess, gab, nach Abfiltrieren des letzteren, beim Abdestillieren bis auf einen geringen Rest und vollständigem Aus-

kristallisieren eine weissliche bittere Kristallmasse, die nichts anderes als Fumar-Protocetrarsäure darstellte. Durch Umkristallisieren aus Aceton gereinigt, zeigte sie die oben angegebenen ersten fünf wichtigen Eigenschaften.

Der Gehalt der lufttrockenen Flechte an Fumar-Protocetrarsäure betrug etwa  $1\frac{1}{2}$  pCt.

Aus der Mutterlauge und den Waschflüssigkeiten der genannten Säure erhielt ich auf dem bei *C. furcata* var. *racemosa* angegebenen Wege eine kleine Quantität von Atranorsäure.

Die Varietäten *racemosa* (Hoffm.) und *pinnata* (Flörke) kommen also in der Erzeugung von nicht ganz unbedeutlichen Fumar-Protocetrarsäure-Mengen und nur kleinen Atranorsäure-Quantitäten überein.

### 31. *C. rangiformis* Hoffm.

Schon PATERNÒ (Gazetta chimica, Jahrg. 12. S. 256—259) wies einen relativ reichlichen Gehalt von Atranorsäure und Rangiformsäure in der Flechte nach, und HESSE (Journ. für prakt. Chemie [2], Bd. 57, S. 275) konnte diese Befunde lediglich bestätigen. Ich selbst hatte bereits vorher (Annalen der Chemie, Bd. 288, S. 63) ebenfalls Atranorsäure vorgefunden.

#### Var. *pungens* (Ach.) Wainio.

Von Herrn SANDSTEDTE als grosser einheitlicher Rasen auf einem Walle am Kehnmoor in Oldenburg gesammelt. Die Flechte repräsentiert, wie er mir schrieb, eine durch Zartheit ausgezeichnete Form.

Beim Auskochen mit Aceton erhält man einen grünbräunlichen Auszug, der beim Erkalten wenig Wachs ausfallen lässt, das abfiltriert wird. Engt man das Filtrat durch Abdestillieren bis auf einen geringen Rest ein und lässt erkalten, so kristallisiert mässig reichlich ein Körper aus, der auf dem Absaugefilter gesammelt und mit kaltem Aceton gewaschen ziemlich rein weiss erscheint und unter dem Mikroskop einheitlich aussieht (I).

Beim Eindunsten der Mutterlauge entsteht ein dünner Kristallkuchen, der unter dem Mikroskop aus farblosen sphaerokristallartigen Bildungen zusammengesetzt erscheint und durch Wachs sowie braunes Harz verunreinigt ist (II).

Anteil I erwies sich als Atranorsäure. Nachdem sie durch Lösen in heissem Benzol, Einengen der Lösung und Ausfällen mit Alkohol gereinigt war, konnte ich sie durch Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr in Haematomsäure überführen, wodurch sie sicher identifiziert wurde.

Anteil II liess sich von Wachs durch Lösen in kaltem Äther befreien, wobei das Wachs zurückblieb. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung wird zur Wegschaffung von bräunlichen Schmierungen mit kaltem Benzol gewaschen, wobei der Körper in Form von winzigen Sphaerokriställchen verbleibt. In Äther und absolutem Alkohol ist die Substanz leicht, in kaltem Benzol schwer, in heissem leicht, in doppeltkohlensäurem Natron leicht und unter Gasentwicklung löslich, in Barytwasser unlöslich. Von Rangiformsäure weicht er schon durch die Kristallform ab. Der geringen Menge wegen musste ich von einer weiteren Untersuchung Abstand nehmen.

### 32. *C. foliacea* (Huds.) Schaer. var. *alcicornis* (Lightf.) Schaer.

Die Flechte ist bereits von O. HESSE (Journ. für prakt. Chem. [2], Bd. 65, S. 551) untersucht worden. Er fand „als einzigen Bestandteil“ Usninsäure.

Bei meiner eigenen Untersuchung, die sich auf ein völlig reines; von Herrn SANDSTEDTE auf der Nordseeinsel Langeoog gesammeltes Material bezog, ergab sich indessen, dass ausser Usninsäure noch Fumar-Protocetrarsäure vorhanden ist.

Dass HESSE nichts von letzterer erhielt, erklärt sich daraus, dass er als Auszugsmittel Äther verwandte, in welchem Fumar-Protocetrarsäure sehr schwer löslich ist.

Ich selbst kochte die Flechte mit Aceton aus, das sowohl Usninsäure als auch Fumar-Protocetrarsäure aus den Materialien leicht aufnimmt. Die durch Abdestillieren eingengten Ansätze liessen beim Erkalten Wachs ausfallen, das abfiltriert wurde. Beim Abdestillieren des Filtrats bis auf einen kleinen Rest und allmählichem Auskristallisieren wurden beide Substanzen in nicht gerade reichlicher Menge erhalten. Ihre Trennung liess sich durch kochendes Benzol bewerkstelligen, das die Usninsäure leicht aufnimmt, die Fumar-Protocetrarsäure zurücklässt. Aus der stark eingengten benzolischen Lösung fiel die Usninsäure auf Zusatz von 2 Vol. Alkohol aus. Sie schmolz bei 196° und erwies sich, was HESSE nicht feststellte, als linksdrehend.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -494^{\circ}$$

Die Fumar-Protocetrarsäure, durch Umkristallisieren aus heissem Aceton gereinigt, wurde nach den oben angegebenen Eigenschaften identifiziert.

Von Usninsäure erhielt ich  $\frac{1}{2}$  pCt., von Fumar-Protocetrarsäure  $\frac{1}{3}$  pCt. Da aber die Flechte nicht von anhängendem Sand befreit werden konnte, so sind diese Werte etwas zu niedrig.

**33. C. foliacea (Huds.) Schaer. var. convoluta (Lam.), Wainio II, 394.**

(*Cladonia endiviaefolia* Fr. Lich. eur. ref. S. 212.)

Von Herrn Dr. W. HENNEBERG (Berlin) auf Capri gesammelt und mit WAINIO's Beschreibung völlig übereinstimmend.

Der acetonische Auszug wurde nach Befreiung von Wachs bis auf ein kleines Volum abdestilliert und diese Lösung 24 Stunden in bedeckter Kristallisierschale stehen gelassen. Es fiel hierbei eine relativ reichliche Kristallmasse aus, die auf dem Absaugefilter von der braunen Mutterlauge befreit und mit kleinen Mengen kalten Acetons gewaschen unter dem Mikroskop gelbe derbe Kristalle und feinste farblose Nadelchen zeigte.

Beim Auskochen dieses Gemisches mit Benzol ging der gelbe Körper in Lösung und konnte durch Zusatz von 2 Vol. Alkohol ausgefällt werden, der weisse blieb als sehr schwer löslich zurück.

Letzterer, durch Umkristallisieren aus Aceton gereinigt, erwies sich als Fumar-Protocetrarsäure, und zwar geschah die Identifizierung wiederum nach den oben angeführten Merkmalen.

Die gelbe Substanz stellte Usninsäure dar. Durch Lösen in kochendem Benzol und Ausfällen der eingeengten Lösung mit Alkohol gereinigt, schmolz sie bei 196° und erwies sich als linksdrehend.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -489,9^{\circ}$$

Aus den Mutterlaugen habe ich ausser kleinen Resten der genannten beiden Stoffe nichts Kristallisierendes erhalten können.

Von Usninsäure erhielt ich rund 1 pCt., von Fumar-Protocetrarsäure rund 1½ pCt.

Die von WAINIO erwähnte „körnige Materie“, welche die Hyphen des Thallus-Markes inkrustiert, ist nach meiner Prüfung keine Flechtensäure, sondern oxalsaurer Kalk. Mit Schwefelsäure gibt sie Gips, in Essigsäure ist sie unlöslich.

**34. C. squamosa (Scop.) var. ventricosa Schaer.**

An Granitblöcken der Achtermannshöhe im Harz von mir gesammeltes Material gab, wie ich in LIEBIG's Annalen der Chemie, Bd. 336, S. 67 darlegte, Squamatsäure und Usninsäure.

O. HESSE hat in derselben Flechte nur Squamatsäure, nicht aber Usninsäure vorgefunden, hat aber letztere offenbar wegen ihrer geringen Menge nur übersehen.

**35. *C. squamosa* (Scop.) var. *denticollis* (Hoffm.) Flörke in Wainio,  
**Monographia Cladoniarum I, 421.****

(= *C. denticollis* Hoffm. Deutchl. Flora II, S. 125).

Die Prüfung dieser Varietät ergab, wie ich in LIEBIG's Annalen der Chemie, Bd. 352, S. 32 zeigte, ebenfalls Squamatsäure aber keine Usninsäure.

**36. *C. squamosa* (Scop.) var. *multibrachiata* (Flörke) f. *pseudocrispata*  
**Sandstede.****

Cladonien des nordwestdeutschen Tieflandes S. 423, Taf. XXIII des Separatabdruckes.

Auch in dieser Varietät liess sich Squamatsäure nachweisen. Siehe LIEBIG's Annalen, Bd. 352, S. 41.

**37. *C. squamosa* (Scop.) var. *multibrachiata* Flörke f. *turfacea* (Rehm)  
**Wainio, Monogr. Clad. I, 448, 440.****

Die Prüfung dieser Varietät ergab gleichfalls einen Gehalt an Squamatsäure (LIEBIG's Annalen, Bd. 352, S. 41).

**38. *C. crispata* (Ach.) Flot. var. *virgata* Ach.**

Von mir auf Gneisblöcken im Verwallthale bei St. Anton am Arlberg gesammelt und von Herrn SANDSTEDÉ bestimmt.

Der acetonische Auszug setzte beim Erkalten relativ reichliche Wachsmengen ab, die durch Filtration entfernt wurden. Nach sehr starkem, durch Abdestillieren bewirktem Einengen kristallisierte ein einheitlicher Stoff aus, der durch Absaugen von der braunen Mutterlauge befreit, weisslich aussah. Beim allmählichen Eindunstenlassen der Mutterlauge wurde noch eine kleine Menge des Körpers gewonnen. Von anhängenden Wachsresten und schwach bräunlichen Verunreinigungen liess er sich durch Umkristallisieren aus heissem Eisessig reinigen und erwies sich nun in allen den oben für die Squamatsäure angeführten Eigenschaften mit dieser identisch. Noch andere Flechtensäuren aus der Mutterlauge zu gewinnen, war nicht möglich.

Aus 92 g der lufttrockenen Flechte erhielt ich 0,85 g Squamatsäure, also rund 1 pC.

**39. C. crispata (Ach.) Flot. var. gracilescens (Rabenh.).**

Sehr schön entwickeltes, teilweise fruktifizierendes Material sandte mir Herr SANDSTEDTE vom Kehnmoor in Oldenburg.

Die wie bei voriger Flechte vorgenommene Untersuchung lieferte, wie ich bereits in LIEBIG's Annalen, Bd. 352. S. 39, berichten konnte, ausschliesslich Squamatsäure, und zwar zu etwa  $1\frac{1}{2}$  pCt.

**40. C. cenotea (Ach.) Schaerer.**

(= *C. uncinata* Hoffmann).

Von mir an einem faulenden Fichtenstamm im Verwalltale bei St. Anton am Arlberg gesammelt.

W. KNOP (LIEBIG's Annalen, Bd. 49, S. 124) gibt für die Flechte Usninsäure an. O. HESSE (Journ. für prakt. Chem., Bd. 62, S. 449) isolierte aus ihr eine Säure, die er als Uncinatsäure bezeichnete.

Meine am acetonischen Auszug vorgenommene Prüfung hat in Übereinstimmung mit HESSE auch nicht eine Spur von Usninsäure geliefert. KNOP hat daher sicherlich mit einer Flechte gearbeitet, die nicht die echte *C. cenotea* (Ach.) war.

Nach starkem Einengen des möglichst von Wachs befreiten Auszuges kristallisierte ausschliesslich eine einzige, und zwar farblose Flechtensäure aus; durch Umkristallisieren aus Aceton gereinigt, schmolz sie bei  $215-216^{\circ}$  (HESSE gibt  $212^{\circ}$  an) und zeigte alle die von HESSE für Uncinatsäure angegebenen Merkmale.

Bei der sehr grossen Ähnlichkeit, die zwischen Squamatsäure und Uncinatsäure besteht, und die sich im Schmelzpunkt, der Kristallform, den Löslichkeitsverhältnissen und anderen Dingen ausspricht, wäre es angezeigt, beide Säuren einmal auf etwaige Identität zu prüfen. Ich selbst konnte das nicht ausführen, aus Mangel an einer ausreichenden Menge der Säure aus *C. cenotea*.

**41. C. delicata (Ehrh.) Flörke, Wainio, Monogr. II, 465.**

Es ist längst bekannt, dass sowohl Thallus als Podetien mit Kalilauge gelb werden, aber den für diese Reaktion in Betracht kommenden Stoff hat man bisher noch nicht ermittelt.

Das von mir geprüfte Material stammte von einem modernden Buchenstumpf bei Bad Kissingen in Bayern und stellte einen grossen, einheitlichen Rasen dar. Herr SANDSTEDTE bestätigte meine Bestimmung.

Der acetonische Auszug liess nach vorherigem Einengen Wachs ausfallen, das ich abfiltrierte. Das Filtrat wurde bis auf einen geringen Rest abdestilliert, worauf ich es allmählich vollständig auskristallisieren liess. Unter dem Mikroskop zeigten die Kristalle völlig einheitlichen Charakter; sie erschienen als niedrige, vierseitige Prismen mit schmaler rhombischer Basis und breiteren oder schmäleren rhombischen Seitenflächen. Hiernach, wie auch nach ihrer leichten Löslichkeit in wässrigem doppeltkohlensaurem Natron unter Gelbfärbung, schien es sich um Thamnolsäure zu handeln.

Um sie von den braunen Schmierern und von Wachsresten zu befreien, löste ich die Kristallmasse in genanntem Alkali und fällte die filtrierte Lösung mit Salzsäure. Den hierbei reichlich entstandenen schmutzig-weisslichen Niederschlag wusch ich mit Wasser vollständig aus und kristallisierte ihn zur Reinigung aus kochender Essigsäure um. Bei der näheren Untersuchung stellten sich alle die Eigenschaften heraus, die oben für die Thamnolsäure aufgeführt wurden.

Den Gehalt der Flechte an diesem Stoffe bestimmte ich zu 2 pCt. Die intensiv gelbe Färbung (K +) von Thallus und Apothecien mit Kalilauge beruht auf der Gegenwart des genannten Körpers.

Meine Versuche, aus der Mutterlauge noch andere Flechtensäuren zu erhalten, fielen negativ aus.

#### 42. *C. caespiticia* (Pers.) Flörke, Wainio, Monogr. II, 458.

An Buchenstämmen bei Nordenau im Sauerlande von mir gesammelt. Reaktion K —.

Der möglichst von Wachs befreite acetonische Auszug lässt nach Abdestillieren bis auf eine kleine Menge eine farblose Kristallmasse ausfallen. Unter dem Mikroskop schien sie einheitlich zu sein. In wässrigem doppeltkohlensaurem Natron löste sie sich leicht und ohne Gelbfärbung. Aus kochendem Eisessig kristallisierte sie in den Formen, welche für Squamatsäure charakteristisch sind. Die nähere Untersuchung lehrte, dass in der Tat diese Säure vorlag, und zwar konnte ich sämtliche oben angeführten Merkmale feststellen.

Der Gehalt der Flechte an Squamatsäure ist relativ beträchtlich, denn aus 74 g lufttrockenen Materials gewann ich 1,85 g, also  $2\frac{1}{2}$  pCt.

Lässt man die Mutterlauge allmählich eindunsten, so erhält man einen dunkelbraunen schmierigen Rückstand. Behandelt man ihn mit warmem Äther und lässt diesen eindunsten, so findet man bei mikroskopischer Untersuchung derbe farblose Kristalle, welche die charakteristische Form der Atranorsäure-Prismen zeigen; anderer-

seits sind feinste, farblose, zu Rosetten vereinigte Nadelchen vorhanden. Letztere weiter zu prüfen, gestattete die geringe Menge nicht.

Die Atranorsäure gewann ich, indem ich das Gemisch in Benzol löste, die Lösung stark einengte und mit Alkohol ausfällte. Die Identifizierung erfolgte durch den Schmelzpunkt  $192^{\circ}$ , die Löslichkeit und die Überführung in das charakteristische zitronengelbe Barytsalz, welches man durch Zusammenbringen der Säure mit Barytwasser leicht erhält, und welches in feinsten zu Sphaerokristallen vereinigten mikroskopischen Nadelchen bzw. schmalen Blättchen kristallisiert.

Von der Atranorsäure waren nur etwa 2 p. M. zu gewinnen. Wäre mehr von diesem Stoffe vorhanden, so würde die Flechte mit Kalilauge sicher Gelbfärbung geben, denn Atranorsäure gibt mit Kalilauge eine intensiv gelbe Lösung. Die so reichlich vorhandene Squamatsäure dagegen löst sich in Kalilauge ohne Gelbfärbung, daher zeigt auch die Flechte die negative Kalireaktion (K —).

#### 43. *C. glauca* Flörke.

Für das von Herrn SANDSTEDÉ im Willbrock und Hellermoor im Oldenburgischen gesammelte Material ward bereits in LIEBIG'S Annalen Bd. 324 S. 72 die Erzeugung von Squamatsäure nachgewiesen. Ich will hier nur noch bemerken, dass diese Säure viel leichter und reichlicher erhalten wird, wenn man die Flechte mit Aceton ansucht, anstatt, wie es früher geschah, mit Äther. Auch die Reinigung wird am besten durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Aceton bewirkt.

#### 44. *C. stricta* Nyl.

Wie ich in LIEBIG'S Annalen Bd. 327 S. 335—339 und Bd. 346 S. 103—106 darlegte, enthält die Flechte Usninsäure (Laevo-Usninsäure nach H. SALKOWSKI), einen blauen kristallisierenden Körper, die Destrictinsäure, und eine farblose Flechtensäure, die O. HESSE (Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 70 S. 450) als Squamatsäure auffasste, ohne diese Auffassung näher zu begründen.

Ich habe nun an reinem, reichlichem Material, welches mir Herr SANDSTEDÉ vom Kehmmoor im Oldenburgischen sandte, feststellen können, dass tatsächlich Squamatsäure erzeugt wird. Es liess sich dies in der Weise nachweisen, dass ich die Flechte mit kochendem Aceton auszog, den von Wachs befreiten Auszug bis zum Kristallisieren

einengte und die erhaltene Kristallmasse mit wässrigem Natriumbikarbonat auszog. Hierbei geht die Squamatsäure in Lösung und kann durch Salzsäure ausgefällt werden. Durch Umkristallisieren aus heissem Eisessig gereinigt schmolz sie bei 215° und zeigte auch alle die sonstigen oben angeführten Eigenschaften echter Squamatsäure.

#### 45. *C. amaurocraea* (Flörke).

Dass die Flechte Usninsäure und Coccellsäure enthält, wurde bereits in LIEBIG's Annalen der Chemie Bd. 300 S. 329 nachgewiesen, und H. SALKOWSKI (dieselbst Bd. 314 S. 103) stellte für mein Usninsäurepräparat fest, dass es sich um Laevo-Usninsäure handelt.

Da ich nun im vorausgehenden für *C. Flörkeana*, *macilenta*, *bacillaris* und *coccifera* var. *stematina* fand, dass die Coccellsäure stets von Cenomycin begleitet wird, so habe ich nachträglich geprüft, ob die *C. amaurocraea* nicht vielleicht ebenfalls etwas von letzterem Stoffe abscheidet.

Diese Prüfung bezog sich auf Material, welches ich zwischen Paneveggio und Bellamonte in Südtirol auf Porphyrböcken vorfand. Ich zog die Flechte diesmal mit Aceton aus, befreite den eingeeigneten Auszug von Wachs und destillierte bis auf ein kleines Volum ab, worauf ich auskristallisieren liess. Die von der braunen Mutterlauge durch Absaugen befreite Kristallmasse löste ich in kleiner Menge von kochendem Eisessig. War wirklich Cenomycin vorhanden, so musste dies beim Erkalten der Lösung in den charakteristischen Kristallformen ausfallen, die ich in Textfigur 1 abbildete auf S. 56. In der Tat zeigten sich bei der mikroskopischen Untersuchung des Kristallgemisches zahlreiche solche Kristallformen. Um sie von der Usninsäure zu befreien, löste ich das Gemisch in wenig kochendem Benzol. Beim Erkalten fiel die Hauptmenge der Usninsäure aus, um abfiltriert zu werden. Das Filtrat versetzte ich mit dem doppelten Volum heissen absoluten Alkohols, worauf beim Erkalten noch etwas Usninsäure ausfiel. Hierauf liess ich die Lösung nach erfolgtem Einengen vollständig auskristallisieren und presste sie zwischen Filtrierpapier ab. Sie bestand jetzt im wesentlichen aus Coccellsäure und Cenomycin. Durch Behandlung dieses Gemisches mit warmer Sodalösung liess sich die Coccellsäure nebst Usninsäureresten vollständig entfernen. Nachdem das Cenomycin gewaschen war, kristallisierte ich es, um kleine noch beigemengte Wachsmengen zu entfernen, aus heissem Eisessig um. Die Identifizierung geschah nach den bei *C. Flörkeana* angegebenen Erkennungsmerkmalen. Den Schmelzpunkt fand ich bei 190° liegend.

**46. C. uncialis (L.) Web.**

Durch meine früheren Untersuchungen ist festgestellt worden, dass die Flechte Usninsäure und Thamnolsäure erzeugt (Annalen der Chemie Bd. 324 S. 71). Nach H. SALKOWSKI drehte mein Usninsäurepräparat links.

**47. C. strepsilis (Ach.) Wainio.**

Aus der bei Leschede in Westfalen auf Heideboden gesammelten Flechte isolierte ich Thamnolsäure und Strepsilin. (Annalen der Chemie Bd. 327 S. 332—335).

**48. C. cariosa (Ach.) Sprengel.**

Zur Untersuchung benutzte ich ein paar Exemplare der Nummer 1027 b von ARNOLD's Lich. exs., welche WAINIO II, 57 als var. *squamulosa* (Müll. Arg.) bezeichnet.

Wenn man den acetonischen, von Wachs möglichst befreiten Auszug durch Abdestillieren stark einengt, so kristallisiert ein Gemisch aus, das nach Absaugen der Mutterlauge und Nachwaschen mit wenig Aceton farblos erscheint.

Es erwies sich als aus zwei Substanzen bestehend. Zur Trennung eignet sich am besten warmes Benzol, durch welches die eine Substanz leicht in Lösung gebracht wird, die andere dagegen als sehr schwer löslich zurückbleibt.

Der in Benzol leicht lösliche Stoff, durch starkes Einengen der Lösung und Zusatz von zwei Vol. Alkohol erhalten, zeigte sich nach Schmelzpunkt, Kristallform und Löslichkeit mit Atranorsäure übereinstimmend, gab auch mit Barytwasser das charakteristische zitronengelbe, in sphaerokristallartigen Gruppen feiner Nadelchen kristallisierende Barytsalz der Atranorsäure.

Die zweite Substanz, durch Umkristallisieren aus Aceton gereinigt, schmolz nicht, sondern verkohlte zwischen 260 und 265°, nachdem sie sich von etwa 230° zu verfärben begonnen hatte. Sie scheint Bryopogonsäure darzustellen. Bitterer Geschmack fehlt. In kaltem Benzol fast unlöslich, in kochendem sehr schwer, in Äther ebenfalls sehr schwer löslich, wird sie von heissem absoluten Alkohol schwer, von heissem Aceton ziemlich gut gelöst; in konz. Schwefelsäure ist sie mit rotgelber Farbe löslich. Auf Zusatz von viel Wasser scheiden sich aus dieser Lösung rote Flocken eines Zersetzungsproduktes ab. Mit Kalilauge oder Natronlauge unter Deckglas zu-

sammengebracht, gibt die Substanz rotbraune mikroskopisch kleine, kurze, zu Rosetten vereinigte Prismen (Alkalisalz des Zersetzungsprodukts). Mit Barytwasser erhält man ebenfalls ein rostfarbenes Produkt.

Bringt man nicht zu dünne Thallus-Querschnitte mit Barytwasser zusammen, so färbt sich die oberseitige Rinde gelb, weil hier die Atranorsäure ihren Sitz hat; das Mark dagegen wird roströtlich, ein Zeichen, dass hier Bryopogonsäure zur Abscheidung kommt. Intensiver noch wird die rostrote Färbung des Markes bei Behandlung mit starker Kali- oder Natronlauge, während die Rinde, dem Atranorsäuregehalt entsprechend, sich gelblich färbt. Nicht zerschnittene Thalluslappen färben sich aus dem Gelben ebenfalls rostbraun, doch muss eine gewisse Zeit vergehen, ehe letztere Färbung ausgesprochen erscheint. Die Lichenologen scheinen das nicht beachtet zu haben, denn sie geben immer nur Gelbfärbung durch Kalilauge an.

### Resultate.

Fassen wir zum Schluss die bei vorstehender monographisch-chemischer Untersuchung der Gattung *Cenomyce* gewonnenen tatsächlichen Ergebnisse zusammen, so ergibt sich folgendes:

#### A. Bezüglich der scharlachfrüchtigen Vertreter (Cocciferae).

1. Graue oder graugrünliche (Subglaucescentes Wainio).

*C. Flörkeana* (Fr.) f. *intermedia* Hepp.      *C. macilenta* Hoffm. var. *styracella* (Ach.).

Rhodocladonsäure,  
Coccellsäure,  
Cenomycin,  
(keine Thamnolsäure),  
(keine Usninsäure).

Rhodocladonsäure,  
Coccellsäure,  
Cenomycin,  
Thamnolsäure,  
(keine Usninsäure).

*C. bacillaris* Nyl. f. *clavata* (Ach.).

Rhodocladonsäure,  
Coccellsäure,  
Cenomycin,  
Laevo-Usninsäure,  
(keine Thamnolsäure).

*C. digitata* Schaer.

Rhodocladonsäure,  
Thamnolsäure über 2 pCt.!  
(keine Coccellsäure),  
(keine Usninsäure),  
(kein Zeorin),  
(kein Cenomycin).

2. Gelbe oder gelbgrüne Arten (Stramineo-flavidae Wainio).

*C. pleurota* Flörke. *C. coccifera* (L.) var. *stematicina* (Ach.).

Rhodocladonsäure,	Rhodocladonsäure,
Laevo-Usninsäure,	Laevo-Usninsäure,
Zeorin,	Coccellsäure,
(keine Coccellsäure),	Cenomycin,
(kein Cenomycin).	(kein Zeorin).

*C. bellidiflora* (Ach.) var. *coccocephala* (Ach.) *C. deformis* Hoffm.

Rhodocladonsäure,	Rhodocladonsäure,
Usninsäure,	Laevo-Usninsäure,
Squamatsäure,	Zeorin,
Zeorin,	Zwei in Sodalösung lösliche farb-
Bellidiflorin.	lose Säuren.

*C. incrassata* Flörke.  
Rhodocladonsäure,  
Laevo-Usninsäure.

**B. Bezüglich der braunfrüchtigen Vertreter (Ochrophaeae).**

1. Unciales (Del.).

<i>C. amawocraea</i> (Flörke).	<i>C. uncialis</i> (L.) Web.
Laevo-Usninsäure,	Laevo-Usninsäure,
Coccellsäure.	Thamnolsäure.
Cenomycin.	

*C. destrieta* Nyl.

\* Laevo-Usninsäure,  
Squamatsäure,  
Destrietaensäure,  
Cladestin Hesse's (Wachs?).

2. Chasmariae (Ach.) Flörke, Wainio I, 287.

*C. furcata* (Huds.) var. *racemosa* (Hoffm.). *C. furcata* (Huds.) var. *pinnata* (Flörke).

Fumar-Protocetrarsäure,	Fumar-Protocetrarsäure,
Atranorsäure.	Atranorsäure.

*C. rangiformis* (Hoffm.). *C. crispata* (Ach.) Flot. var. *virgata* Ach.

Atranorsäure,	Squamatsäure.
Rangiformsäure.	

- |  |   |
|--|---|
| <i>C. rangiformis</i> (Hoffm.) var.<br><i>pungens</i> (Ach.)<br>Atranorsäure.<br>(keine Rangiformsäure). | <i>C. crispata</i> (Ach.) Flot. var.<br><i>gracilescens</i> (Rabenh.).<br>Squamatsäure. |
| <i>C. cenotea</i> (Ach.) Schaer.<br>Uncinatsäure (= Squamatsäure?)                                       | <i>C. delicata</i> (Ehrh.) Flörke.<br>Thamnolsäure.                                     |
| <i>C. caespiticia</i> (Pers.) Flörke.<br>Squamatsäure,<br>Atranorsäure.                                  | <i>C. glauca</i> Flörke.<br>Squamatsäure.   |
| <i>C. squamosa</i> (Scop.) var. <i>ventricosa</i><br>(Schaer.).<br>Squamatsäure.                         | <i>C. squamosa</i> (Scop.) var. <i>denticollis</i><br>(Hoffm.).<br>Squamatsäure.        |
| <i>C. squamosa</i> (Scop.) var. <i>multi-<br/>brachiata</i> (Flörke).<br>Squamatsäure.                   | <i>C. squamosa</i> (Scop.) var. <i>frondosa</i><br>(Nyl.).<br>Squamatsäure.             |
| <i>C. squamosa</i> (Scop.) var. <i>turfacea</i> (Rehm.)<br>Squamatsäure.                                 |   |

### 3. Clausae Wainio II, 3.

#### a) Thallostelides Wainio II, 80.

- |   |   |
|---|---|
| <i>C. fimbriata</i> (L.) var. <i>simplex</i> (Weis)<br>f. <i>minor</i> (Hag.)<br>Fumar-Protocetrarsäure.<br>keine Atranorsäure.<br>Fimbriatsäure $\frac{1}{2}$ pCt. | <i>C. fimbriata</i> (L.) var. <i>simplex</i> (Weis)<br>f. <i>major</i> (Hag.).<br>Fumar-Protocetrarsäure.<br>Atranorsäure.<br>wenig Fimbriatsäure.                                  |
| <i>C. fimbriata</i> (L.) var. <i>prolifera</i><br>(Retz.) Mass.<br>Fumar-Protocetrarsäure,<br>Atranorsäure.   | <i>C. fimbriata</i> (L.) var. <i>apolepta</i> (Ach.)<br>f. <i>coniocraea</i> Flörke.<br>Fumar-Protocetrarsäure,<br>Atranorsäure,<br>keine Fimbriatsäure.                            |
| <i>C. fimbriata</i> (L.) var. <i>cornuto-radiata</i><br>Coem.<br>Fumar-Protocetrarsäure,<br>keine Atranorsäure,<br>keine Fimbriatsäure.                             | <i>C. fimbriata</i> (L.) var. <i>cornuto-radiata</i><br>Coem. f. <i>nemoxyna</i> (Ach.) Wainio<br>II, 295.<br>keine Fumar-Protocetrarsäure,<br>keine Atranorsäure,<br>Nemoxynsäure. |

- |   |  |
|---|--|
| <i>C. gracilis</i> (L.) var. <i>chordalis</i><br>(Flörke).  | <i>C. gracilis</i> (L.) var. <i>elongata</i><br>(Jacq.)  |
| Fumar-Protocetrarsäure,<br>keine Atranorsäure.  | Fumar-Protocetrarsäure,<br>Atranorsäure.   |
| <i>C. verticillata</i> (Hoffm.) var. <i>evoluta</i><br>Th. Fr.  | <i>C. cornuta</i> (L.) Schaer.   |
| Fumar-Protocetrarsäure,<br>keine Atranorsäure.  | Fumar-Protocetrarsäure,<br>keine Atranorsäure.   |
| <i>C. verticillata</i> (Hoffm.) var. <i>sub-</i><br><i>cervicornis</i> (Wainio) Zopf.                                   | <i>C. verticillata</i> (Hoffm.) var. <i>cervi-</i><br><i>cornis</i> (Ach.).                            |
| Fumar-Protocetrarsäure } in den<br>Atranorsäure } Podetien.<br>Cervicornin in den Apothecien.                           | Fumar-Protocetrarsäure } in den<br>keine Atranorsäure } Podetien.<br>Cervicornsäure in den Apothecien. |
| <i>C. verticillata</i> (Hoffm.) var. <i>cervi-</i><br><i>cornis</i> (Ach.) f. <i>phyllophora</i> (Flörke)<br>Sandstede. | <i>C. chlorophaea</i> (Flörke).  |
| Fumar-Protocetrarsäure,<br>keine Atranorsäure.  | Fumar-Protocetrarsäure,<br>keine Atranorsäure,<br>Chlorophaeasäure.                                    |
| <i>C. pyxidata</i> (L.) Fr. var. <i>neglecta</i><br>(Flörke).   | <i>C. pyxidata</i> (L.) Fr. var. <i>cerina</i><br>Arnold.  |
| Fumar-Protocetrarsäure,<br>keine Atranorsäure.  | Fumar-Protocetrarsäure,<br>keine Atranorsäure.   |
| <i>C. pityrea</i> (Flörke) var. <i>Zwackhii</i><br>Wainio.  | <i>C. pityrea</i> (Flörke) var. <i>clado-</i><br><i>morpha</i> Flörke.                                 |
| Fumar-Protocetrarsäure.   | Fumar-Protocetrarsäure.  |
| <i>C. degenerans</i> (Flörke) var. <i>haplotea</i><br>(Ach.)  |  |
| Keine Fumar-Protocetrarsäure,<br>eine farblose Säure.   |  |
| b) Podostelides (Wallr.) Wainio.  |  |
| <i>C. alpicola</i> (Flot.) Wainio var.<br><i>foliosa</i> (Sommfl.) f. <i>macrophylla</i><br>(Schaer.)                   | <i>C. cariosa</i> (Ach.) var. <i>squamulosa</i><br>(Müll. Arg.).                                       |
| Psoromsäure.  | Atranorsäure,<br>Bryopogonsäure.   |

## e) Foliosae (Bagl. et Carest.) Wainio.

<i>C. foliacea</i> (Huds.) Schaer. var. <i>aleicornis</i> (Lightf.).	<i>C. foliacea</i> (Huds.) Schaer. var. <i>convoluta</i> (Lam.).
Usninsäure, Fumar-Protocetrarsäure.	Usninsäure, Fumar-Protocetrarsäure.

*C. strepsilis* (Ach.)

Strepsilin,  
Thamnolsäure.

## d) Ochroleucae.

*C. cyanipes* (Sommft.).  
Laevo-Usninsäure.

Am Schlusse vorstehender Übersicht möchte ich übrigens nicht unterlassen zu bemerken, dass ich nicht der Meinung bin, als wären nun bereits alle Flechtensäuren aufgedeckt, die in den angeführten Spezies enthalten sind. Es bleibt vielmehr die Möglichkeit offen, dass bei Anwendung anderer Verfahren noch dieser oder jener typische Flechtenstoff in der einen oder der anderen der genannten Arten nachzuweisen ist. Die in diesen Arten in vorwiegender Menge vorhandenen Flechtensäuren dürften allerdings sämtlich von mir isoliert worden sein.

An vorstehende Einzelergebnisse lassen sich folgende Bemerkungen und Schlüsse knüpfen:

**I. Bezüglich des Vorkommens der einzelnen Flechtensäuren.**

1. Die bisher unbekannte, scharlachrote, kristallisierende, wahrscheinlich zu den Anthracenderivaten gehörende Rhodocladonsäure  $C_{12}H_8O_6$  bzw.  $C_{14}H_{10}O_7$  wird nur von den Vertretern der Reihe der Cocciferae Wainio's (Erythrocarpeae Th. Fries) erzeugt. Auf ihrer Gegenwart beruht die scharlachrote Farbe der Apothecien. Es sind speziell die Paraphysenenden, an denen diese Säure zur Abscheidung gebracht wird. In allen Fällen, wo genügend grosse Mengen von Apothecien zur Verfügung standen (*C. Flörkeana* f. *intermedia*, *C. macilenta* var. *styracella*, *C. bacillaris* f. *clavata*, *C. digitata*, *C. pleurota*, *C. coccifera* var. *stematina*, *C. bellidiflora*)



- |   |              |
|---|--------------|
| <i>C. foliacea</i> (Huds.) var. <i>alcicornis</i> (Lightf.) | } Foliassae. |
| „ var. <i>convoluta</i> (Lam.)                              |              |

## Chasmariae.

- |   |
|---|
| <i>C. furcata</i> (Huds.) var. <i>racemosa</i> (Hoffm.) |
| „ var. <i>pinnata</i> (Flörke).                         |

Die der Fumar-Protocetrarsäure verwandte Bryopogonsäure wird seitens der *C. cariosa* (Ach.) var. *squamulosa* (Müll. Arg.) erzeugt.

Die der Fumar-Protocetrarsäure gleichfalls sehr nahe verwandte und ebenfalls bittere Psoromsäure fand ich nur bei einem Vertreter der Clausae, und zwar der *C. alpicola* (Flot.) var. *macrophylla* (Schaer.) vor. Ihr von HESSE behauptetes Vorkommen in *C. pyxidata* var. *neglecta* habe ich nicht bestätigen können.

4. Nächst der Fumar-Protocetrarsäure und der Usninsäure ist innerhalb der Gattung *Cenomyce* am verbreitetsten die Squamatsäure. Sie wurde nachgewiesen für:

- |   |              |
|---|--------------|
| <i>C. destriata</i> Nyl. — Unciales.  | } Chasmariae |
| <i>C. crispata</i> (Ach.) var. <i>virgata</i> Ach.                          |              |
| „ var. <i>gracilescens</i> Rabenh.  |              |
| <i>C. caepiticia</i> (Pers.)  |              |
| <i>C. squamosa</i> (Scop.) var. <i>ventricosa</i> (Schaer.)                 |              |
| „ var. <i>multibrachiata</i> (Flörke)                                       |              |
| „ var. <i>dentivollis</i> (Hoffm.)  |              |
| „ var. <i>frondosa</i> (Nyl.)   |              |
| „ var. <i>turfacea</i> (Rehm.)  |              |
| <i>C. glauca</i> Flörke   |              |
| <i>C. bellidiflora</i> (Ach.) var. <i>coccocephala</i> (Ach.) — Coceiferae. |              |

Unter den Clausae war kein Squamatsäurebildner zu finden. Die Squamatsäure scheint ein spezifisches Cladoniaceen-Produkt zu sein, wenigstens ist es bisher weder mir noch anderen gelungen, diesen Stoff in Vertretern anderer Flechtenfamilien aufzufinden.

Was O. HESSE für *C. cenotea* (Ach.) als Uncinatsäure beschrieb, gleicht der Squamatsäure so sehr, dass sich der Verdacht einer Identität beider Stoffe kaum noch abweisen lässt.

5. Die im Bereiche anderer Flechtengruppen, namentlich der grossen Gruppe der Parmeliales, so überaus häufige Atranorsäure fehlt auch der Gattung *Cenomyce* nicht, doch habe ich sie nur in der Reihe der Ochrophaeae nachzuweisen vermocht, nämlich für:

- C. cariosa* (Ach.) var. *squamulosa* (Müll. Arg.).  
*C. furcata* (Huds.) var. *racemosa* (Hoffm.) } Chasmariae.  
                   "                  var. *pinnata* Flörke }  
*C. fimbriata* (L.) var. *simplex* (Weis.) f. *major* (Hag.) }  
                   "                  var. *prolifera* (Retz.) }  
                   "                  var. *apolepta* Ach. f. *coniocraea* Flörke } Clausae  
*C. gracilis* (L.) var. *elongata* (Jacq.) }  
*C. subcervicornis* (Wainio) Zopf. }

6. Die von mir zuerst in *Thamnolia vermicularis* aufgefundenene Thamnolsäure kommt zur Abscheidung in

- C. digitata* Schaer. }  
*C. macilenta* Hoffm. var. *styracella* Ach. } Cocciferae.  
*C. delicata* Ehrh. . . . . Chasmariae }  
*C. strepsilis* (Ach.) . . . . . Clausae } Ochrophaeae.  
*C. uncialis* (L.) . . . . . Unciales }

Die Thalli und Podetien dieser Flechten färben sich infolge des Thamnolsäuregehaltes mit Kali- oder Natronlauge gelb.

7. Coccellsäure isolierte ich aus:

- C. amaurocraea* (Flörke): Ochrophaeae.  
*C. coccifera* (L.) var. *stematina* Ach. }  
*C. Flörkeana* (Fr.) f. *intermedia* Hepp. } Cocciferae.  
*C. macilenta* Hoffm. var. *styracella* (Ach.) }  
*C. bacillaris* Nyl. f. *clavata* Ach. }

Ausserhalb der Familie der Cladoniaceen ist Coccellsäure noch von niemand nachgewiesen.

8. Das bisher unbekannte Cenomycin habe ich ausser in *C. amaurocraea* (Flörke) nur noch aus Vertretern der Cocciferae zu isolieren vermocht, nämlich aus

- C. Flörkeana* (Fr.) f. *intermedia* Hepp.  
*C. macilenta* Hoffm. var. *styracella* Ach.  
*C. bacillaris* Nyl. f. *clavata* (Ach.).  
*C. coccifera* (L.) var. *stematina* (Ach.).

Es kommt stets in Gesellschaft von Coccellsäure vor.

9. Zeorin liess sich nur nachweisen in folgenden Cocciferae:

- C. deformis* Hoffm.  
*C. pleurota* Flörke.  
*C. bellidiflora* Ach. var. *coccocephala* (Ach.).

10. Die farblose Nemoxynsäure wurde aus *C. fimbriata* (L.) var. *nemoxya* (Ach.) dargestellt.

Nummer		Fumar-Protocetrarsäure	Atranorsäure	Umsäure	Squamatsäure	Rangiformsäure	Uncinatsäure
1	<i>furcata</i> var. <i>racemosa</i> . . . . .	+	+	-	-	-	-
2	<i>furcata</i> var. <i>pinnata</i> . . . . .	+	+	-	-	-	-
3	<i>rangiformis</i> . . . . .	-	+	-	-	+	-
4	<i>rangiformis</i> var. <i>pungens</i> . . . . .	-	+	-	-	-	-
5	<i>crispata</i> var. <i>virgata</i> . . . . .	-	-	-	+	-	-
6	<i>crispata</i> var. <i>gracilescens</i> . . . . .	-	-	-	+	-	-
7	<i>cenotea</i> . . . . .	-	-	-	-	-	+
8	<i>squamosa</i> . . . . .	-	-	-	+	-	-
9	<i>caespiticia</i> . . . . .	-	+	-	+	-	-
10	<i>delicata</i> . . . . .	-	-	-	+	-	-
11	<i>glauca</i> . . . . .	-	-	-	+	-	-
12	<i>fimbriata</i> var. <i>simplex</i> f. <i>minor</i> . . . . .	+	-	-	-	-	-
13	"      f. <i>major</i> . . . . .	+	+	-	-	-	-
14	<i>fimbriata</i> var. <i>prolifera</i> . . . . .	+	+	-	-	-	-
15	<i>fimbriata</i> var. <i>cornuto-radiata</i> . . . . .	+	-	-	-	-	-
16	<i>nemoxyna</i> . . . . .	-	-	-	-	-	-
17	<i>gracilis</i> var. <i>chordalis</i> . . . . .	+	-	-	-	-	-
18	<i>gracilis</i> var. <i>elongata</i> . . . . .	+	+	-	-	-	-
19	<i>verticillata</i> var. <i>cervicornis</i> . . . . .	+	-	-	-	-	-
20	<i>verticillata</i> var. <i>subcervicornis</i> . . . . .	+	+	-	-	-	-
21	<i>pyxidata</i> var. <i>neglecta</i> . . . . .	+	-	-	-	-	-
22	<i>pyxidata</i> var. <i>cerina</i> . . . . .	+	-	-	-	-	-
23	<i>pityrea</i> . . . . .	+	-	-	-	-	-
24	<i>alpicola</i> . . . . .	-	-	-	-	-	-
25	<i>foliacea</i> . . . . .	+	-	+	-	-	-
26	<i>strepsilis</i> . . . . .	-	-	-	-	-	-
27	<i>uncialis</i> . . . . .	-	-	+	-	-	-
28	<i>destricta</i> . . . . .	-	-	+	+	-	-
29	<i>amaurocraea</i> . . . . .	-	-	+	-	-	-
30	<i>chlorophaea</i> . . . . .	+	-	-	-	-	-
31	<i>cariosa</i> . . . . .	-	+	-	-	-	-



11. Das Bellidiflorin fand ich ausschliesslich in *C. bellidiflora* var. *coccocephala* (Ach.) vor.

12. Der braunen Färbung der Apothecien der Ochrophaeae liegt keineswegs ein und derselbe braune Farbstoff zugrunde. Vielmehr isolierte ich aus den Apothecien von *C. verticillata* (Hoffm.) var. *cervicornis* (Ach.) die amorphe braune Cervicornsäure und aus denen von *C. verticillata* (Hoffm.) var. *subcervicornis* Wainio das ebenfalls amorphe Cervicornin.

13. Die Chlorophaeasäure liess sich bisher nur in *C. chlorophaea* Flörke nachweisen, die Fimbriatsäure nur in *C. fimbriata* (L.) var. *simplex* (Weis.) f. *minor* (Hag.) und f. *major* (Hag.).

Vorstehende Ergebnisse sind in vorstehender und in folgender Tabelle übersichtlich dargestellt:

#### Cocciferae.

	<i>Flörkeana</i> var. <i>intermedia</i>	<i>macilentata</i> var. <i>styracella</i>	<i>plenota</i>	<i>coccifera</i> var. <i>stematina</i>	<i>bellidiflora</i> var. <i>coccocephala</i>	<i>deformis</i>	<i>digitata</i>	<i>incrassata</i>	<i>bacillaris</i>
Rhodocladonsäure .	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Coccellsäure . . .	+	+	-	+	-	-	-	-	+
Cenomycin . . . .	+	+	-	-	-	-	-	-	+
Zeorin . . . . .	-	-	+	-	+	+	+	-	-
Thamnolsäure . . .	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Usninsäure . . . .	-	-	+	+	+	+	-	+	+
Squamatsäure . . .	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Bellidiflorin . . . .	-	-	-	-	+	-	-	-	-

## II. Bezüglich der systematischen Anordnung.

Legt man der Einteilung der *Cenomyce*-Arten die obigen chemischen Tatsachen zugrunde, so kommt man einerseits mehrfach zu Resultaten, wie sie die Flechtensystematiker vom morphologischen Standpunkte aus gewonnen haben, andererseits aber zu abweichenden Ergebnissen.

Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass alle die Arten, die in ihren Schlauchfrüchten die rote Rhodocladonsäure erzeugen, zu einander in einem natürlichen Verwandtschaftsverhältnis stehen. Die Zusammenfassung derselben zu der Reihe der Cocciferae Wainio (*Erythrocarpeae* Th. Fries) ist daher jedenfalls zu billigen.

WAINIO hat diese Reihe geschieden in zwei Gruppen:

Subglaucescentes. (Graue oder graugrünliche)	Stramineo-flavidae. (Gelbgrünliche)
<i>Flörkeana</i> (Fr.)	<i>coccifera</i> (L.) var. <i>pleurota</i> (Flörke).
<i>bacillaris</i> Nyl.	<i>coccifera</i> (L.) var. <i>stematina</i> Ach.
<i>macilenta</i> Hoffm.	<i>deformis</i> Hoffm.
<i>digitata</i> Schaer.	<i>bellidiflora</i> (Ach.).
	<i>incrassata</i> Flörke.

Gegenüber meinen chemischen Ergebnissen kann diese Zweiteilung nicht als natürlich bezeichnet werden, und zwar aus folgenden Gründen:

Es sind in beiden Gruppen Vertreter vorhanden, welche durch gleichzeitige Produktion von Coccellsäure und Cenomyein ausgezeichnet sind, nämlich: *Flörkeana*, *bacillaris* und *macilenta* unter den Subglaucescentes. *coccifera* var. *stematina* unter den Stramineo-flavidae. Ferner erzeugen sowohl *bacillaris* unter den Subglaucescentes als auch *coccifera* var. *stematina* unter den Stramineo-flavidae ausser Coccellsäure und Cenomyein Laevo-usninsäure.

WAINIO betrachtet die *pleurota* Flörke's als nächstverwandt mit *coccifera* var. *stematina*, vereinigt daher beide als Varietäten unter *C. coccifera*. Ich vermag auf Grund meiner Prüfungen diese Anschauung nicht zu teilen, weichen doch beide Objekte chemisch recht wesentlich von einander ab. Es enthält nämlich:

<i>Coccifera</i> var. <i>pleurota</i> (Flörke).	<i>Coccifera</i> var. <i>stematina</i> (Ach.)
Rhodoeladonsäure,	Rhodoeladonsäure,
Laevo-Usninsäure,	Laevo-Usninsäure,
Zeorin,	kein Zeorin,
keine Coccellsäure,	Coccellsäure,
kein Cenomyein.	Cenomyein.

Man ist daher entschieden berechtigt, die *pleurota* als selbstständige Spezies von *coccifera* abzutrennen, wie das bereits FLÖRKE getan hat.

Dagegen ist *C. pleurota* entschieden nächstverwandt der *C. deformis* Hoffm.; stimmen doch beide im Gehalt im Rhodoeladonsäure, Laevo-Usninsäure und Zeorin überein.

Die Gruppe der Ochrophaeae (Braunfrüchtige) darf insofern als eine natürliche bezeichnet werden, als ihre Vertreter niemals die rote Rhodoeladonsäure erzeugen, sondern statt ihrer braune Farbstoffe.

Innerhalb dieser Gruppe hat, wie bereits erwähnt, WAINIO vier Reihen unterschieden, von denen in Deutschland vorkommen die

Unciales (Del.) Wainio,  
 Chasmariae (Ach.) Flörke.  
 Clausae Wainio.

Unter diesen drei Reihen scheint mir die der Clausae eine im ganzen natürliche zu sein. Denn die Vertreter derselben, soweit ich sie untersucht habe, sind fast sämtlich dadurch ausgezeichnet, dass sie als ausschliessliche oder doch vorwiegende Flechtensäure die bittere Fumar-Protocetrarsäure enthalten, die nur bei *C. alpicola* durch einen dieser Säure naheverwandten Bitterstoff, die Psoromsäure vertreten wird. Die betreffenden Vertreter sind:

- C. fimbriata* (L.) var. *simplex* (Weis),
- „ var. *prolifera* (Retz.),
- „ var. *apolepta* (Ach.),
- „ var. *cornuto-radiata* Coem.,
- C. chlorophaea* (Flörke),
- C. pyxidata* (L.) var. *neglecta* (Flörke),
- C. pyxidata* (L.) var. *cerina* Arnold,
- C. pityrea* (Flörke) var. *Zwackhii* Wainio,
- C. pityrea* (Flörke) var. *cladomorpha* Flörke,
- C. alpicola* (Flot.) var. *macrophylla* (Schaer.),
- C. gracilis* (L.) var. *chordalis* (Flörke),
- „ var. *elongata* (Jacq.),
- C. verticillata* (Hoffm.) var. *evoluta* Th. Fr.
- C. verticillata* (Hoffm.) var. *cervicornis* (Ach.),
- C. foliacea* (Huds.) var. *alcicornis* (Lightf.),
- „ var. *convoluta* (Lam.).

Eine Ausnahme bilden *C. degenerans* (Flörke) und *C. strepsilis* Ach., denn sie enthalten weder Fumar-Protocetrarsäure noch Psoromsäure.

Auch *C. fimbriata* (L.) var. *cornuto-radiata* Coem. f. *nemoxyna* (Ach.) Wainio hat im Gegensatz zu allen andern von mir untersuchten *fimbriata*-Formen nämlich *simplex* (Weis), *prolifera* Retz., *cornuto-radiata* Coem. und *apolepta* Ach. nichts von Fumar-Protocetrarsäure aufzuweisen. Ich glaube daher durchaus richtig zu handeln, wenn ich die Form *nemoxyna* ganz aus dem Verwandtschaftskreise der *C. fimbriata* herausnehme und sie als selbständige Spezies bezeichne: *C. nemoxyna* (Ach.) Zopf.

Unter der Reihe der Chasmariae Wainio's sind eine Anzahl von Spezies vereinigt, die auch vom chemischen Standpunkte aus in naher Verwandtschaft stehen. Es sind dies:

- C. squamosa* (Scop.),
- C. cenotea* (Ach.),
- C. crispata* (Ach.),
- caespiticia* (Pers.),
- delicata* (Ehrh.),
- glauca* Flörke.

Sie alle nämlich enthalten als einzige bzw. vorwiegende Flechtensäure die Squamatsäure oder die mit ihr nächstverwandte Thamnolsäure (die Uncinatsäure, die in *cenotea* nach Hesse vorkommt, ist offenbar nichts anderes als Squamatsäure).

Chemisch von allen diesen Chasmariae abweichend, weil an Stelle der Squamatsäure Fumar-Protocetrarsäure erzeugend, ist *C. furcata* (Huds.). Es wäre sehr wohl möglich, dass diese Spezies überhaupt nicht zu den Chasmariae gehört, sondern zu den Fumar-Protocetrarsäure erzeugenden Clausae.

Auch *C. rangiformis* Hoffm., die Atranorsäure und eine Fettsäure, die Rangiformsäure, erzeugt, passt chemisch nicht in die Chasmariae hinein.

Zu der kleinen Reihe der Unciales zieht Wainio *C. amaurocraea* (Flörke) und *uncialis* (L.) Web. Die *C. destrieta* Nyl. fasst WAINIO als eine blosse unwesentliche Spielart (*lusus parum notabilis*) von *C. amaurocraea* auf. Das ist sicherlich nicht richtig; denn *destrieta* enthält in ihren Apothecien und Spermogonien einen indigoblauen Farbstoff, die Destrietainsäure, während die Apothecien von *amaurocraea* und *uncialis* einem braunen Körper ihre Färbung verdanken. *C. amaurocraea* erzeugt ausserdem Coccellsäure und Cenomycin, *destrieta* dagegen statt dieser Stoffe Squamatsäure. Mithin trifft die Ansicht NYLANDERS, die auch von SANDSTEDTE geteilt wird, dass nämlich die *C. destrieta* von *amaurocraea* abzutrennen und als besondere Spezies aufzufassen ist, entschieden das Richtigere. *C. destrieta* passt übrigens in die Reihe der Ochrophaeae, der Braunfrüchtigen, wegen des in den Apothecien enthaltenen indigoblauen Farbstoffes, offenbar garnicht hinein. Man müsste, wenn man die Färbung der Apothecien fernerhin als Haupteinteilungsgrund für die *Cenomyce*-Arten verwenden will, konsequenterweise für die einen blauen Farbstoff führende *destrieta* eine dritte, den Cocciferae und Ochrophaeae koordinierte Abteilung aufstellen, die der Blaufrüchtigen (Caeruleae), zu der *destrieta* vorläufig als einzige Spezies gehören würde.

Zweifellos steht *C. amaurocraea* mit mehreren Cocciferae in verwandtschaftlichem Zusammenhange, nämlich mit *C. Flörkeana* f. *intermedia* Hepp, *C. macilenta* var. *styracella* (Ach.) *C. bacillaris* Nyl. f. *clavata* (Ach.) und *C. coccifera* var. *stematina* (Ach.). Enthalten doch alle diese Spezies in Übereinstimmung mit *C. amaurocraea*:

Laevo-Urninsäure,  
Coccellsäure.  
Cenomycin.

*C. amaurocraea* unterscheidet sich also chemisch von diesen Arten nur dadurch, dass sie in ihren Apothecien statt der scharlachroten

Rhodoeladonsäure einen braunen Stoff erzeugt. Ich will damit keineswegs sagen, dass man *C. amaurocraea* mit jenen Spezies zu einer systematischen Einheit vereinigen soll. Das würde unnatürlich sein insofern, als *amaurocraea* gestaltlich entschieden zu *uncialis* und *destricta* gehört; aber eine Verwandtschaft mit den oben genannten Cocciferae muss auf grund der chemischen Tatsachen entschieden zugestanden werden.

Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse und die daraus gezogenen Schlüsse dürften zeigen, dass sich auf Grund der chemischen Verwandtschaft natürliche Gruppierungen der *Cenomyce*-Arten ergeben, die mit den von morphologischen Gesichtspunkten aus gemachten Gruppierungen der Lichenologen, speziell WAINIO's, zum Teil übereinstimmen, zum Teil aber erheblich abweichen. Daraus ergibt sich die Anregung, die Vertreter der genannten Gattung nochmals auf ihre gestaltlichen Charaktere hin zu prüfen, um zu sehen, ob nicht etwa Gruppierungen sich ergeben, die mit den auf chemischem Wege erhaltenen übereinstimmen.

Im Übrigen wird es nötig sein, auch die ausländischen Arten der Gattung *Cenomyce* einer chemischen Durcharbeitung zu unterziehen. Ich habe in dieser Beziehung noch nichts tun können, weil mir nicht die nötigen Materialmengen zur Verfügung standen, würde mich aber dieser Aufgabe gern widmen, wenn mich die Lichenologen mit Materialien versehen wollten. Ein paar 100 g lufttrockenen Materials würden für die Untersuchung der einzelnen Spezies meist ausreichen.

### Tafel-Erklärung.

#### Tafel I.

- Fig. 1. *Cenomyce fimbriata* (L.) Fr. var. *simplex* (Weis) forma *minor* (Hag.) von einer Wegeböschung im Fichtenwalde bei Daun in der Eifel; von SANDSTEDE bestimmt.
- „ 2 und 3. *Cenomyce fimbriata* (L.) Fr. var. *simplex* (Weis) forma *major* (Hag.) von der Böschung des Dortmund-Ems-Kanals bei Münster i. W., in jüngeren und älteren Stadien
- „ 4. *Cenomyce fimbriata* (L.) Fr. var. *cornuto-radiata* Coem. von SANDSTEDE auf dem Kehnmoor in Oldenburg gesammelt.

#### Tafel II.

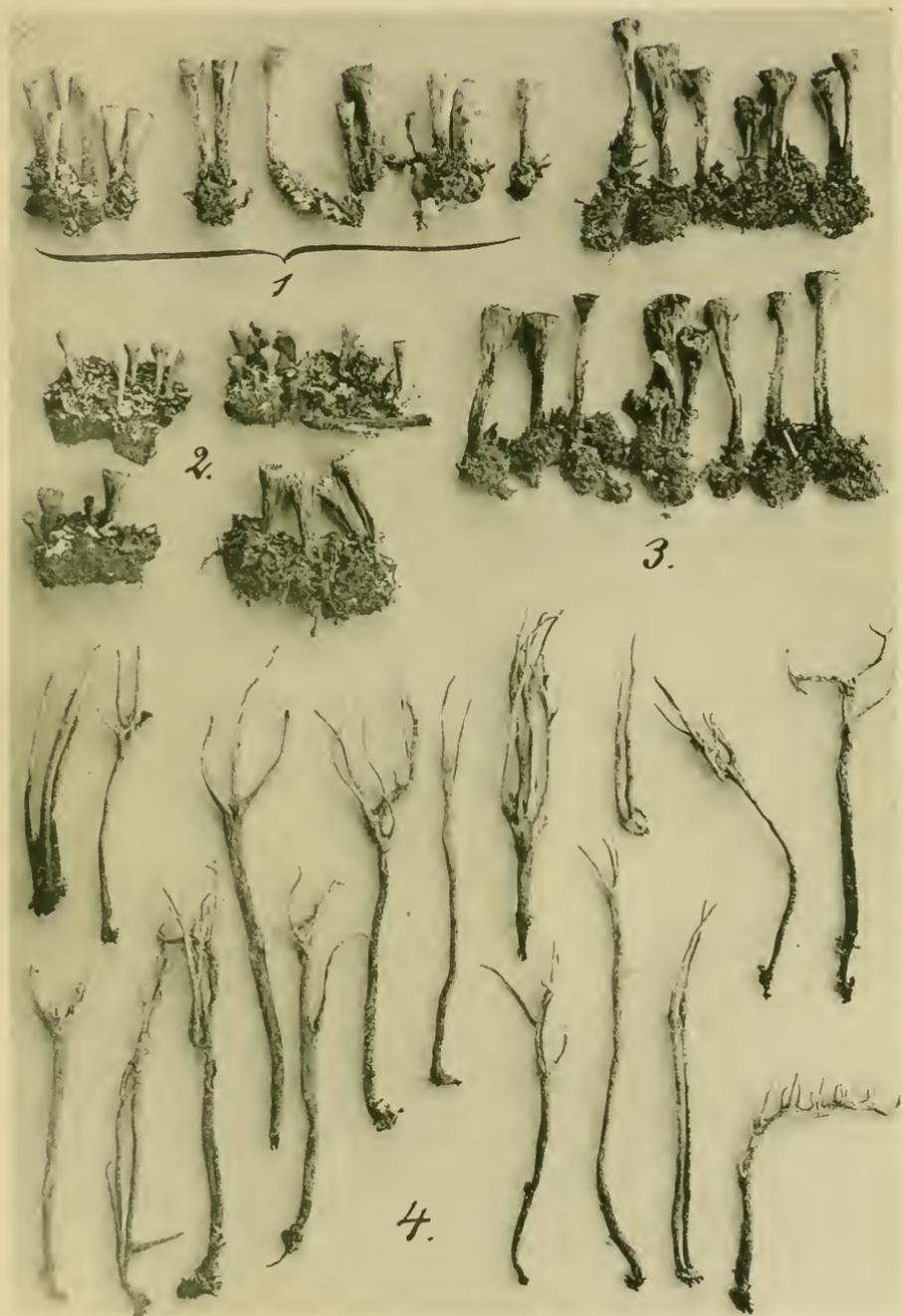
- Fig. 1. *Cenomyce nemoxya* (Ach.) von einer sandigen Böschung des Dortmund-Ems-Kanals bei Münster i. W. in jüngeren und älteren Stadien; von SANDSTEDE bestimmt.
- „ 2. *Cenomyce fimbriata* (L.) Fr. var. *apolepta* Ach. forma *coniocraea*, vom Grunde eines Eichenstammes.

## Tafel III.

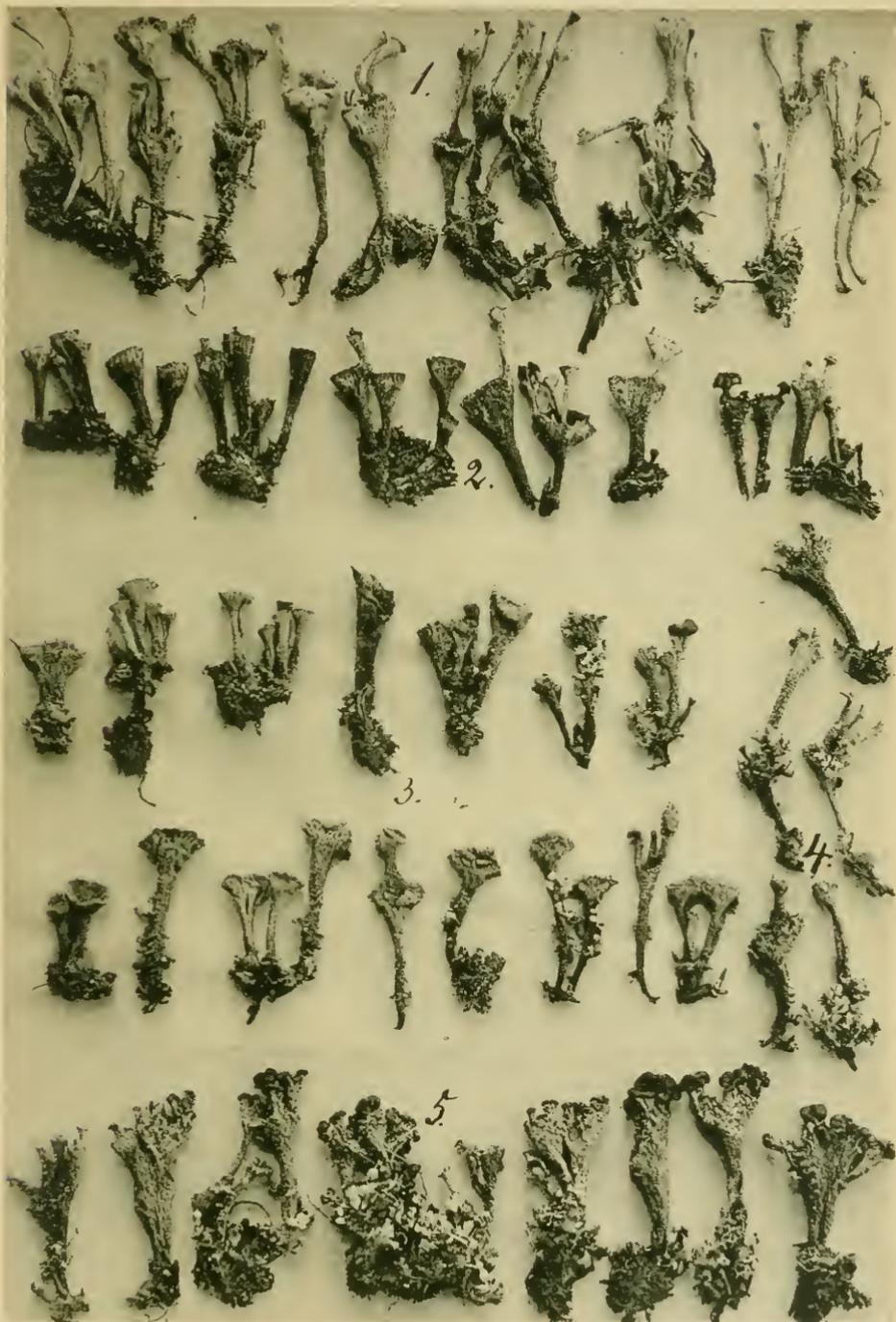
- Fig. 1. *Cenomyce fimbriata* (L.) Fr. var. *prolifera* Retz., unter einem Heidestrauch am Dortmund-Ems-Kanal bei Münster i. W.
- „ 2. *Cenomyce chlorophaea* Flörke, aus einem Tannenkamp bei Rostrup unweit Zwischenahn in Oldenburg von SANDSTEDTE gesammelt.
- „ 3. *Cenomyce pleurota* (Flörke) vom Kehnmoor im Oldenburgischen, durch SANDSTEDTE gesammelt.
- „ 4. Dieselbe Art in einer unter Heide gewachsenen Schattenform, bei Kyllburg in der Eifel von mir aufgenommen.
- „ 5. *Cenomyce coccifera* (L.) var. *stemmatina* Ach. von Porphyrböcken bei Paneveggio in Südtirol aus 1500 m Höhe.

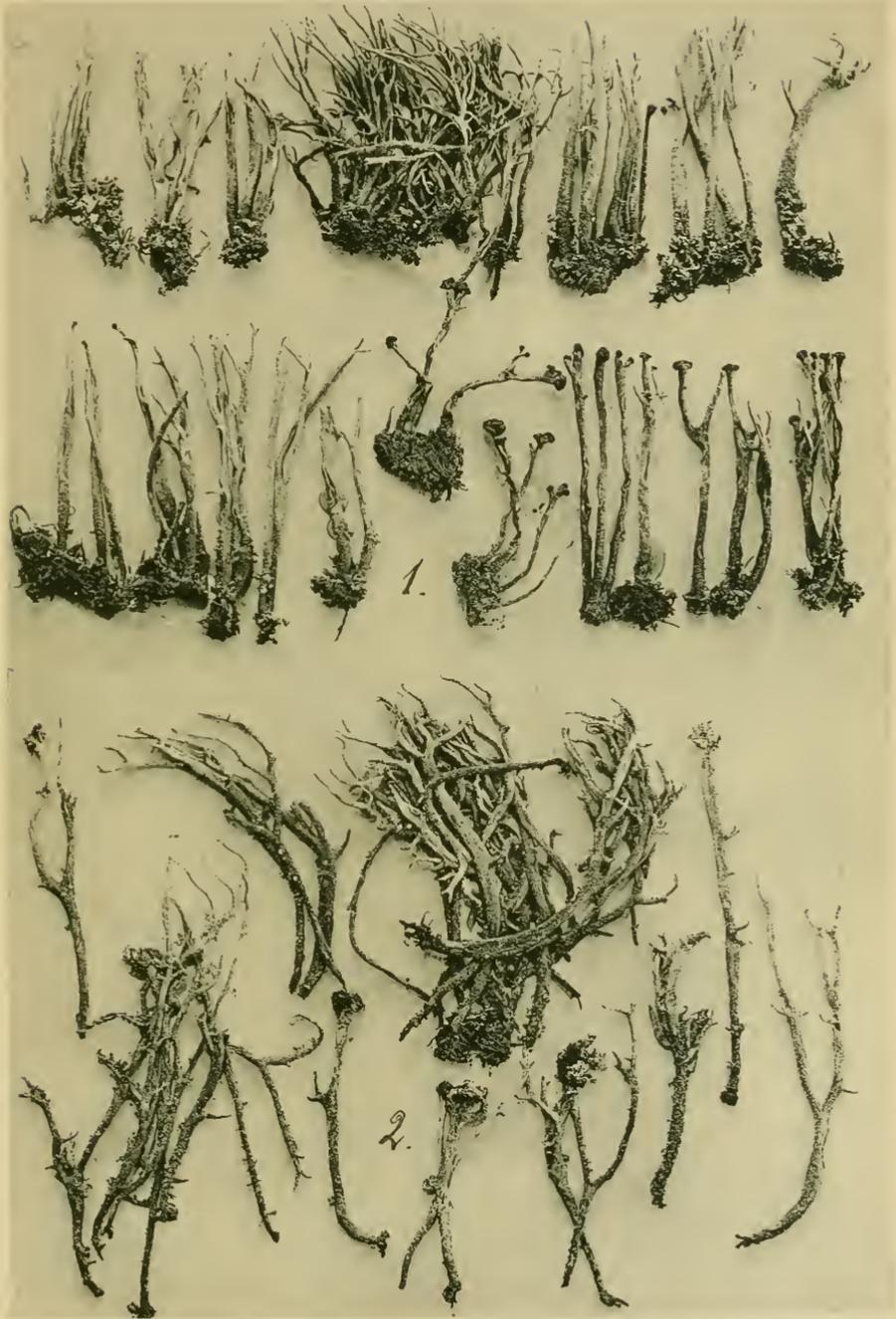
## Tafel IV.

- Fig. 1. *Cenomyce macilenta* Hoffm. var. *styracella* (Ach.) vom Kehnmoor in Oldenburg, von SANDSTEDTE gesammelt.
- „ 2. *Cenomyce Flörkeana* (Fr.) var. *intermedia* Hepp aus einem Fichtenwalde bei Daun von mir gesammelt, von SANDSTEDTE bestimmt.









# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: [26](#)

Autor(en)/Author(s): Zopf Wilhelm Friedrich

Artikel/Article: [Beiträge zu einer chemischen Monographie der Cladoniaceen. 51-113](#)