Zur Kenntniss der Usninsäure;

von *Oskar Widman*.

(Eingelaufen am 26. November 1899.)

1. Ueber die Dextro-, Laevo- und inactive Usninsäure.

In den Flechten kommen, wie bekannt, ausser gewöhnlichen, für das Pflanzenleben nothwendigen, organischen Verbindungen eine Menge specielle „Flechtenstoffe“ vor. Nach den in den letzten Jahren von O. Hesse¹⁾ und Zopf²⁾ ausgeführten umfassenden Untersuchungen kann gegenwärtig die Zahl benannter Flechtenstoffe, zahlreiche unkrystallisirte Flechtenfarbstoffe ungerechnet, auf etwa 90 geschätzt werden. Von diesen sind bis jetzt nur drei oder vier so genau studirt worden, dass ihre Constitution als aufgeklärt betrachtet werden kann, nämlich die *Chrysophansäure* und das *Emodin*, welche man jedoch auch in anderen Pflanzen angetroffen hat, aus welchen sie sogar am leichtesten dargestellt werden können, das *Erythrin* und vor anderen die *Vulpinsäure*, deren sonderbare Constitution durch die vortreffliche analytische Untersuchung von Spiegel³⁾ und die glänzende Synthese von Volhard⁴⁾ völlig festgestellt worden ist. Für weitere Forschung liegt deshalb hier ein grosses Feld offen, aus welchem gewiss auch in theoretischer Hinsicht reiche Früchte zu ernten sind. Leider ist jedoch das Feld ziemlich schwer zugänglich auf Grund des quantitativ geringen Vorkommens dieser Stoffe in jeder einzelnen Flechte, wenn sie auch in dem Flechtenreich weit verbreitet sind.

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. N. F. **57**, 232—318, 409—447, 465—561.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **284**, 107—132; **288**, 38—73; **295**, 222 bis 300; **297**, 271—312; **300**, 322—357; **306**, 282—321.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. **219**, 1—56.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **282**, 1—21.

Ausser etwa dem Atranorin giebt es keinen hierher gehörigen Stoff, der eine ausgedehntere Verbreitung innerhalb der Flechtengruppe hat, als die Usninsäure. Diese Säure scheint darum für den Lebensprocess der Flechten eine besonders wichtige Rolle zu spielen.

Die Usninsäure ist seit 1843 bekannt gewesen. In diesem und dem folgenden Jahre wurde sie gleichzeitig von Rochleder und Heldt⁵⁾ in Liebig's Laboratorium zu Giessen und von Knop⁶⁾ in Wöhler's Laboratorium zu Göttingen näher untersucht. Seitdem ist die Säure Gegenstand der Bearbeitung für mehr als zehn verschiedene Forscher gewesen. Bestimmte Anhaltspunkte für die Beurtheilung ihrer Constitution hat man aber bisher noch nicht gewonnen. Zum Zwecke, solche aufzufinden, sind die folgenden Untersuchungen vorgenommen. Die nächste Anregung dazu schulde ich meinem geschätzten, jetzt leider hingeschiedenen Freunde, Professor L. F. Nilson, welcher mir in zuvorkommendster Weise mehrere wichtige Flechtenproben verschafft und überdem in seinem vortrefflich eingerichteten Laboratorium bei dem Experimentalfelde der Akademie der Landwirthschaft in der Nähe Stockholms nicht weniger als 20 kg *Usnea barbata* für mich extrahirt hat. Ohne diese Beihülfe wäre es mir bei dem mangelhaften Zustande des Laboratoriums Upsala unmöglich gewesen, die Untersuchung auszuführen.

Bekanntlich stammt der Name Usninsäure von *Usnea* (*barbata*) her. Ausser in dieser Flechte wurde die Säure schon von den Entdeckern in mehreren anderen, von Knop in zehn und seitdem von anderen Forschern in etwa dreissig weiteren Flechten aufgefunden. Hesse hat in seiner letzten Abhandlung ein Verzeichniss über im Ganzen 33 Flechten gegeben, in welchen die Usninsäure vorkommt. Diesem kann ich meinerseits *Cetraria nivalis* (L.) Ach. und *C. cucullata* (Bell.) Ach.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. **48**, 11 (1843).

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. **49**, 103 (1844).

hinzufügen. Einige andere Flechten werden in der Literatur als Usninsäure enthaltend aufgeführt, die aus mir zum Theil unbekannten Gründen in das Hesse'sche Verzeichniss nicht aufgenommen sind, nämlich:

Biatora lucida Fries⁷⁾, *Cladonia uncinata* Fries⁸⁾, *Dime-laena orcina* Ach.⁹⁾, *Evernia prunastri* (L.) var. *thamnodes* (Flotow)¹⁰⁾, *E. divaricata* (L.) Ach.¹¹⁾ ¹²⁾, *Haematomma coccinium* (Dicks.)¹¹⁾, *Lecanora varia* Ehrh.⁹⁾ und *Rhizocarpon geographicum* (L.)¹²⁾. Dieser hat übrigens Zopf in seiner letzten Abhandlung (ausser *Cetraria cucullata*) *Alectoria ochroleuca* (Ehrh.) und *Platysma diffusum* Nyl. zugefügt.

Ogleich die Usninsäure somit in der Flechtenwelt weit verbreitet ist, so ist doch das Beschaffen des nöthigen Arbeitsmaterials mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden. Entweder ist nämlich der Procentgehalt sehr niedrig oder ist die Flechte selbst, wie z. B. *Lecanora* (*Zeora*) *sordida*, welche nach Paternò sogar 10 pC. enthalten soll¹³⁾, sehr schwierig in grösseren Mengen zu bekommen. Die Flechten, welche ich bisher als Material benutzt oder sonst auf Usninsäuregehalt geprüft habe, sind folgende (nach Procentgehalt geordnet): *Usnea barbata* var. *hirta* (L.) Fries (4,9 pC. reine Säure), *Cetraria nivalis* (L.) Ach. (2,75 pC.), *Usnea barbata* γ -*plicata* (L.) Fries (2 pC.), *Cladonia rangiferina* (L.) *alpestris* (1,1 pC.), *Cl. rangiferina silvatica* (Hoffm.) (beinahe 0,5 pC.) und *Cetraria cucullata* (Bell.) Ach. (0,5 pC.).

⁷⁾ Knop, loc. cit. **49**, 122. Das Vorkommen ist von Zopf bestritten (Ann. Chem. Pharm. **295**, 237).

⁸⁾ Knop, loc. cit. **49**, 122.

⁹⁾ Zopf, loc. cit. **295**, 257.

¹⁰⁾ Zopf, loc. cit. **297**, 271.

¹¹⁾ Zopf, loc. cit. **288**, 38.

¹²⁾ Von Hesse bestritten.

¹³⁾ Ob die von Paternò untersuchte Flechte in der That *Lecanora sordida* war, ist doch fraglich, da Zopf (loc. cit. **295**, 266) auch nicht eine Spur Usninsäure in *Lecanora sordida*, in der Umgebung von Halle gesammelt, finden konnte.

Was die *Extractionsmethode* betrifft, so haben frühere Forscher gewöhnlich Kalkmilch oder Sodalauge als Lösungsmittel angewendet. Da indessen die alkalischen Lösungen an der Luft schnell dunkel werden, auch sich nur äusserst schwer filtriren lassen, verliess ich bald diese Methode und habe seitdem immer die bei etwa 80° getrocknete und dann pulverisirte Flechte mit Aether extrahirt. Die Extraction wurde in zwei grösseren Soxhlet'schen Apparaten ausgeführt, die zusammen etwa 250 g Flechte fassten. Jede Extraction nahm drei bis vier Stunden in Anspruch. Centnerweise derart das Material zu verarbeiten, erwies sich jedoch auf die Länge als allzu zeitraubend, weshalb es, wie erwähnt, Professor Nilson später gütigst übernahm, das Extrahiren im Grossen auszuführen. Hierbei wurde Benzol als Lösungsmittel benutzt, das sich in Metallgefässen dazu sogar besser als Aether eignet.

Der nachfolgende *Reinigungsprocess* war verhältnissmässig leicht. Nach dem Abfiltriren der grösstentheils schon abgetrennten Usninsäure wurde das Lösungsmittel abdestillirt und der schwarze Rückstand mit Alkohol gewaschen, der den grössten Theil des schwarzen Harzes auflöst. Die Säure wurde dann mit Benzol gekocht, wobei kleine Mengen von anderen Flechtensubstanzen, gewöhnlich ein Paar Procent vom Gewicht des Extracts, ungelöst blieben. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzol erwies sich dann die Säure frei von Verunreinigungen. Die von Hesse in den letzten Jahren benutzte Methode, gewisse Flechtensäuren durch Schütteln der ätherischen Lösung mit einer Kaliumbicarbonatlösung zu entfernen, habe ich nicht nöthig gefunden für meinen Zweck, da es mir nur galt, eine reine Usninsäure zu bekommen.

Trotz zahlreicher Untersuchungen hat man bisher den *Schmelzpunkt* der Usninsäure nicht mit Sicherheit feststellen können. Nach Knop¹⁴⁾ schmilzt die Säure bei 200°. Hesse¹⁵⁾,

¹⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **49**, 103 (1844).

¹⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. **41**, 344 (1861).

der seine Untersuchungen über die Usninsäure schon im Jahre 1861 begann, erhielt damals ein Präparat aus *Ramalina Calicaris*, das bei 203° schmolz und ein anderes aus *Cladonia rangiferina*, dessen Schmelzpunkt bei 175° lag und nannte deshalb jenes α -, dieses β -Usninsäure. 1866 fand er¹⁶⁾ den Schmelzpunkt einer Usninsäure aus Flechten auf Chinarinde bei $195,4^{\circ}$ (corr.) liegen, während das Präparat aus einheimischer *Usnea barbata* bei $201,8^{\circ}$ (corr.) schmolz. Schliesslich giebt er 1894¹⁷⁾ an, dass der wahre Schmelzpunkt der Usninsäure bei 195 — 196° liege und nimmt ausdrücklich seine früheren Angaben über den Schmelzpunkt der „ α -Säure“ (203° und $201,8^{\circ}$) zurück. Weiter fand Stenhouse¹⁸⁾ den Schmelzpunkt 203° bei der „ α “, 175° bei der „ β -Säure“, nach Salkowski¹⁹⁾ soll die Säure bei 193 — 195° , nach Paternò²⁰⁾ in der Regel zwischen 195° und 197° , oft noch niedriger und nur bisweilen „gegen 200° “ und nach Spica²¹⁾ bei 195° bis 197° schmelzen. Endlich hat Zopf, der in einer Reihe neuer Flechten Usninsäure entdeckt hat, verschiedene, zwischen 195° und 201° variirende Schmelzpunkte angegeben.

Unter solchen Verhältnissen könnte man aus guten Gründen in Frage stellen, ob das, was man bisher „Usninsäure“ benannt hat, in der That als ein homogener Körper zu betrachten sei, oder vielleicht nur als eine Mischung von verschiedenen Säuren: „einer α -, einer β -Usninsäure, einer Carbousninsäure“ und vielleicht noch mehreren.

Meine erste Aufgabe war deshalb, diese Frage aufzuklären und mir ein Ausgangsmaterial zu verschaffen, welches ganz sicher aus einer einzigen Verbindung bestand.

¹⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. **137**, 241.

¹⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. **284**, 160. Derselbe Schmelzpunkt ist auch in allen folgenden Abhandlungen von Hesse angegeben.

¹⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. **155**, 50 (1870).

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1459 (1875).

²⁰⁾ Jahresb. 1875, 612; Atti della R. Acc. dei Lincei [2] **3** (1876).

²¹⁾ Gazz. chim. **12**, 432 (1882).

Schon meine ersten Versuche zeigten deutlich genug, dass man es hier mit zwei verschiedenen Säuren zu thun hat. Die ersten Proben, die in meine Hände kamen, waren von Professor Nilson aus *Cladonia rangiferina* und *Cetraria nivalis*, beide im Juli (1891) auf dem Berge Städjan (in Darlekarlien, 900 m über dem Meere) gesammelt, mit Aether extrahirt. Die *Cladonia*-Säure schmolz nach wiederholten Krystallisationen aus Benzol und weiterer Reinigung durch Ueberführen in das Natriumsalz constant bei 191° , die *Cetraria*-Säure nach ähnlicher Behandlung aber bei 203° . Noch schärfer trat der Unterschied hervor, als ich Derivate von den beiden Säuren darstellte. Abgesehen von den Salzen sind bisher von der Usninsäure nur zwei directe Derivate bekannt, eine Anilinverbindung von Paternò²²⁾, die bei 170 — 171° schmelzen soll, und ein Phenylhydrazinderivat von Hesse²³⁾, das aus einem Molekül Säure und zwei Molekülen Phenylhydrazin entstanden sein soll. Ich selbst fand, dass die beiden Säuren Monoketoncharakter besitzen und normal zusammengesetzte Monoxime und Semicarbazide geben. Die *Cladonia*-Säure gab ein sehr schwerlösliches Oxim, das bei 243° bis 244° schmilzt, eine sehr schwer lösliche, bei 232° schmelzende Anilinverbindung und ein Semicarbazid vom Schmelzpunkt 211° . Aus der *Cetraria*-Säure erhielt ich aber (in alkalischer Lösung) ein äusserst leicht lösliches, zwischen 100° und 145° schmelzendes Oxim, eine leicht lösliche, bei etwa 138° schmelzende Anilinverbindung und ein Semicarbazid, das bei 219° schmilzt. Obgleich die Säuren äusserlich einander ganz gleich waren, unterschieden sie sich somit scharf von einander nicht nur in ihren Schmelzpunkten, sondern noch mehr durch die Eigenschaften der Derivate. Von Identität zwischen den beiden konnte nicht länger die Rede sein.

Da mir indessen aus den beiden erwähnten Extracten nur ungefähr je 10 g gereinigte Säure zur Verfügung stand und

²²⁾ Gazz. chim. **12**, 247.

²³⁾ Ann. Chem. Pharm. **284**, 157.

vom Städjan kein Material mehr erhalten werden konnte, so blieb nur übrig, die Säure in anderen Flechten aufzusuchen. Eine Probe *Usnea barbata* var. *hirta*, die im Monat November auf Pfahlzäunen in der Nähe von Upsala eingesammelt worden war, wurde extrahirt und ergab nahezu fünf Procent einer Säure, die schon nach einigen Krystallisationen aus Benzol rein war und constant bei 203° schmolz. Sie gab auch Oxim, Anilinverbindung und Semicarbazid, welche mit denen der Cetraria-Säure vollkommen übereinstimmten. Sie dürfte deshalb mit der Usninsäure aus *Cetraria nivalis* ganz identisch sein.

Um die bei 191° schmelzende *Cladonia*-Säure wiederzufinden, wurden (im October 1896) 10 kg *Cladonia rangiferina* bei dem „Experimentalfeld“ in der Nähe von Stockholm gesammelt. Bei der Extraction mit Aether erhielt ich daraus ein schwarzes, unreines Extract, kaum ein Procent von dem Gewichte der Trockensubstanz betragend. Die daraus erhaltene Säure schmolz schon nach der ersten Krystallisation bei $193\text{--}194^{\circ}$ und nach wiederholtem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt bis auf 203° . Es war jedoch ein grosser Theil in den Mutterlaugen verblieben, so dass nur etwa 35 g (0,35 pC.) reine, bei 203° schmelzende Säure erhalten wurde. Auch in ihren Derivaten zeigte diese Säure völlige Uebereinstimmung mit der eben erwähnten, bei 203° schmelzenden Säure. Ob die bei 191° schmelzende *Cladonia*-Säure in den Mutterlaugen vorhanden war, musste ich bis auf Weiteres unentschieden lassen. Sie daraus in reinem Zustande herauszubringen, war in jedem Falle sehr schwierig und sie in grösseren Quantitäten daraus darzustellen, praktisch unausführbar.

Da indessen der Unterschied zwischen der *Cladonia rangiferina* vom Städjan und der von Stockholm möglicherweise darauf beruhen konnte, dass jene nicht nur nördlicher, sondern auch auf einer viel grösseren Höhe über dem Meere gewachsen war, so sammelte ich bei einem Besuche in Jemtland am Ende Juni 1897 auf „Renfjället“ (1260 m) eine grössere Menge *Cladonia rangiferina* ein. Bei der Extraction mit Aether gab

diese ein viel reineres und reicheres Extract, das schon nach einer Krystallisation bei 202° und nach einer zweiten constant bei 203° schmolz. Irgend ein Anzeichen von der Gegenwart einer niedriger schmelzenden Säure konnte ich hier nicht wahrnehmen.

Cladonia rangiferina aus verschiedenen Vegetationsorten enthält demnach verschiedene Usninsäuren.

Die Verhältnisse schienen somit immer complicirter zu werden, besonders in Betracht der mit meinen Beobachtungen schlecht stimmenden Schmelzpunktsangaben früherer Forscher. Glücklicherweise machte ich dann eine Entdeckung, die mit einem Schlage die Frage klarlegte.

Auffallenderweise ist die Usninsäure bisher auf optische Activität nicht geprüft worden. Beim Experimentiren mit Chloroformlösungen fand ich, dass alle Präparate activ waren. Die vom Städjan stammende *Cladonia*-Säure (191°) war ziemlich schwach linksdrehend: $[\alpha]_D^{120} = -23,35^{\circ}$, die *Cladonia*-Säure aus der Stockholmer Gegend stark rechtsdrehend: $[\alpha]_D^{11,50} = +49,55^{\circ}$, ebenso die *Usnea*-Säure: $[\alpha]_D^{110} = +49,30$, während die *Cetraria*-Säure Linksdrehung zeigte: $[\alpha]_D^{11,50} = -49,58^{\circ}$ und ebenso die *Cladonia*-Säure aus Renfjället: $[\alpha]_D^{140} = -48,55^{\circ}$. Es liegen somit hier zwei verschiedene, bei 203° schmelzende Usninsäuren vor, optische Antipoden, die eine linksdrehend, die andere rechtsdrehend. Wie wir gesehen haben, geben sie auch ganz ähnliche Derivate, Oxime, Anilinverbindungen und Semicarbazide. Diese Derivate sind übrigens auch optisch activ und paarweise Antipoden.

Als ich nun gleiche Theile rechts- und linksdrehender Säuren zusammenmischte, erhielt ich eine *inactive Säure*, die nach einer Krystallisation aus Benzol bei 192° schmolz. Diese ergab ein sehr schwer lösliches Oxim, das bei 243° bis 244° schmilzt, eine schwer lösliche, bei 232° schmelzende Anilinverbindung und ein bei 211° schmelzendes Semicarbazid, d. h. Derivate, die mit den vorher aus der *Cladonia*-Säure erhaltenen übereinstimmen. Die aus *Cladonia rangiferina* vom

Städjan erhaltene, bei 191° schmelzende Säure ist also hauptsächlich inactive Usninsäure, doch vermischt mit etwas linksdrehender.

Es giebt somit nicht weniger als drei verschiedene Usninsäuren:

eine *Dextrousninsäure*, bei 203° schmelzend,

eine *Laevousninsäure*, ebenso bei 203° schmelzend, und

eine *inactive Usninsäure*, bei 191 — 192° schmelzend.

Die Widersprüche in den früheren Angaben über den Schmelzpunkt der Usninsäure erklären sich also, soweit es sich um durch Umkrystallisiren sorgfältig gereinigte Säure handelt, dadurch, dass die verschiedenen Forscher Gemische von diesen Säuren unter Händen gehabt haben — ganz wie es mit meiner Cladonia-Säure vom Schmelzp. 191° der Fall war.

Bei eingehender Untersuchung der Mutterlaugen der Dextrousninsäure aus der Stockholmer Cladonia zeigte es sich denn auch, dass die daraus erhaltenen Fractionen, die mehr oder weniger schwach rechtsdrehend waren und im Schmelzpunkt zwischen 190° und 200° variirten, alle in grösseren oder kleineren Ausbeuten die oben erwähnten schwer löslichen, inactiven Oxime und Anilide gaben. Durch wiederholtes, systematisches Umkrystallisiren aus Benzol gelang es mir auch, eine kleine Menge ganz inactiver Säure aus dem Säuregemisch zu isoliren.

Es erhebt sich nun die Frage, ob es die Extractions- und Reinigungsprocesse sind, welche eine theilweise Inactivirung bewirken, oder ob vielleicht dieselbe Flechte — Cladonia rangiferina — gleichzeitig rechts- und linksdrehende Usninsäure erzeugen kann. Dass die Extractionsmethode dabei keinen Einfluss hat ausüben können, scheint daraus hervorzugehen, dass alle diese Flechten mit Aether in derselben Weise, in demselben Apparate und während gleicher Zeit extrahirt worden sind. Hätte eine Inactivirung in einem Falle stattgefunden, so sollte sie in gleichem Grade auch in den übrigen eingetreten sein. Nun ist jedoch die inactive Säure nur aus den Cladonia-

proben vom Städjan und der Stockholmer Gegend, aber nicht aus den übrigen erhalten worden. Aehnliche Gründe sprechen auch dafür, dass das wiederholte Krystallisiren die optischen Eigenschaften nicht beeinflusst. Ganz besonders beweisend aber scheint mir folgende Beobachtung: Bei der Isolirung der inactiven Säure aus den oben erwähnten Mutterlaugen hatte ich eine Fraction erhalten, deren specifisches Drehungsvermögen $+9,32^{\circ}$ war. Diese ergab nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol etwa $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes inactive Säure, indem das übrige in den Mutterlaugen blieb. Hätte die Erwärmung mit Benzol Inactivirung bewirkt, so würde offenbar der Mutterlaugeninhalt nicht stärker als $+9,32^{\circ}$ drehen können. Der Versuch erwies ein specifisches Drehungsvermögen von $+39,65^{\circ}$. Hieraus erhellt, dass die inactive Säure beim Umkrystallisiren aus Benzol²⁴⁾ nicht *gebildet*, sondern nur *isolirt* wird.

Es liegt nun nahe, aus diesen Beobachtungen den Schluss zu ziehen, dass eine und dieselbe Flechte gleichzeitig die rechts- und die linksdrehende Form desselben Körpers erzeugen könne. Aus unten angegebenen Gründen wäre jedoch ein so weitgehender Schluss gegenwärtig voreilig.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, habe ich *Cladonia rangiferina* von drei verschiedenen Fundorten untersucht und dabei sehr differirende Ergebnisse erhalten. Die in der Nähe Stockholms im October gesammelte Flechte enthielt die Dextrosäure, vermischt mit der inactiven, die auf Städjan in Dalekarlien im Juli gesammelte enthielt die Laevosäure, vermischt mit der inactiven, und die auf Renfjället in Jemtland am Ende Juni gesammelte enthielt ausschliesslich Laevosäure. Ich habe mich bemüht zu ermitteln, wovon dieser Unterschied abhängen könne.

²⁴⁾ Wenn dieses von Benzol und Aether gilt, so gilt es aber nicht von allen Lösungsmitteln. Das Kochen in einer Eisessiglösung wirkt in der That inactivirend. Als ich eine bei 203° schmelzende Säure in Eisessiglösung sechs Stunden kochte, erhielt ich z. B. ausser Zersetzungsproducten (Decarbousninsäure) nur die inactive Usninsäure.

Es lag am nächsten die Ursache in verschiedenen *Vegetationsorten*, Breitengrad, Höhe über Meer, verschiedene *Jahreszeiten* des Sammelns, oder in der Verschiedenheit der *Varietäten* zu suchen.

Die Verhältnisse hinsichtlich der *Cladonia rangiferina* schienen eine Verschiebung der Drehung nach links mit steigender Breite und Höhe über Meer anzudeuten, und darauf wies auch hin, dass *Usnea barbata* aus Uppland nur die Dextro-, und *Cetraria nivalis* von Städjan nur die Laevosäure enthielt. Dieses veranlasste mich, einerseits *Cetraria nivalis* aus südlicheren Gegenden und andererseits *Usnea barbata* aus z. B. Norrland zu beschaffen. Jene gelang es mir selbst auf „Galgbäckarne“ in der Nähe von Upsala anzutreffen. Sie enthielt ganz wie die Städjansflechte nur linksdrehende Säure. Von *Usnea barbata* erhielt ich durch Herrn Professor A. N. Lundström eine Probe, die bei Anundosjö in Ångermanland gewachsen war. Auch in diesem Falle konnte ich eine völlige Uebereinstimmung zwischen der Flechte aus Uppland und der auf einem nördlicheren Orte gewachsenen constatiren, indem beide nur die Dextrosäure ergaben. Wenn somit verschiedener Vegetationsort, betreffend Breitengrad und Höhe über dem Meer, sich in diesen beiden Fällen als bedeutungslos erwiesen hatte, so ging dasselbe Ergebniss noch deutlicher hervor, als es mir gelang, eine *Cladonia rangiferina* in Börje in der Nähe von Upsala anzutreffen, welche ganz wie die aus Renfjället stammende nur Laevosäure enthielt.

Auch die *Jahreszeit* scheint keinen Einfluss in der fraglichen Hinsicht auszuüben. Ich habe *Usnea barbata* im December, April und November und *Cetraria nivalis* im Juli und November gesammelt, ohne eine Verschiedenheit wahrnehmen zu können, und andererseits hat es sich erwiesen, dass in dem Falle, wo ein Unterschied wirklich beobachtet war, und zwar bei der *Cladonia*, die Proben ungefähr gleichzeitig auf Städjan Mitte Juli, auf Renfjället am Ende Juni und bei dem Experimentalfeld Anfangs August genommen worden waren. Dazu

kommt, dass, wenn zwei Proben wirklich mit einander gestimmt haben, die eine im Juni (aus Renfjället), die andere im November (aus Börje) gesammelt worden war.

Da somit alles darauf hinwies, dass verschiedene *Varietäten* derselben Art verschiedene Formen der Usninsäure erzeugen können, hatte mein verehrter Freund Professor Th. M. Fries die Güte, die Flechten zu bestimmen, von denen ich ganze Exemplare noch übrig hatte oder verschaffen konnte. Es hat sich dabei erwiesen, dass die bei dem Experimentalfeld gesammelte Flechte (d- und i-Usninsäure) *Cladonia rangiferina* var. *silvatica* ist, während die aus Renfjället und aus Börje stammende (l-Säure) beide einer anderen Form: *Cladonia rangiferina* var. *alpestris* angehören. Zu welcher Varietät die Cladoniaprobe vom Städjan (i- und l-Usninsäure) zu rechnen ist, habe ich dagegen nicht entscheiden können, weil kein einziges unzerriebenes Exemplar mehr übrig war, als es dazu kam, Varietätsbestimmungen zu machen. War hier ein Einfluss der Varietät auf die Modification der Usninsäure unverkennbar, so konnte andererseits ein solcher bei den übrigen von mir untersuchten Flechten nicht vermerkt werden. Von der *Usnea barbata* habe ich auch zwei Varietäten untersucht, nämlich *hirta* aus Uppland und γ -*plicata* aus Uppland, Södermanland und Angermanland. Beide geben nur Dextrousninsäure und sind in dieser Hinsicht gleich, ein Unterschied liegt jedoch auch hier vor und zwar betreffs der Quantität von Usninsäure, indem die Varietät *hirta* nahezu 5 pC. Säure, γ -*plicata* aber nur etwa 2 pC. enthält. Die Proben von *Cetraria nivalis* aus den beiden Fundorten (Städjan und Uppland) gehörten derselben Varietät an und zeigten auch keine Verschiedenheit in der Zusammensetzung.

Soweit die jetzt mitgetheilten Beobachtungen für die Beurtheilung hinreichen, *übt also weder Vegetationsort bezw. Breitengrad oder Höhe über Meer, noch die Jahreszeit einen merklichen Einfluss auf die Art der in den Flechten befindlichen Usninsäure aus. Dagegen können sowohl die Qualität*

*hinsichtlich optischer Activität, als auch die Quantität der Usninsäure nicht nur für verschiedene Arten, sondern auch für verschiedene Varietäten derselben Art ganz verschieden sein*²⁵⁾.

Andeutungen in derselben Richtung kann man auch in den Beobachtungen früherer Forscher verspüren. Besonders ist Hesse zu verschiedenen Resultaten bei der Untersuchung verschiedener Varietäten von *Usnea barbata* gelangt. Möglicherweise können auch die streitigen Angaben von Paternò und Zopf betreffend *Lecanora sordida*²⁶⁾ davon abhängen, dass diese Forscher verschiedene Varietäten untersucht haben.

Was nun die beiden Proben von *Cladonia rangiferina*, aus welchen ich inactive Usninsäure erhalten habe, anlangt, so dürfte es möglich sein, dass sie beide Gemische der Varietäten *silvatica* und *alpestris* waren. Das Pflücken und die Extraction geschahen, ehe noch die Aufmerksamkeit auf die Sonderung verschiedener Varietäten gelenkt worden war, und Prof. Nilson, bei welchem diese Operationen ausgeführt wurden, theilte mir mit, dass die beiden Varietäten bei dem Experimentalfeld nebeneinander wachsen und deshalb beide in dem dort gehaltenen Material enthalten sein können. Die Flechte vom Städjan könnte somit ein Gemisch von den Varietäten *alpestris* und *silvatica* mit einem Ueberschuss an jener, die Flechte von dem Experimentalfeld hauptsächlich *silvatica* mit etwas *alpestris* enthalten haben.

Nach dieser Einleitung gehe ich nun zu einer näheren Beschreibung der drei Usninsäuren und ihrer Derivate über. Die theoretische Behandlung der Resultate ist in dem letzten Abschnitt enthalten.

²⁵⁾ Da in der That das Produciren von Substanzen verschiedener, optischer Activität einen verschiedenen, physiologischen Lebensprocess anzeigt, so ist es ohne Zweifel richtiger, die fraglichen „Varietäten“ als besondere Arten aufzufassen, wie es auch in der letzten Zeit mehrere Botaniker gethan haben.

²⁶⁾ Siehe Seite 232, Fussn. 13.

Dextrousninsäure, $C_{18}H_{16}O_7$.

Wie schon oben erwähnt, habe ich diese Säure in *Usnea barbata* var. *hirta* (L.) Fries (aus Uppland), *Usnea barbata* var. γ -*plicata* (L.) Fries (aus Uppland, Södermanland und Ängermanland) und *Cladonia rangiferina* (L.) *silvatica* Hoffm. (von dem Experimentalfeld bei Stockholm) gefunden. In den *Usnea*-varietäten kommt sie allein vor, in der *Cladonia* wurde sie mit der inactiven Säure gemischt angetroffen.

In reinem Zustande schmilzt sie bei 203° .

Optische Bestimmungen:

1) Säure aus *Usnea barbata hirta*: Eine chloroformische Lösung von 1,69 pC. Gehalt und einem specifischen Gewicht von 1,4925 drehte bei $12,5^{\circ}$ im 20 cm-Rohre $24,8^{\circ}$ nach rechts²⁷⁾:

$$[\alpha]_D^{12,5^{\circ}} = +49,2^{\circ}.$$

2) Säure aus *Usnea barbata* γ -*plicata*: Eine Lösung von 1,83 pC. Gehalt, spec. Gew. 1,495, drehte bei 11° $27,13^{\circ}$ nach rechts:

$$[\alpha]_D^{11^{\circ}} = +49,3^{\circ}.$$

3) Säure aus *Cladonia rangiferina silvatica*: Eine Lösung von 2,07 pC. Gehalt, spec. Gew. 1,49, drehte bei $11,5^{\circ}$ $30,57^{\circ}$ nach rechts:

$$[\alpha]_D^{11,5^{\circ}} = +49,55^{\circ}.$$

0,1933 g gaben 0,4487 CO_2 und 0,0840 H_2O .

0,1943 g „ 0,4494 CO_2 „ 0,0858 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{18}H_{16}O_7$		
C	62,79	63,30	63,08
H	4,65	4,82	4,91

Laevousninsäure.

Diese Säure habe ich aus *Cetraria nivalis* (L.) Ach. (vom Städjan und von Uppland), *Cetraria cucullata* Bell. (von Upp-

²⁷⁾ Die Bestimmungen wurden mit einem Laurent'schen Halbschattenpolarimeter ausgeführt.

land) und *Cladonia rangiferina* (L.) *alpestris* Hoffm. (von Renfjället, Jemtland und Uppland) erhalten.

Schmelzp. 203°.

Optische Bestimmungen:

1) Säure aus *Cetraria nivalis*: Eine chloroformische Lösung von 1,89 pC., spec. Gew. 1,4925, drehte bei 11,5° im 20 cm-Rohre 27,97° nach links:

$$[\alpha]_D^{11.50} = -49,58^\circ.$$

2) Säure aus *Cladonia rangiferina alpestris*: Eine Lösung von 2,028 pC., spec. Gew. 1,488, drehte bei 14° 29,61° nach links:

$$[\alpha]_D^{140} = -48,55^\circ.$$

0,2013 g gaben 0,4664 CO₂ und 0,0921 H₂O.

0,1896 g „ 0,4385 CO₂ „ 0,0821 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₈ H ₁₆ O ₇		
C	62,79	63,19	63,08
H	4,65	5,08	4,81

Inactive Usninsäure.

Wenn man eine Mischung von gleichen Theilen d- und l-Usninsäure aus einem Lösungsmittel krystallisirt, so erhält man die inactive Säure. Wie oben erwähnt, habe ich sie auch aus den Aetherextracten von *Cladonia rangiferina* durch systematisches Umkrystallisiren aus Benzol in zwei Fällen isoliren und von einerseits der rechten, andererseits der linken Form trennen können^{2*)}. Uebrigens können auch die activen Formen, wenn schon unter theilweiser Zersetzung, durch längeres Kochen in eisessigsaurer Lösung inactivirt werden (Seite 239, Fussn. 24).

Schmelzp. 191—192°.

0,2483 g gaben 0,5774 CO₂ und 0,1093 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	
C	62,79	63,43
H	4,65	4,88

^{2*)} Dadurch wird auch die inactive Säure als *racemisch* und nicht enantiomorph gekennzeichnet.

Alle drei Formen der Usninsäure sind in Wasser unlöslich, in Alkohol oder Ligroin lösen sie sich sogar beim Kochen sehr schwer, in kochendem Aether etwas leichter, in kochendem Benzol, Amylalkohol oder Eisessig und in kaltem Chloroform aber leicht. In kaltem Benzol und Eisessig ist die Säure schwer löslich, sie krystallisirt deshalb aus diesen Lösungsmitteln sehr gut. Bei langsamem Erkalten scheidet sie sich daraus in schönen gelben Nadeln, langen vierseitigen Prismen oder länglich sechsseitigen Tafeln ab.

Zu einer alkoholischen Lösung von Natriumacetat verhält sich die Usninsäure eigenthümlich. Sie löst sich darin beim Erwärmen äusserst leicht, weshalb sich eine solche Lösung mindestens in gewissen Fällen als Extractionsmittel gut eignen dürfte. Beim Erkalten scheidet sich nichts aus, erst nach starker Concentration beim Reiben tritt reichliche Krystallisation ein. Beim Erwärmen wird alles wieder leicht gelöst. Die Krystalle bestehen aus freier Usninsäure und erweisen sich nach dem Entfernen des Natriumacetats in kochendem Alkohol äusserst schwer löslich.

Das *Molekulargewicht* scheint aus den Analysen mehrerer Salze von der Formel $C_{18}H_{15}O_7 \cdot M$ deutlich hervorzugehen; gleichwohl habe ich noch eine directe Bestimmung nach der Gefrierpunktmethode unter Anwendung von Naphtalin als Lösungsmittel ausgeführt.

$$C_{18}H_{15}O_7: \text{Mol.-Gew.} = 344.$$

Lösungsmittel	Substanz	p	c	Mol.-Gew.
g	g			
17,883	0,2288	1,28	0,28°	317
17,444	0,3064	1,76	0,39°	313
17,444	0,4470	2,56	0,578°	307

p = Substanz in 100 Theilen Lösungsmittel.

c = Gefrierpunktserniedrigung.

Uebrigens habe ich auch die Säure *titrirt* und zwar mit Phenolphthalein als Indicator. Die Dextrosäure wurde mit Wasser, ziemlich viel Alkohol und einem geringen Ueberschuss von

$\frac{1}{10}$ n-Natronlauge erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war, wonach die Mischung mit Schnee auf 0° abgekühlt und die Titrirung nach dem Zusatz von $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zum Schluss geführt wurde. Jeder Tropfen Schwefelsäure bewirkte eine Fällung, die sich nur sehr langsam löste. Der Schlusspunkt war jedoch ziemlich scharf. 0,5227 g Säure neutralisirten 16,34 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge; daraus ergiebt sich das Aequivalentgewicht 320 (berechnet 344). Hieraus geht hervor, dass die Usninsäure *einbasisch* ist und somit nur ein Carboxyl enthält.

Von den *Salzen* der Usninsäure sind die mit Kalium, Natrium, Ammonium, Silber, Calcium, Baryum, Kupfer und Blei von Knop, Stenhouse und Hesse beschrieben. Alle analysirten Salze sind monometallisch und nach der Formel $C_{18}H_{15}O_7 \cdot M$ zusammengesetzt. Sie sind in Wasser schwer oder nicht löslich. Die Alkalisalze werden am besten in der Weise erhalten, dass man die Säure in kochender Carbonatlösung löst und das Salz beim Erkalten krystallisiren lässt. Sowohl die Alkalisalze selbst, als ihre *neutralen* Lösungen sind farblos, beim Versetzen mit Alkalilauge werden sie aber gelb. Die übrigen Salze sind durch doppelte Umsetzung dargestellt worden. Selbst habe ich mich besonders mit den Natriumverbindungen beschäftigt, um zu prüfen, ob ein Unterschied zwischen den activen Formen und den inactiven festgestellt werden könne.

Natriumsalze. Leider zeigen diese nach dem Auspressen keinen scharfen Wassergehalt. Die einzige Weise, auf welche es mir gelungen ist, einen fixen Ausgangspunkt für die Wasserbestimmungen zu erzielen, ist, das ausgepresste Salz bei etwa 130° zu trocknen und dann die Probe in gewöhnlicher Zimmerluft über Nacht stehen lassen. Dabei nehmen sowohl das active als das inactive Salz zwei Moleküle Wasser auf. Einen scharfen Unterschied giebt es jedoch, indem das active Salz im Vacuum-exsiccator ziemlich leicht den grössten Theil ihres Wassergehaltes verliert, während das inactive im Vacuum mehrere Tage ohne nennenswerthen Verlust aufbewahrt werden kann.

Die Salze krystallisiren in langen, platten Nadeln oder vierseitigen, länglichen Blättern.

0,3373 g l-Salz gaben 0,0584 Na_2SO_4 und 0,0318 H_2O .

0,3604 g i-Salz „ 0,0628 Na_2SO_4 „ 0,0328 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_7\cdot\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		l-Salz	i-Salz
Na	5,72	5,61	5,64
H_2O	8,95	9,43	9,10

Uebrigens kann ich auch folgende Natriumbestimmungen in wasserfreiem Salz verschiedenen Ursprungs auführen:

0,3787 g bei 135° getrocknetes d-Salz gaben 0,0714 Na_2SO_4 .

0,2202 g l-Salz gaben 0,0409 Na_2SO_4 .

0,2013 g i-Salz „ 0,0371 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_7\cdot\text{Na}$	Gefunden		
Na	6,28	6,12	6,02	6,14

Ausser den monometallischen giebt es offenbar zwei andere Reihen von Salzen. Hesse²⁹⁾ hat ein *farblores, schwerlösliches* Calciumsalz von der Zusammensetzung $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_7)_2\text{Ca}$ analysirt, welches er aus dem entsprechenden Natriumsalz durch Fällung mit Chlorcalcium erhalten hatte. Beim Digeriren der Usninsäure mit kalter Kalkmilch wird ausserdem ein *leichtlösliches* Calciumsalz gebildet und schliesslich haben Stenhouse³⁰⁾ und Sal-kowski³¹⁾ beim Kochen mit überschüssiger Kalkmilch ein *gelbes, unlösliches* Salz bekommen. Diese Verhältnisse scheint man sich am besten so erklären zu können, dass die Usninsäure ein Carboxyl und mindestens einen Lactonring enthält. Die Salze der ersten Reihe sind dann normal, die leichtlöslichen der zweiten und die gelben, unlöslichen der dritten aber durch Hydrolyse einer oder vielleicht zweier Lactonbindungen entstanden. Analysirt sind nur Salze der ersten Reihe, die leichtlöslichen scheinen nicht krystallisiren zu können und

²⁹⁾ Ann. Chem. Pharm. **284**, 162.

³⁰⁾ Ann. Chem. Pharm. **155**, 54.

³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1459.

die gelben, unlöslichen dürften kaum in reinem Zustande zu erhalten sein. Ich selbst habe mehrere Versuche gemacht, die gelben Calcium- und Baryumsalze in analysenreinem Zustande darzustellen und zwar theils durch Fällen einer siedend heissen Mischung von einem Molekül Usninsäure und genau drei Molekülen $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge mit Chlorcalcium, theils durch Erhitzen der Usninsäure mit überschüssiger Barytlösung unter sorgfältigem Ausschliessen von Kohlensäure. Ich habe bisher noch keine zuverlässigen Ergebnisse bekommen, denn die Metallgehalte variirten zwischen zwei und drei Aequivalenten.

Die Usninsäure giebt keine *Ester*. Beim längeren Kochen mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol (bei Gegenwart von Benzol, um die Auflösung zu erleichtern) findet keine andere Einwirkung statt, als eine geringe Verharzung. Hesse hat durch Erhitzen der Kalium-, Blei- und Silbersalze mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung die Säure zu methyliren gesucht. „In allen Fällen wurde mehr oder weniger Jodmetall gebildet, während sich dementsprechend Usninsäure abschied.“ Selbst habe ich mit dem Silbersalz ähnliche Versuche gemacht, ich fand aber, dass dieses schon beim Kochen mit Methylalkohol schnell schwarz wird unter entsprechender Zersetzung von Säure. Zusatz von Methyljodid und fortgesetzte Erwärmung führten nicht zu einem bestimmten Körper.

Uebrigens habe ich auch die in Chloroform gelöste d-Usninsäure mit Diazomethan nach v. Pechmann's Methode zu ätherificiren versucht. Unter Stickstoffentwicklung trat zwar Reaction ein, das Product stellte aber ein gelbrothes, zähes, fadenziehendes, in Aether leicht lösliches Oel dar, das nicht in feste Form zu bringen war. Das Oel war indessen stickstofffrei, in Kalilauge löslich, aber in Sodalösung sogar beim Kochen unlöslich und könnte deshalb einen Ester enthalten. Um es in ein Amid überzuführen, wurde es mit concentrirtem Ammoniak gekocht, wobei jedoch nur harzige Producte entstanden. Vielleicht hätte die inactive Säure besseren Erfolg gegeben, weil die inactiven Derivate im Allgemeinen höhere

Schmelzpunkte besitzen und schwerer löslich sind als die activen.

Wenn die Usninsäure einen Lactonring enthält, so könnte sie möglicher Weise beim Kochen mit Alkalialkoholaten Ester geben³²⁾. Darum habe ich die Säure mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung gekocht. Beim Ansäuern fiel indessen unveränderte Usninsäure heraus.

Die Usninsäure wird äusserst leicht *oxydirt*. Beim Kochen reducirt sie, wenn auch schwach, sowohl ammoniakalische Silberlösung als auch alkalische Kupferlösung. Von Natriumhypochlorit wird sie in alkalischer Lösung braunroth gefärbt, bei nachherigem Zusatze einer Säure entsteht nur eine schwache Trübung. Versetzt man eine alkalische Lösung der Usninsäure nach und nach mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung, so tritt sogleich Oxydation ein, indem die Lösung anfangs roth und dann unter reichlicher Kohlensäureentwicklung gelblich gefärbt wird. Als Endproduct habe ich bisher ausser Kohlensäure und Essigsäure nur Oxalsäure wahrnehmen können. Wird aber nur wenig Kaliumpermanganat unter besonderen Vorsichtsmassregeln angewendet, so kann man als erstes Zwischenproduct eine neue Säure, *Usnonsäure*, isoliren (siehe Abtheilung III).

Die Usninsäure wird von Zinkstaub oder Natriumamalgam nicht in saurer, wohl aber in alkalischer Lösung reducirt. Bislang ist es mir jedoch nicht gelungen, ein Reductionsproduct in analysirbarem Zustande zu bekommen. Ein Reductionsversuch mit Natrium in kochender amylalkoholischer Lösung gab nur eine Schmiere.

Irgend ein freies Hydroxyl enthält die Usninsäure gewiss nicht. Von Essigsäureanhydrid wird sie beim Erwärmen leicht gelöst, aber beim Erkalten krystallisirt sie unverändert wieder aus. Wird die Lösung am Rückflusskühler längere Zeit ge-

³²⁾ Vergl. Spiegel, Ann. Chem. Pharm. **219**, 14; Volhard, loc. cit. **282**, 13 u. a.

kocht, so tritt Zersetzung ein³³⁾. Beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid findet auch keine Einwirkung statt. Ebenso wenig enthält die Säure ein Alkoxyl, da Hesse beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Probe von Zeisel) kein Alkyljodid erhalten konnte.

Von einer Spur Eisenchlorid wird eine alkoholische Lösung braunroth gefärbt.

Bei der Behandlung mit Jod und Kalilauge wurde *Jodoform* gebildet, das aus Alkohol in gelbweissen, safranriechenden, sechsseitigen Blättern krystallisirte. Daraus erhellt, dass die Usninsäure ein direct mit einem Carbonyl oder einem Carbinolrest vereinigt Methyl enthält³⁴⁾.

Usninsäureoxime.

Kocht man in benzol-alkoholischer Lösung ein Gemenge von Usninsäure und *Hydroxylaminchlorhydrat* mehrere Stunden, so tritt keine Einwirkung ein.

Von Hydroxylamin in alkalischer Lösung wird dagegen die Säure leicht angegriffen. Löst man die Usninsäure (d-, l- oder i-) in verdünnter Natronlauge und setzt einen Ueberschuss (zwei bis vier Moleküle) an Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, so giebt die Lösung nach einigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur (beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein) nach dem Ansäuern mit Essigsäure einen gelben Niederschlag. Gewaschen und auf der Thonplatte getrocknet, stellt das Oxim ein gelbweisses, amorphes Pulver dar, das stark zum Niesen und Schnupfen reizt. Von Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung intensiv rothbraun gefärbt.

Die *Dextro-* und *Laevoformen* sind in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, Essigester und anderen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich. In Ligroïn, sogar siedendem, sind sie dagegen

³³⁾ Hesse (Ann. Chem. Pharm. **284**, 160) hat durch längeres Digeriren der Usninsäure mit Essigsäureanhydrid bei 85° ein bei 189° schmelzendes Anhydrid $(C_{15}H_{16}O_6)_2O$ erhalten, eine Angabe, die jedoch der Bestätigung bedarf.

³⁴⁾ Lieben, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **7**, 218.

unlöslich. Beim Kochen mit Benzol geht das Pulver theilweise in ein gelbweisses, schmieriges Harz über, während ein Theil gelöst wird und sich beim Erkalten als eine durchsichtige Gallerte abscheidet. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen sintern die Oxime stark und schmelzen unter Zersetzung langsam bei 100—145°. Da die Substanzen unter solchen Verhältnissen nicht gereinigt werden konnten, so sind die activen Oxime nicht analysirt worden.

Das inactive Usninsäureoxim, $C_{18}H_{16}O_6=N.OH$, erhält man entweder in oben angegebener Weise aus der inactiven Usninsäure oder durch Zusammenbringen von alkoholischen Lösungen gleicher Mengen d- und l-Oxim. Im letzteren Falle krystallisirt die inactive Verbindung sogleich in äusserst kleinen, kurzen, prismatischen Nadeln aus. Im Gegensatz zu den activen Formen, welche in kaltem Alkohol zerfliessen, ist das i-Oxim sogar in kochendem Alkohol äusserst schwer löslich und sehr schwer löslich auch in kochendem Eisessig. Der Körper schmilzt unter starker Zersetzung bei 243—244°.

0,1716 g gaben 0,3766 CO_2 und 0,0846 H_2O .

0,1674 g „ 5,8 cem trocknes Stickgas bei 14,5° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_7$	Gefunden
C	60,17	59,86
H	4,74	(5,48)
N	3,90	4,04

Bemerkenswerth ist, dass die Ausbeute an dem schwer löslichen, inactiven Oxim nach den beiden Darstellungsmethoden ziemlich gering ist. Dies, wie auch die Eigenschaften der activen Formen scheint anzudeuten, dass irgend ein Nebenproduct (Stereoisomeres?) bei der Oximierung gebildet wird.

Kocht man die Oxime in alkoholischer Lösung mit etwas concentrirter Salzsäure, so werden sie unter Rückbildung von Usninsäure und Hydroxylamin zersetzt.

Acetoxim der i-Usninsäure, $C_{18}H_{16}O_6=NOCOCH_3$. Von warmem Essigsäureanhydrid wird das inactive Oxim leicht auf-

genommen. Kocht man die Lösung eine Weile, so entsteht eine Acetylverbindung, die sich beim Erkalten abscheidet. Sie ist in kochendem Alkohol äusserst schwer löslich, löst sich aber leicht in kochendem Essigester und krystallisirt daraus in hellgelben, platten Nadeln oder Blättern. Der Körper beginnt bei 192° zu erweichen und schmilzt bei 194° unter Gasentwicklung. Er löst sich leicht in kalter Kalilauge. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid intensiv rothbraun gefärbt.

0,1969 g gaben 0,4290 CO_2 und 0,0853 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_8$	Gefunden
C	59,85	59,42
H	4,74	4,81

d-Usninsäureoximanhydrid,

5 g *d*-Usninsäure wurden in siedendem Benzol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von etwas mehr als zwei Molekülen *Hydroxylaminacetat* gemischt. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler wurde die Lösung stark concentrirt und zum Krystallisiren gebracht. Mit Wasser gewaschen und getrocknet wog die krystallisirte Substanz 1,5 g. Sie löste sich träge in kochendem Essigester und krystallisirte daraus in schön gelben, glänzenden, spröden, langen Prismen oder länglichen, vierseitigen Tafeln. Die Verbindung ist in kochendem Alkohol und auch in kochendem Benzol sehr schwer löslich und schmilzt bei 230° ohne Gasentwicklung.

0,184 g gaben 0,4272 CO_2 und 0,0753 H_2O .

0,1857 g „ 6,62 cem trocknes Stickgas bei $14,5^{\circ}$ und 761 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_6$	Gefunden
C	63,34	63,32
H	4,40	4,55
N	4,11	4,24

Bei freiwilligem Verdampfen der Mutterlauge wird ein schmieriger, gelbweisser Rückstand erhalten. Nach dem Auflösen in Kalilauge, Fällen mit Essigsäure und Trocknen auf der Thonplatte ähnelt er ganz dem oben beschriebenen d-Usninsäureoxim, reizt wie dieses zum Niesen, sintert stark beim Erhitzen, schmilzt unscharf und zerfliesst mit ein wenig kaltem Alkohol. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Reaction so zu deuten, dass bei der Einwirkung des Hydroxylaminacetats auf die Usninsäure gleichzeitig die Syn- und Antioxime entstehen, von welchen das eine durch Wasserabspaltung aus dem Oximhydroxyl und einem in dessen Nähe stehenden Carboxyl in ein „Isoxazon“ übergeht.

Das Oximanhydrid zeigt auch, abgesehen von Schwerlöslichkeit und Krystallisationsvermögen, Eigenschaften, die von denen des d-Oxims ganz abweichen. Von Eisenchlorid wird es so gut wie gar nicht oder ganz unbedeutend braun gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid, worin es leicht löslich ist, kann es längere Zeit ($1\frac{1}{2}$ Stunde) gekocht werden, ohne Veränderung zu erleiden. Beim Kochen mit Salzsäure wird es nicht gelöst und nicht verseift. Um wo möglich eine Beckmann'sche Umlagerung zu bewirken, habe ich die Verbindung mit der Beckmann'schen Mischung von Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff unter zeitweiser Erwärmung vier Tage digerirt, ohne jedoch eine Einwirkung wahrnehmen zu können. Als die Mischung dann im Rohre zwei Stunden bei 110° erhitzt wurde, trat dagegen vollständige Verbarzung ein. Beim Erwärmen mit Eisessig und ein wenig concentrirter Schwefelsäure wird das Oximanhydrid allmählich unter Rückbildung von Usninsäure verseift.

Von Kalilauge wird die Verbindung sehr träge gelöst. Die Fällung, welche durch Essigsäure hervorgerufen wird, zeigt nach dem Trocknen einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als die ursprüngliche Verbindung, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigester aber bekommt man die schönen, charakteristischen, bei 230° schmelzenden Krystalle des Anhydrids wieder. Dies

stimmt mit dem gewöhnlichen Verhalten der Isoxazolone, indem Salze einer Oximcarbonsäure entstehen.

Wegen Mangels an l-Säure habe ich noch nicht die entsprechende inactive Verbindung darstellen können.

Einwirkung von Natriummethylat auf α -Usninsäureoxim-anhydrid. In einer Lösung von Natrium in Methylalkohol löst sich das Oximanhydrid beim Kochen langsam auf. Die Lösung nimmt sofort eine brillant rothgelbe Farbe an, die aber bald in dunkelbraun übergeht. Nachheriges Ansäuern mit Essig bewirkt keinen Niederschlag, nur eine Farbenänderung ins Dunkelviolette. Nach schnellem Verdampfen in offener Schale wird ein Krystallpulver erhalten, das sich nach dem Auswaschen ziemlich leicht in kochendem Methylalkohol löst und daraus in schönen, hellgelben, kurzen, quadratischen Prismen mit mehrflächigem oder domatischem Abschluss krystallisirt. Die Substanz schmilzt unter Gasentwicklung bei 147° .

0,1783 g gaben 0,3976 CO_2 und 0,0851 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_7$	
C	61,13	60,82
H	5,09	5,30

Die Bildung hat somit nach folgender Gleichung stattgefunden:

Die Verbindung ist zum Unterschied von dem Oximanhydrid in kalter Kalilauge und sogar in lauwarmer Sodalösung sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid schwarz gefärbt.

Semicarbazone der Usninsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6=\text{N.NHCONH}_2$.

Alle drei Formen sind in gleicher Weise dargestellt worden. Die betreffende Säure wurde in siedendem Benzol gelöst, die Lösung in eine grössere Menge siedenden Alkohols eingegossen und dann mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Semicarbazid vermischt. Das Gemenge wurde dann beim gelinden Kochen bis auf ein Drittel des Volumens verdampft. Nach ein-

tägigem Stehen hatte sich eine grosse Menge von Krystallen abgeschieden. Diese Substanz wurde mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und darauf mit Benzol, worin sie unlöslich ist, zwei bis drei Mal ausgekocht. Die so mehrmals dargestellten Verbindungen zeigten stets scharfe Schmelzpunkte oder vielleicht richtiger Zersetzungspunkte. Sie können zwar aus kochendem Eisessig, besonders nach vorsichtiger Verdünnung mit Wasser, umkrystallisirt werden, dabei erleiden sie aber theilweise Zersetzung; ihre Schmelzpunkte sinken dabei sehr bedeutend, um nach erneutem Kochen mit Benzol, allerdings unter Verlust an Material, zu ihrer früheren Lage wieder zurückzukehren. In kochendem Alkohol lösen sich die Semicarbazone in trockenem Zustande sehr schwer, ziemlich leicht aber nach Zusatz von ein wenig Wasser. Auch in diesem Falle sinkt der Schmelzpunkt, wenn auch nur um einige Grade.

Die *d*- und *l*-Formen zersetzen sich plötzlich bei 219° bis 220°, das *inactive* Semicarbazon bei 211°. Alle sind gelb und in kalter Natronlauge löslich. Weil sie nicht ohne partielle Zersetzung umkrystallisirt werden können, habe ich nur von der inactiven Verbindung eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,1825 g gaben 15,8 ccm trocknes Stickgas bei 15,5° und 757 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{19}N_3O_7$	
N	10,47	10,20

Usninsäureanilide, $C_{18}H_{15}O_6 \cdot NHC_6H_5$.

Schon im Jahre 1875 beobachtete Paternò³⁵⁾, dass die Usninsäure beim Kochen mit Anilin und Alkohol eine wohlkrystallisirende Verbindung giebt, deren Schmelzpunkt er damals zu 141—142° angab. Bei genauerer Untersuchung fand er 1882³⁶⁾, dass diese Verbindung kein gewöhnliches Anilinsalz sein kann, da sie beim Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen und aus ihrer Auflösung in

³⁵⁾ Jahresber. 1875, 612.

³⁶⁾ Gazz. chim. **12**, 247.

Kalilauge von Mineralsäuren in Aussehen und Schmelzpunkt unverändert ausgefällt wird und ausserdem, dass nach neun unter einander stimmenden Analysen bei ihrer Bildung Wasser austritt, entsprechend der Gleichung:

Den Schmelzpunkt giebt er nun zu 170—171° an.

Abgesehen vom Schmelzpunkt, habe ich diese Angaben Paternò's bestätigt gefunden.

Die *activen Anilide* erhält man leicht aus den entsprechenden Usninsäuren beim Erwärmen mit Alkohol und überschüssigem Anilin. Die Säuren gehen dabei leicht in Lösung und beim Erkalten krystallisiren die gebildeten Verbindungen in gelbweissen Prismen aus.

Die Verbindungen sind in heissem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem aber sehr schwer löslich. In kaltem Benzol sind sie leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Aus Ligroin-Benzol schiessen sie in schönen, vierseitigen Pyramiden oder mehrflächigen Krystallen an. In Chloroform sind sie äusserst leicht löslich und scheiden sich beim Verdampfen daraus in gelatinöser Form ab. Der Schmelzpunkt ist auffallender Weise unscharf und variirend. Gewöhnlich liegt er bei etwa 138°, steigt aber beim Umkrystallisiren zuweilen bis auf 152—153°, um sodann wieder auf 138° zu sinken. Bei 110° getrocknet, schmolz eine Probe sogar bei 157—158°. Den Schmelzp. 170—171° habe ich aber nie beobachtet. Das Verhalten erinnert in dieser Hinsicht an das der activen Oxime. Dass der Grund nicht in Verunreinigungen zu suchen ist, dürfte aus den folgenden optischen Bestimmungen hervorgehen:

1) d-Usninsäureanilid: Eine chloroformische Lösung von 2,53 pC., spec. Gew. 1,4795, drehte bei 16° im 20 cm-Rohre 21,41° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{16} = +28,6^\circ.$$

2) l-Anilid: Eine Lösung von 1,19 pC., spec. Gew. 1,4845, drehte bei 15° 10,05° nach links.

$$[\alpha]_D^{15} = -28,45^\circ.$$

Das *inactive Usninsäureanilid* habe ich sowohl aus der *i*-Usninsäure, als auch durch Zusammenbringen gleicher Theile von den beiden activen Aniliden dargestellt. Es ist in kochendem Alkohol äusserst schwer löslich bis unlöslich und schwer löslich auch in heissem Benzol. In kochendem Eisessig löst es sich leichter; es krystallisirt daraus in kleinen, schönen, schiefen Kuben. Es schmilzt scharf und constant bei 232° .

Bemerkenswerth ist die grosse Neigung der activen Formen, sich zu der racemischen Form zu verbinden. Uebergiesst man ein trocknes Gemengo gleicher Theile *d*- und *l*-Anilide mit Alkohol und erhitzt zum Sieden, so kann man nicht bemerken, dass etwas gelöst wird, sondern das Gemenge bleibt als ein schweres Pulver am Boden liegen. Nach einer Weile ist der Schmelzpunkt aber von 138° bis auf 232° gestiegen.

Die Verbindung ist selbst mit Bleichromat äusserst schwer zu verbrennen.

0,1401 g gaben 0,3502 CO_2 und 0,0691 H_2O .

0,163 g „ 4,86 ccm trocknes Stickgas bei 10° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6$	Gefunden
C	68,73	68,18
H	5,04	5,48
N	3,34	3,56

In kochender Sodalauge ist die Verbindung ganz unlöslich. In kalter Natronlauge löst sie sich träge mit gelber Farbe. Beim Sättigen der Lösung mit Kohlensäure entsteht ein weisser Niederschlag, der nach gehörigem Waschen aus reinem, alkali-freiem Anilid besteht. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid ziemlich schwach gelbbraun gefärbt. Die Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reducirt, alkalische Kaliumpermanganatlösung aber schon in der Kälte. Wie Paternò schon angegeben hat, wird die Verbindung weder beim Kochen mit Acetylchlorid noch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohre bei 120° acetylirt. Ich habe die *inactive* Form mit grossem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid

mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, ohne dass der Körper, von einer Braunfärbung abgesehen, verändert worden wäre.

Bei längerem Kochen mit alkoholischem Ammoniak tritt der Anilinrest heraus und wird durch einen Ammoniakrest ersetzt unter Bildung des unten beschriebenen Usninsäureamids.

In ähnlicher Weise wird die Anilingruppe von einem Phenylhydrazinrest verdrängt, wenn man das Anilid mit Phenylhydrazinacetat in alkoholischer Lösung kocht. Hierbei tritt jedoch gleichzeitig ein zweiter Phenylhydrazinrest ein unter Bildung des unten beschriebenen Bisphenylhydrazids.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Usninsäureanilid.

Mit Hydroxylamin reagirt das Anilid ebenso leicht und unter denselben Verhältnissen, wie die Usninsäure selbst. Die Reactionsproducte sind auch dem aus der Usninsäure erhaltenen täuschend ähnlich.

Wenn man eine alkalische Lösung von d-Usninsäureanilid und Hydroxylamin einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt und dann mit Essigsäure ansäuert, so fällt als amorpher, flockiger Niederschlag ein Körper aus, der in kaltem Alkohol äusserst leicht löslich ist und sich daraus beim freiwilligen Verdunsten als ein zähes, schmieriges Oel abscheidet.

Wird dagegen das d-Anilid in wenig Benzol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von zwei Molekülen Hydroxylaminacetat vermischt, so setzt nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler die erkaltete Lösung in hochgelben, glänzenden Prismen eine Verbindung ab, die in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist und bei etwa 220° schmilzt. Sie löst sich spielend leicht in kalter Kalilauge zum Unterschied von dem oben beschriebenen Oximanhydrid, welchem sie übrigens sehr ähnelt. Beim Umkrystallisiren aus benzolhaltigem Alkohol oder Essigester steigt indessen der Schmelzpunkt, während die Leichtlöslichkeit in Alkalilauge abnimmt, deutlich unter theilweisem Austreten des Anilinrestes und Uebergang in Oximanhydrid,

worauf auch eine Analyse einer einigemal umkrystallisirten Probe hinweist.

0,1419 g gaben 6,15 cem trocknes Stickgas bei 17° und 752 mm Druck.

	Berechnet für			Gefunden
	$C_{24}H_{22}N_2O_5$	$C_{18}H_{16}NO_6$	$C_{24}H_{21}NO_6$	
	Oximanilid	Oximanhydrid	Anilid	
N	6,45	4,11	3,34	5,05

Vermeidet man, um der secundären Reaction vorzubeugen, jedes Umkrystallisiren und beschränkt den Reinigungsprocess auf ein sorgfältiges Waschen mit kaltem Alkohol, Wasser und dann noch einmal Alkohol, so erhält man ein Product, das ohne Zersetzung bei 222—230° schmilzt und in Kalilauge leicht löslich ist. Dieses besteht, wie folgende Stickstoffbestimmung erweist, zum grössten Theile aus *α*-Usninsäure-oximanilid.

0,172 g gaben 8,65 cem trocknes Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{24}H_{22}N_2O_5$	
N	6,45	5,82

Die Ausbeute an krystallisirter Substanz ist ungefähr dieselbe, wie bei der Darstellung des d-Oximanhydrids. In der Mutterlauge befindet sich hier wie dort eine beträchtliche Menge des in Alkohol leicht löslichen, amorphen Oxims.

i-Usninsäureamid, $C_{18}H_{15}O_6.NH_2$.

Eine stark benzolhaltige, alkoholische Lösung von i-Usninsäure wurde mit concentrirtem Ammoniak versetzt und am Rückflusskühler zwei Stunden gekocht. Da nach einer Nacht keine Krystallisation eingetreten war, so wurde mit Essigsäure angesäuert, wobei Krystalle sogleich anzuschliessen begannen. Die Mischung wurde dann längere Zeit in einem Kolben erhitzt, bis das Benzol grösstentheils weggegangen war. Dabei schieden sich immer mehr Krystalle ab, welche unscharf bei 200—230° schmolzen. Aus diesem Gemenge konnte das entstandene Amid durch schnelles Behandeln mit verdünnter kalter Kalilauge isolirt

werden, indem die Nebenproducte darin leicht löslich waren und das Amid grösstentheils ungelöst blieb. Durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt, stellt die Verbindung rhombische Tafeln dar; sie schmilzt bei 245—246°.

0,1926 g gaben 0,4439 CO₂ und 0,0899 H₂O.

0,1761 g „ 6,6 ccm trocknes Stickgas bei 15° und 746 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ NO ₈	Gefunden
C	62,97	62,86
H	4,96	5,18
N	4,08	4,36

Das Amid ist sogar in kochender Sodalauge unlöslich. In kalter Kalilauge löst es sich sehr langsam. Bleibt diese Lösung stehen, so entweicht nach einiger Zeit Ammoniak und die Farbe wird dunkel. In kochendem Essigsäureanhydrid löst sich die Verbindung leicht auf und beim Erkalten krystallisirt sie unverändert wieder aus.

Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man in der angegebenen Weise das *i*-Usninsäureanilid mit alkoholischem Ammoniak kocht. Dabei vollzieht sich die Reaction ohne Bildung irgend eines in Kalilauge leicht löslichen Nebenproductes.

Piperidinsalz der i-Usninsäure, C₁₈H₁₆O₇·C₅H₁₁N. -

Kocht man am Rückflusskühler in benzol-alkoholischer Lösung eine Mischung von einem Molekül *i*-Usninsäure und zwei Molekülen Piperidin, so scheidet sich schon während des Kochens ein gelbweisses Salz ab. Nach starker Concentration erstarrt alles zu platten Nadeln oder Blättern. Nach dem Waschen mit Alkohol schmilzt die Verbindung bei derselben Temperatur, wie die *i*-Usninsäure selbst. Sie löst sich leicht in siedendem, mit etwas Alkohol versetzten Wasser. Die Lösung, welche von Phenolphthalein nicht gefärbt wird, giebt beim Ansäuern einen stickstofffreien Niederschlag von reiner, bei 191° schmelzender *i*-Usninsäure.

0,2087 g gaben 6,2 ccm trocknes Stickgas bei 13,5° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{27}NO_7$	Gefunden
N	3,26	3,53

Bei 140° verliert das Salz allmählich alles Piperidin. Die Usninsäure wird dabei verharzt, so dass nur ein schwarzbraunes Glas zurückbleibt.

Auch beim Kochen eines Gemenges von Usninsäure und trockenem Piperidin wird nur ein Salz gebildet. Wenn die Mischung mit Wasser und dann mit Essigsäure versetzt wird, fällt nur Usninsäure heraus.

Auch beim Kochen mit *Methylamin* giebt die Usninsäure keine dem Amid analoge Verbindung. Auch hier wird nur ein Salz gebildet.

Phenylhydrazinderivate der Usninsäure, $C_{18}H_{14}O_4 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$.

Hesse³⁷⁾ erhielt beim Erhitzen von „ α -Usninsäure“ mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin auf 120—150° ein bei 229° schmelzendes Phenylhydrazinderivat, das sich aus Alkohol in glänzenden, rhombischen, octaëdrischen und kurzen, prismatischen Krystallen abschied. Der Körper soll nach der Formel $C_{30}H_{28}N_4O_5$ zusammengesetzt und demgemäss nach der folgenden Reactionsgleichung entstanden sein:

Beim Nachrechnen der dieser Formel entsprechenden Procentzahlen fand ich indessen, dass Hesse einen Rechenfehler begangen hat und dass die von ihm angeführte Analyse gar nicht mit der angegebenen Formel, sondern eher mit $C_{30}H_{26}N_4O_4$ stimmt, wie die folgende Vergleichung zeigt:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{30}H_{28}N_4O_5$ von Hesse	$C_{30}H_{26}N_4O_4$ von mir	von Hesse
C	70,58	68,70 71,13	70,43
H	5,50	5,34 5,14	5,43

³⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. **284**, 164.

Ich habe in etwas verschiedener Weise sowohl ein actives als ein inactives Bisphenylhydrazid erhalten.

d-Usninsäurebisphenylhydrazidanhydrid.

Wenn ein Gemenge von gleichen Theilen d-Usninsäure und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden gekocht und dann eine Zeit lang in der Kälte stehen gelassen wird, so bleibt die Lösung immer ganz klar. Beim Ansäuern mit Essigsäure aber fällt ein gelber, amorpher Niederschlag heraus, der in kaltem Alkohol schwer löslich ist und nach dem Waschen und Trocknen unscharf bei etwa 140° bis 165° schmilzt. Bei schwachem Erwärmen mit Alkohol zerfliesst alles zu einer Schmiere und geht leicht in Lösung, nach einer Weile aber scheidet sich plötzlich eine grosse Menge schöner, gelber, durchsichtiger Krystalle ab. Der Körper ist nunmehr in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, in warmem Eisessig oder Essigester aber leicht. Er wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt, aus dem er sich in klaren, mehrflächigen, dicken Krystallen abscheidet. Er schmilzt ohne Gasentwicklung bei 233° . Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{26}N_4O_4$.

0,1838 g gaben 0,479 CO_2 und 0,0853 H_2O .

0,1985 g „ 18,6 ccm trocknes Stickgas bei $13,5^{\circ}$ und 760 mm Druck.

0,188 g gaben 17,7 ccm trocknes Stickgas bei 15° und 764 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{30}H_{26}N_4O_4$	
C	71,13	71,07
H	5,14	5,16
N	11,07	11,21 11,26

Die Verbindung ist sicherlich mit der von Hesse erhaltenen identisch.

i-Usninsäurebisphenylhydrazidanhydrid wird aus der i-Usninsäure in eben angegebener Weise erhalten. In diesem Falle fällt aber schon während des Kochens ein gelbes, aus kleinen, rhombischen Tafeln bestehendes Pulver aus und nach beendeter Reaction bewirkt Eisessig keinen Niederschlag. Der Körper ist zwar in heissem Benzol ziemlich leicht löslich, kry-

stallisirt aber daraus äusserst träge, sogar nach Zusatz von Alkohol. Uebrigens ist er in kochendem Eisessig und Essigester äusserst schwer löslich und in siedendem Alkohol so gut wie unlöslich. Zur Reinigung wurde der Körper zweimal mit kochendem Eisessig digerirt und von der heissen Lösung abfiltrirt. Beim Erhitzen im Capillarrohre wird die Substanz zuerst braun und schmilzt dann unter Gasentwicklung bei 267°.

0,1905 g gaben 0,494 CO₂ und 0,0886 H₂O.

0,1952 g „ 17,6 ccm trocknes Stickgas bei 15° und 763 mm Druck.

	Berechnet für C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₄	Gefunden
C	71,13	70,12
H	5,14	5,17
N	11,07	10,83

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn das oben beschriebene i-Usninsäureanilid hinreichend lange mit einer Mischung von Alkohol und Eisessig sammt der berechneten Menge Phenylhydrazin gekocht wird. Eine Probe, die bei 267° schmolz und alle oben angegebene Eigenschaften zeigte, dessenungeachtet aber wahrscheinlich nicht ganz rein war, gab bei der Analyse C 70,50, H 5,54, N 10,43 pC.

Sowohl die active als die inactive Form ist offenbar nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}O_7 + 2 C_6H_5.N_2H_3 = C_{30}H_{26}N_4O_4 + 3 H_2O$$
 entstanden.

Die Verbindung ist sowohl in warmer als in kalter Kalilauge unlöslich. Sie wird von Essigsäureanhydrid beim Kochen gelöst und krystallisirt beim Erkalten unverändert heraus, wenn das Kochen nicht zwei Stunden oder länger gedauert hat, in welchem Falle man nach dem Verdampfen mit Alkohol ein Product erhält, das hauptsächlich aus einem gelben, nicht krystallisirenden Oel nebst einer kleinen Menge wohlausgebildeter, fast farbloser, vierseitiger Prismen besteht. Die krystallisirte Substanz ist in kalter Kalilauge unlöslich und schmilzt bei 242—243°. Wegen der äusserst geringen Ausbeute habe ich leider nicht ein für die Analyse hinreichendes Material erhalten können.

m,p-Toluyldiamid von i-Usninsäure,

In Anbetracht der Existenz der oben beschriebenen Verbindungen darf man wohl als sicher ansehen, dass die Usninsäure ausser einem Carboxyl mindestens *ein* Carbonyl enthält. Um zu ermitteln, ob dieses unmittelbar mit dem Carboxyl oder vielleicht mit einem zweiten Carbonyl vereinigt ist, habe ich die Usninsäure mit *m,p*-Toluyldiamin behandelt, wobei in solchem Falle die Bildung eines Chinoxalinderivates zu erwarten war. Wie obige Formel schon angiebt, hat der Versuch indessen eine negative Antwort auf die Frage gegeben, da die erhaltene Verbindung kein Chinoxalderivat, sondern dem Anilid analog zusammengesetzt ist.

Benzollösungen von berechneten Mengen *m,p*-Toluyldiamin und *i*-Usninsäure wurden mit einander gemischt und die Mischung eine Weile gekocht. Beim Erkalten fielen kleine, gelbweisse Krystalle von elliptischer Form heraus. Sie wurden aus siedendem Eisessig umkrystallisirt, wobei die Verbindung sich langsam in undeutlichen Krystallen abschied. Die Substanz schmilzt unter Schwärzung und Gasentwicklung bei 217°.

0,1914 g gaben 0,4692 CO₂ und 0,0996 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ O ₈	
C	66,96	66,85
H	5,36	5,78

Die Verbindung löst sich nicht in kalter, wohl aber in warmer Kalilauge auf. In rauchender, kalter Salzsäure löst sie sich mindestens theilweise auf.

(Fortsetzung folgt.)

(Geschlossen am 29. December 1899.)