und durch einen Zeitraum von mehr als einem halben Jahrhundert ausgebaut worden ist — schon heute in allen Fällen concurriren könnte, und ich erkenne sehr wohl, daß es noch vieler Arbeit bedürfen wird, um jene Art der Untersuchung zu einer in der organischen Chemie praktisch allgemein anwendbaren Methode zu erheben; allein ich bin der Ueberzeugung, daß der Zeitpunkt nicht mehr fern ist, wo diese physikalische Untersuchungsmethode sich der analytischen und der synthetischen ebenbürtig zur Seite stellen wird.

Lemberg (Oesterreich), im April 1880.

K. k. technische Hochschule.

Beiträge zur Geschichte der Orcine : Betorcinol und einige seiner Derivate;

von *John Stenhouse* und *Charles E. Groves*.

(Eingelaufen den 18. April 1880.)

Vor ungefähr 32 Jahren *) wurde im Verlauf einer ausführlichen Untersuchung der in den Flechten vorkommenden organischen Verbindungen und ihrer Derivate ein Quantum roher Usninsäure aus *Usnea barbata* und *Cladonia rangiferina* der trocknen Destillation unterworfen. In dem Destillat wurde eine krystallisirte Substanz von der Formel $C_8H_{10}O_2$ aufgefunden, welche sich dem „Orcin“ homolog und in den meisten Eigenschaften sehr nahe damit übereinstimmend erwies. Diefes neue Glied der Orcinolgruppe wurde deshalb β -Orcin genannt,

*) Stenhouse, diese Annalen 68, 104.

und da man wufste, dafs Erythrin und Lecanorsäure aus *Roccella fuciformis* und den Lecanoraarten Orcinol gaben, so wurde daraus ein wenig vorschnell der Schluss gezogen, dafs die Usninsäure in den angeführten Usnea- und Cladoniaarten die Muttersubstanz des sogenannten β -Orcins sei. In der Folge angestellte Versuche, das β -Orcin durch trockne Destillation reiner Usninsäure aus *Usnea barbata* darzustellen, fielen nämlich negativ aus: keine Spur dieses Orcinols wurde dabei aufgefunden, ein Resultat, das auch von anderen Beobachtern bestätigt wurde.

Da nun nicht nur diefs höhere Homologe des Orcins von manchen Gesichtspunkten aus Interesse bot, sondern auch bezüglich seiner Muttersubstanz grosse Ungewissheit herrschte, so bezogen wir ein Quantum *Usnea barbata**) von derselben Oertlichkeit, woher die ursprüngliche Probe stammte, nämlich von Roxburghshire (Schottland) und auch — durch die Freundlichkeit unseres Freundes Dr. James Young — von Durris in Kincardineshire. Nachdem die *Usnea* von jeder Spur von Evernia oder anderen Flechten aufs sorgfältigste befreit war, wurde sie extrahirt, die so gewonnene rohe Usninsäure der trocknen Destillation unterworfen und das Destillat mit Chlorkalklösung auf das in Rede stehende Orcinol geprüft. Die auftretende carmoisinrothe Färbung liefs ohne weiteres erkennen, dafs die *Usnea* von beiden Standorten in der That den Orcinol bildenden Bestandtheil enthielt; es blieb demnach noch übrig zu bestimmen, ob dieser Bestandtheil Usninsäure oder irgend ein andrer neben ihr in den Flechten vorkommender Stoff sei. Durch trockne Destillation von sorgfältig gereinigter Usninsäure aus Flechtenproben von beiden Fundorten wurde

*) Diese Flechten wurden gütigst für uns untersucht von Herrn Carruthers vom Britischen Museum, sowie von Sir Joseph Hooker von Kew; beide erklärten sie für *Usnea barbata*.

diese Frage rasch erledigt : keine Spur von β -Orcin liefs sich in dem Destillat nachweisen. Durch diese Versuche ist somit endgültig entschieden, dafs nicht die Usninsäure die Muttersubstanz des β -Orcins ist, sondern eine andere Substanz, welche jene Säure in den Flechten in derselben Weise begleitet, wie die Evernsäure die Usninsäure in *Evernia prunastri* begleitet.

Betorcinol.

Da die Präfixe α - und β - gegenwärtig ziemlich allgemein zur Unterscheidung von Isomeren angewandt werden, so wurde es für angezeigt erachtet, den Namen „ β -Orcin“ in „Betorcinol“ umzuändern, eine Bezeichnung, die sich mit der herrschenden Nomenclatur mehr in Einklang befindet.

Zur Darstellung von Betorcinol $C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_2Me_2(OH)_2$ wird die *Usnea barbata* zunächst durch höchst sorgfältiges Auslesen von etwa vorhandenen Partikeln von *Evernia* oder anderen Flechten vollständig befreit und sodann in 20 Th. Wasser gründlich aufgeweicht. Dazu setzt man nach 16 Stunden $\frac{1}{10}$ Th. Kalk (entsprechend 10 pC. vom Gewicht der angewandten Flechte) der gelöscht und bis zur Rahmconsistenz mit Wasser versetzt ist; das Ganze läfst man unter zeitweiligem Umrühren eine Stunde lang stehen.

Die theilweise erschöpfte Flechte wird dann herausgenommen und nochmals in ganz ähnlicher Weise eine Stunde lang mit 10 Th. Wasser und $\frac{1}{10}$ Th. Kalk behandelt, während der erste Kalkauszug filtrirt wird, wozu man sich zweckmäfsig eines Filtrirbeutels mit einem Druck von 6 bis 8 Fufs der Flüssigkeit bedient. Die Flechtensäuren werden aus der klaren Lösung so bald als möglich durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure gefällt, filtrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Um die Flechten vollständig zu erschöpfen mufs man sie viermal mit Kalk und Wasser behandeln, doch ver-

mindert man deren Menge für die beiden letzten Auszüge vortheilhaft um ein Viertel. Die Ausbeute an trocknen rohen Flechtensäuren schwankte bei den untersuchten Proben von *Usnea*, die im September und October gesammelt waren, zwischen 3 und $3\frac{1}{2}$ pC.

Das Rohproduct, welches in der Hauptsache aus *Usninsäure* und nur zu einem sehr geringen Bruchtheil aus der *Säure* besteht, welche *Betorcinol* giebt, wird mit seinem eignen Gewicht Kalk und 40 Th. Wasser 3 bis 4 Stunden gekocht. Es ist unnöthig, ja sogar unzweckmäfsig, die Säuren vor dem Kochen mit Kalk und Wasser zu trocknen; die erforderlichen Mengen von Kalk und Wasser lassen sich leicht berechnen, wenn die Ausbeute an roher Säure aus der bezüglichen Flechte einmal bestimmt ist. Durch diese Behandlung wird die *Usninsäure* vollständig in das schon früher *) beschriebene unlösliche basische Calciumsalz verwandelt, während die andere Flechtensäure sich spaltet in Kohlensäure und *Betorcinol*, das gelöst bleibt. Da letzteres in alkalischer Lösung sich außerordentlich schnell oxydirt, so mufs man die Reaction in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler vornehmen, der an der Spitze eine enge Oeffnung hat, und die Temperatur so reguliren, dafs daraus ununterbrochen eine geringe Menge Dampf ausströmt. Gleich nach Beendigung der Reaction mufs man die Lösung durch ein Vacuumfilter in die zur Neutralisation des Kalks grade hinreichende Menge verdünnter Salzsäure filtriren, da sonst Verlust an *Betorcinol* durch Oxydation eintritt. Die schwach saure Lösung wird mit Essigsäure stark sauer gemacht, von einer geringen Menge eines flockigen Niederschlags abfiltrirt und auf dem Wasserbad eingedampft.

Mit fortschreitender Verdunstung wird nach und nach ein schwarzer Theer ausgeschieden, der augenscheinlich aus *Us-*

*) Diese *Annalen* 155, 51.

ninsäure oder einer die rohe Säure begleitenden Substanz durch die Wirkung des Kalks und nachherige Oxydation entsteht.

Wenn die Lösung auf etwa $\frac{1}{3}$ ihres ursprünglichen Volums eingeengt ist, so wird sie filtrirt und dann weiter eingedampft, während der ausgeschiedene schwarze Theer mit kochendem Wasser erschöpft und das Filtrat zur späteren gemeinschaftlichen Aufarbeitung mit den Waschwässern des rohen Betorcinols aufbewahrt werden kann.

Bei zunehmender Concentration scheidet sich das unreine Betorcinol, das so gut wie unlöslich in der concentrirten Chlorcalciumlösung ist, in krystallisirtem Zustande aus; (das Chlorcalcium ist theils fertig gebildet schon in der rohen Flechte vorhanden, theils durch Neutralisation des Kalks mit Salzsäure entstanden). Die Krystalle, welche mehr oder weniger mit dem erwähnten schwarzen Theer verunreinigt sind, werden abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet: da die Waschwässer Betorcinol enthalten, so bewahrt man sie zweckmäßig gemeinschaftlich mit den Heißwasserauszügen des schwarzen Theers auf und dampft sie entweder zusammen mit neuen Mengen Betorcinollösung ein, oder man concentrirt sie für sich und schüttelt das Betorcinol mit Aether aus.

Die durch Kochen des rohen Säuregemenges mit Kalk und Wasser erhaltene Betorcinollösung kann man statt mit Salzsäure auch mit Schwefelsäure neutralisiren; in diesem Falle muß jedoch der eingedampften und vom Calciumsulfat abfiltrirten Lösung das Betorcinol durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Die erstere Methode ist indessen für die Darstellung dieses Orcinols bei weitem vorzuziehen, während die letzterwähnte mit Vortheil angewandt wird, wenn man mit sehr kleinen Mengen arbeitet, also z. B. wenn man eine Flechte auf die betorcinolbildende Säure prüfen will.

Um das rohe Betorcinol zu reinigen kocht man es mit 50 Th. Benzol, filtrirt heifs von einem unlöslichen braunen Rückstand, den man bis zur Erschöpfung mit Benzol auszieht, ab, und concentrirt darauf die Benzollösungen durch Abddestilliren; beim Erkalten setzt sich dann das nahezu reine Betorcinol in blafsbraunen Krystallen ab, die man abfiltrirt, mit wenig Benzol wäscht und trocknet. Durch ein- oder zweimalige Krystallisation aus kochendem Wasser (4 Th.) wird es völlig rein, obwohl die Krystalle noch einen Stich ins Braune behalten. Man erhält auf diese Weise aus *Usnea barbata* selten mehr Betorcinol als 0,1 pC. vom Gewicht der Flechte.

Das gereinigte Betorcinol zeigte denselben Schmelzpunkt (163°), wie das ursprüngliche, vor 32 Jahren dargestellte Präparat, und erwies sich in all seinen Eigenschaften als identisch damit.

Das Betorcinol unterscheidet sich vom Orcinol nicht nur durch seinen höheren Schmelzpunkt und durch seine weit geringere Löslichkeit in Wasser, sondern auch in seinem chemischen Verhalten, besonders zu Hypochloriten und zu Ammoniak. Betorcinol giebt mit Hypochloriten eine charakteristische hell karmoisinrothe Färbung, sehr verschieden von dem mit Orcinol erhaltenen purpurähnlichen Roth.

Im Berührung mit Ammoniaklösung der Luft ausgesetzt nimmt es ebenfalls äufserst schnell eine lichtrothe Färbung an, während die entsprechende Orcinollösung sich nur langsam ändert. Schwarz *) hat neuerdings gezeigt, dafs Orcinol beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und etwas Chloroform eine orangefarbene Lösung giebt, die im reflectirten Licht eine aufserordentlich schöne grüne Fluorescenz zeigt. Das Orcinol dagegen verhält sich, wie wir gefunden haben,

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 543.

bei gleicher Behandlung ganz anders, indem es eine tiefrothe Lösung giebt, die durchaus nichts von Fluorescenz zeigt.

Chlorbetorcinole.

Tetrachlorbetorcinol, $C_8H_6Cl_4O_2$ oder $C_8Me_2Cl_2(OCl)_2$. — Diese Verbindung wird durch Einwirkung von Chlor auf das Orcinol erhalten, wobei man Sorge tragen muß, daß ersteres stets im Ueberschuß bleibt, wie es bei Zusatz einer Betorcinol-lösung zu Chlorhydrat der Fall ist. Zu dem Ende stellt man zunächst eine Mischung des krystallisirten Chlorhydrats mit Wasser dar, indem man unter zeitweiligem Umrühren einen Chlorstrom durch Wasser leitet, dem etwa der vierte Theil gestoßenes Eis zugesetzt ist; sodann löst man Betorcinol in 50 Th. kochendem Wasser und setzt die Lösung nach dem Erkalten nach und nach zu der Chlorhydratmischung, die in geringem Ueberschuß bleiben muß. Man verfährt dabei am bequemsten in der Weise, daß man zunächst die Betorcinol-lösung bis zu sehr geringem Ueberschuß zugiebt — ein Punkt, den man leicht erkennt, da, so lange noch überschüssiges Chlor vorhanden ist, die Orangefarbe beim Umrühren sofort verschwindet, dagegen stehen bleibt, sobald alles freie Chlor verbraucht ist. Gießt man jetzt noch ein wenig Chlorhydrat zu und läßt die beinahe farblose Lösung stehen, so hat sich nach 12 bis 20 Stunden farbloses Tetrachlorbetorcinol in krystallisirtem Zustande abgesetzt. Hat man nicht genug Chlorhydrat genommen, so sind die Krystalle mehr oder minder gelb gefärbt; andererseits ist aber auch ein irgend erheblicher Chlorüberschuß zu vermeiden, da er das Chlororcinoxydiren und Verluste herbeiführen kann *). Bei günstig verlaufenen

*) Wir möchten noch ganz besonders aufmerksam machen auf die Verwendbarkeit des Chlorhydrats als Chlorierungsmittel, besonders in solchen Fällen, wo es wünschenswerth ist, daß während der Reaction fortwährend ein Chlorüberschuß vorhanden ist.

Operationen beträgt die Ausbeute etwa 160 bis 165 pC. vom Gewicht des angewandten Betorcinols. Wir haben auch versucht, das Tetrachlorbetorcinol mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure darzustellen, eine Methode, welche mit Erfolg zur Chlorirung von Orcinol und Resorcinol angewandt worden ist; die Resultate fielen jedoch nicht befriedigend aus: augenscheinlich wird das Betorcinolmolecul durch die heftig oxydirende Wirkung des Chlorperoxyds — aus dem Chlorat durch Einwirkung der Salzsäure entstanden — vollständig gesprengt.

Das Tetrachlorbetorcinol kann durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Petroleumäther (16 Th.) leicht gereinigt werden. Es bildet grofse weifse prismatische Krystalle, welche bei 109° schmelzen und leicht löslich sind in Benzol und Aether, aber unlöslich in Wasser. Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz im Vacuum getrocknet; sie ergab folgendes Resultat:

0,262 g Substanz gaben 0,544 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_8Cl_4O_2$	
Cl	51,45	51,37.

Durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Betorcinol entsteht demnach das vierfach-gechlorte Derivat $C_8H_8Cl_4O_2$.

Dichlorbetorcinol, $C_8H_8Cl_2O_2$ oder $C_8Me_2Cl_2(OH)_2$. — Das eben beschriebene Tetrachlorderivat wird durch Reductionsmittel leicht angegriffen, wobei zwei Atome Chlor durch Wasserstoff ersetzt werden. Am besten wendet man dazu eine Lösung von Jodwasserstoff an (15 pC. Jod enthaltend). Das fein gepulverte Tetrachlorbetorcinol wird in kleinen Portionen zu einer kochenden Jodwasserstofflösung von der angegebenen Stärke gegeben, die sich nebst etwas rothem Phosphor in einem Kolben mit Rückflusskühler befindet. Beim Eintragen des Tetrachlorderivats ist darauf zu achten, dafs man mit dem Zusatz nicht eher fortfährt, als bis die vorhergehende Portion

reducirt ist, was man an dem Verschwinden der von freiem Jod herrührenden gelben Farbe erkennt; etwa sich bildende Klumpen müssen zerdrückt werden. Ist alles Tetrachlorbetorcinol zugegeben, so setzt man das Kochen noch einige Minuten fort, bis die letzten Antheile reducirt sind und die Dichlorverbindung das Ansehen einer Masse von dünnen farblosen Nadeln annimmt. Sie wird dann abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Petroleumäther (50 Th.) ist die Verbindung rein. Sie bildet lange farblose Nadeln, die bei 142° schmelzen und sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether lösen. Von der im Vacuum getrockneten Substanz wurde eine Chlorbestimmung gemacht:

0,199 g Substanz gaben 0,276 AgCl.

	Berechnet für $C_8H_6Cl_2O_2$	Gefunden
Cl	84,30	84,81.

Das Resultat der Analyse entspricht fast genau dem für Dichlorbetorcinol $C_8H_6Cl_2O_2$ berechneten Werth.

Brombetorcinole.

Tetrabrombetorcinol, $C_8H_6Br_4O_2$ oder $C_8Me_2Br_2(OBr)_2$. — Das Tetrabromderivat kann in ähnlicher Weise erhalten werden, wie das Tetrabromorcinol aus Orcinol *), nämlich durch Zufügen einer Lösung von Betorcinol zu überschüssigem Bromwasser; die Einwirkung geht indessen hier nicht so schnell von statten wie beim Orcinol selbst. Am zweckmäßigsten bringt man 5 Th. Brom und 100 Th. Wasser in ein Stöpselglas und fügt nach und nach eine Lösung von 1 Th. Betorcinol in 50 Th. Wasser hinzu; vor dem Zusatz schüttelt man jedesmal um, so daß in der ganzen Flüssigkeit stets ein Ueberschuß von Brom ist. Sobald die Reaction vollendet ist,

*) Diese Annalen 168, 179.

läßt man das Ganze einige Minuten stehen und schüttelt dann kräftig um; das Brombetorcinol scheidet sich dann als weiche teigige Masse ab, die nach einiger Zeit hart wird.

Es empfiehlt sich, die Betorcinollösung mit kochendem Wasser herzustellen und sie unmittelbar vor dem Gebrauch schnell abzukühlen, wobei Erschütterungen möglichst zu vermeiden sind, da sonst das Betorcinol leicht auskrystallisirt. Das rohe Tetrabrombetorcinol löst man in Schwefelkohlenstoff, worin es sehr leicht löslich ist, giebt ein wenig Brom zu und überläßt die Lösung in einem lose bedeckten Becherglase der freiwilligen Verdunstung. Die großen farblosen Prismen von Brombetorcinol, die sich bilden, können leicht von den Spuren brauner harziger Materie befreit und durch Umkrystallisiren aus kochendem Petroleumäther gereinigt werden. So erhält man aus Betorcinol ungefähr 320 pC. seines Gewichts an Tetrabrombetorcinol.

Eine andere und vielleicht bequemere Methode das Betorcinol in sein Tetrabromderivat überzuführen ist die Behandlung mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Zu diesem Zweck setzt man eine Mischung von 5 Th. Brom mit 30 Raumtheilen Schwefelkohlenstoff zu 1 Th. feingepulvertem und gelinde erwärmtem Betorcinol in einem mit Kühler versehenen Kolben; das Betorcinol verschwindet nach und nach, während Ströme von Bromwasserstoff entweichen. Sobald das Betorcinol vollständig gelöst ist, wird die dunkelrothbraune Lösung, welche Dibrombetorcinol und überschüssiges Brom enthält, von Spuren eines schwarzen Theers in einen sauberen Kolben abgegossen und mit der gleichen Menge warmem Wasser geschüttelt, bis die Farbe nach und nach heller wird oder vollständig verschwindet; in letzterem Falle war nicht genug Brom vorhanden und man muß mehr zusetzen.

Die Schwefelkohlenstofflösung des Tetrabrombetorcinols wird von der aufschwimmenden Flüssigkeit getrennt, durch

Destillation concentrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen; die gebildeten Krystalle reinigt man in der oben beschriebenen Weise. Ein sehr reines Tetrabrombetorcinol erhält man ohne weiteres, wenn man auf reines farbloses Dibrombetorcinol in gelinder Wärme Bromwasser einwirken läßt und das Product aus Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther umkrystallisirt. Es krystallisirt in großen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 101° , die dem Tetrachlorbetorcinol im Aeußeren sehr ähnlich sind. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger in Petroleum. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Resultate :

0,267 g Substanz gaben 0,442 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_4Br_4O_2$	
Br	70,48	70,44.

Obwohl die Analyse kaum einen Zweifel darüber liefs, daß die aus Betorcinol durch überschüssiges Brom in Gegenwart von Wasser erhaltene Substanz wirklich das Tetrabromderivat von der Formel $C_8Me_2Br_2(OBr)_2$ war, so wurde doch noch zur weiteren Bestätigung der bei der Reaction sich bildende Bromwasserstoff quantitativ bestimmt. Zu dem Ende wurden zwei Betorcinolproben von je 0,2 g mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Wasser nach der zuerst beschriebenen Methode behandelt und in der wässrigen Lösung nach Beseitigung des Bromüberschusses der Bromwasserstoff bestimmt.

Die Resultate waren folgende :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
HBr	0,4696	0,4525	0,4586.

Die Beseitigung des Bromüberschusses geschah bei I durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit im offenen Gefäße, bis sie farblos geworden war, bei II durch Ausschütteln mit

Schwefelkohlenstoff; unter „Berechnet“ ist die Menge Bromwasserstoff aufgeführt, welche sich nach der Gleichung :

aus 0,2 g Betorcinol bilden mußs.

Dibrombetorcinol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$ oder $\text{C}_6\text{Me}_3\text{Br}_2(\text{OH})_2$. — Gleich dem Tetrachlorderivat wird auch das Tetrabromderivat von Jodwasserstoff leicht sogar in der Kälte angegriffen unter Bildung von Dibrombetorcinol. Nimmt man dagegen concentrirte Säure und kocht die Mischung einige Zeit, so geht die Wirkung weiter und es wird Betorcinol regenerirt. Man muß deshalb bei der Ueberführung der vierfach-gebromten in die zweifach-gebromte Verbindung mit einiger Vorsicht zu Werke gehen; aber selbst unter den günstigsten Umständen bleibt die Ausbeute weit hinter der theoretischen zurück. Das fein gepulverte Tetrabrombetorcinol wird zuerst in der Kälte mit etwas rothem Phosphor und einer Lösung von Jodwasserstoff (12 pC. Jod enthaltend) behandelt; nach 15 bis 20 Minuten wird die dunkelbraune Mischung im Wasserbad unter zeitweiligem Umschütteln so lange bei 60° digerirt, bis das freigewordene Jod durch den Phosphor wieder vollständig in Jodwasserstoff übergeführt ist; etwa zusammengeballtes Brombetorcinol muß zerdrückt werden. Endlich wird das Ganze zur Vollendung der Reaction 1 oder 2 Minuten gekocht und das nahezu farblose Dibrombetorcinol abfiltrirt, mit kaltem Wasser gründlich gewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet. Zur Reinigung krystallisirt man es nacheinander aus Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther (100 Th.) um.

Weit besser bezüglich der Ausbeute und weniger mühsam ist hingegen eine zweite Darstellungsmethode, die in der Behandlung von Orcinol mit Brom in Schwefelkohlenstoff besteht; unter diesen Umständen geht nämlich die Reaction nur bis zur Bildung des Dibromderivats, selbst wenn Brom im

Ueberschufs vorhanden ist, da zur Ueberführung von Di- in Tetrabrombetorcinol die Gegenwart von Wasser erforderlich ist. Eine Lösung von 8 Th. Brom in dem 100 fachen Volum Schwefelkohlenstoff wird zu 3 Th. fein gepulvertem Betorcinol gesetzt und die Mischung in einem Kolben mit Kühler einige Zeit digerirt; es entweicht Bromwasserstoff und das Betorcinol löst sich nach und nach auf. Nach halbstündigem Kochen wird die Schwefelkohlenstofflösung blafs braun und die Reaction kann als vollendet angesehen werden. Man hört jetzt auf zu kochen, giefst die klare Lösung von Spuren dunkelgefärbter Verunreinigungen, die an den Gefäfswänden anhaften, ab, und concentrirt sie durch Destillation, bis die Dibromverbindung auszukrystallisiren beginnt. Nach dem Erkalten werden die nahezu farblosen Krystalle abfiltrirt und nach dem Waschen mit etwas kaltem Schwefelkohlenstoff durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt. Die Mutterlauge sammt dem zum Waschen benutzten Schwefelkohlenstoff giebt zur Trockne destillirt eine weitere Menge von Dibrombetorcinol, das aber braun gefärbt ist und durch blofse Krystallisation aus einem seiner Lösungsmittel nicht farblos erhalten werden kann. Kocht man es dagegen in fein gepulvertem Zustande ein oder zwei Minuten mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, so wird die braune Verunreinigung unlöslich in Petroleumäther, so dafs jetzt das Brombetorcinol durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel leicht vollkommen rein erhalten wird. Es krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 155° und ist in seinem Verhalten zu Lösungsmitteln dem entsprechenden Chlorderivat sehr ähnlich.

0,219 g im Vacuum getrocknet gaben 0,280 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_8Br_2O_2$	
Br	54,05	54,41.

Der gefundene Bromgehalt zeigt, daß die Verbindung Dibrombetorcinol $C_8H_5Br_2O_2$ ist.

Die Thatsache, daß bei sorgfältigem Ausschluss jeder Spur von Wasser das Brom im Betorcinol nur 2 At. Wasserstoff ersetzt und ein Dibromderivat bildet, während bei Gegenwart von Wasser ein Tetrabromderivat entsteht, ist leicht verständlich, wenn man sich erinnert, wieviel größer die Energie der Bromwasserstoffbildung ist bei Gegenwart von Wasser; denn nach Thomson *) ist :

$$H + Br = 8440 \text{ c.}$$

$$\text{während } H + Br + aq. = 28376 \text{ c.}$$

Im Betorcinol werden die beiden Wasserstoffatome, welche mit Kohlenstoff im Benzolkern verbunden sind, verhältnismäßig leicht durch Brom ersetzt, so daß das Dibromderivat $C_8Me_2Br_2(OH)_2$ sich unter Entwicklung von gasförmigem Bromwasserstoff bildet.

Was dagegen die beiden an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen betrifft, so findet nur dann ein Ersatz derselben unter Bildung des Tetrabromderivats statt, wenn die weit größere Energie zur Wirkung kommt, womit die Bildung von Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von Wasser von statten geht.

Wir haben das Verhalten des Orcinols unter denselben Bedingungen untersucht und finden, daß es dem des Betorcinols durchaus ähnlich ist, indem lediglich Tribromorcinol gebildet wird, so lange kein Wasser zugegen ist.

Jodbetorcinol.

Monojodbetorcinol, $C_8H_5JO_2$ oder $C_8Me_2HJ(OH)_2$. — Dieses Derivat kann ähnlich wie MonojodorcinoI durch Einwirkung von Bleioxyd auf Betorcinol und Jod in ätherischer Lösung

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 770.

erhalten werden. Das Betorcinol wird in 50 Theilen trockenem Aether gelöst, 2 Theile Jod zugesetzt und sobald es sich völlig gelöst hat sehr fein pulverisirtes Bleioxyd nach und nach unter fortwährendem Umschütteln zugegeben, bis die Lösung sich entfärbt hat; die Operation wird am bequemsten in einer Stöpselflasche vorgenommen. Die beinahe farblose ätherische Lösung wird von dem Jodblei und dem überschüssigen Bleioxyd getrennt, der Rückstand mit Aether gewaschen, bis nichts mehr in Lösung geht, und der Waschäther zusammen mit der ursprünglichen Lösung aus dem Wasserbad zur Trockne destillirt. Den öligen Rückstand, welcher beim Stehen fest wird, kocht man mit Petroleumäther; bis auf einen geringen braunen Rückstand löst sich darin alles, und beim Erkalten setzt sich unreines Monojodbetorcinol in krystallisirtem Zustande daraus ab. Es kann durch wiederholte Krystallisation aus Petroleumäther gereinigt werden und schmilzt dann bei 93°. Das Jodbetorcinol ist sehr löslich in Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff; ebenso verhält sich die begleitende braune Verunreinigung. Es ist nur sehr spärlich löslich in kochendem Wasser, reichlicher in verdünntem Weingeist, krystallisirt jedoch aus letzterem nicht gut aus. Eine Jodbestimmung, mit vacuumtrockner Substanz ausgeführt, gab folgendes Resultat :

0,250 g Substanz gaben 0,222 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_9JO_2$	
J	48,11	47,99.

Dies entspricht dem für die Formel $C_8H_9JO_2$ berechneten Werth sehr genau.

Nitrosobetorcinol.

Mononitrosobetorcinol, $C_8H_9NO_2$ oder $C_8Me_3H(NO)(OH)_2$, wird leicht erhalten durch Einwirkung von Nitrosylsulfat auf

Betorcinol in wässriger Lösung. Man löst 2 Theile Betorcinol in 100 Theilen kochendem Wasser und gießt die Lösung nach dem Filtriren und Erkalten in eine Mischung von 7 Theilen meiner Nitrosylschwefelsäure*) (15 pC. N_2O_3 enthaltend) mit 200 Theilen Wasser, worauf fast augenblicklich ein glänzend orangerother Niederschlag erscheint. Nachdem man die Mischung 5 Minuten lang hat stehen lassen, filtrirt man den Niederschlag mit Hülfe der Saugpumpe ab, rührt ihn dann mit 100 Theilen Wasser an und filtrirt wieder; diese Operation wiederholt man zur Beseitigung der letzten Spuren freier Säure nochmals und trocknet schliesslich bei mäßiger Wärme. Man erhält auf diese Weise ungefähr eben so viel Nitrosobetorcinol, als man Betorcinol angewendet hatte. Nitrosobetorcinol ist mäßig löslich in kochendem Wasser und leicht in Alkohol, kann aber nicht leicht wieder in krystallisirtem Zustand erhalten werden. Es ist sehr leicht löslich in heissem Eisessig und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen glänzend rothen prismatischen Krystallen ab; es ist wenig löslich in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff, etwas mehr in heissem Benzol, aus dem es beim Erkalten auskrystallisirt, und leicht löslich in Aether.

Versuche zur Darstellung eines Nitrobetorcinols, sowohl von der Nitrosoverbindung aus, als auch durch directe Nitrirung von Betorcinol, gaben unbefriedigende Resultate, da nur amorphe flockige Substanzen erhalten wurden.

Eine Stickstoffbestimmung des Nitrosobetorcinols gab folgendes Resultat :

0,868 g Substanz gaben 24,6 ccm Stickstoff bei 2° und 770 mm
 = 24,574 ccm bei 0° und 760 mm = 0,08088 Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_6NO_8$	
N	8,838	8,878.

*) Diese Annalen 1868, 353.

Die Zahlen sind identisch mit den von der Formel $C_8H_9(NO)O_2$ verlangten.

Man sieht aus diesen Resultaten, daß durch die Wirkung der salpetrigen Säure auf Betorcinol nur ein Wasserstoffatom unter Bildung von Mononitrosobetorcinol durch die Nitroso-Gruppe ersetzt ist, obwohl Resorcinol und Orcinol bei gleicher Behandlung Dinitrosoderivate geben. Erwägt man, daß durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol — das Monohydroxyderivat des Benzols — ein Mononitrosophenol entsteht, in welchem die NO-Gruppe zur OH-Gruppe die Parastellung einnimmt, und daß von den drei Metadihydroxyderivaten des Phenols Resorcin und Orcinol Dinitrosoderivate geben, während Betorcinol nur ein Mononitrosoderivat giebt: so ist es nicht unwahrscheinlich, daß in dem letzteren die Parastellung in Bezug auf eine der OH-Gruppen durch eine CH_3 -Gruppe besetzt ist.

Von den vier möglichen Formeln für Betorcinol oder Dimethyldihydroxybenzol:

I.

II.

III.

IV.

ist I im Stande ein Dinitrosoderivat zu geben, in welchem die NO-Gruppen zu den OH-Gruppen in der Parastellung stehen, in IV sind die Parastellungen durch CH_3 -Gruppen besetzt, so daß es überhaupt kein Nitrosoderivat dieser Art bilden kann, in II und III dagegen ist nur je eine Parastellung frei, in welche die NO-Gruppe eintreten kann; II und III könnten hiernach nur Mononitrosoderivate bilden. Obwohl wir von dem Gesetze bezüglich des Eintritts der Nitroso-Gruppe in die Hydroxylderivate des Benzols noch viel zu wenig wissen, um ein sicheres Urtheil über diesen Punkt abgeben zu können,

so geben doch die Formeln II oder III mit gröfserer Wahrscheinlichkeit die Constitution des Betorcinols wieder, als I oder IV.

Die Säure, welche Betorcinol liefert.

Barbatinsäure, $C_{19}H_{20}O_7$. — Da das aus der *Usnea* dargestellte rohe Säuregemisch nur eine im Vergleich zu der vorhandenen *Usninsäure* sehr geringe Menge der Betorcinol liefernden Säure enthält, so stellten sich einer Trennung der beiden zuerst grofse Schwierigkeiten entgegen, und es gelang erst nach vielen fruchtlosen Versuchen von fractionirter Fällung und Krystallisation einen Weg aufzufinden, der eine Isolirung der neuen Säure mit Sicherheit ermöglicht.

Man filtrirt das rohe Säuregemenge, das aus der *Usnea barbata*, wie im ersten Theil dieser Arbeit beschrieben, mit Kalk extrahirt ist, ab, rührt es mit Wasser an, das mit Salzsäure stark sauer gemacht ist, und läfst es etwa eine Stunde stehen. Diese Behandlung ist zur vollständigen Zersetzung etwa noch vorhandenen Kalksalzes der Barbatinsäure nöthig. Die rohen Säuren werden dann abfiltrirt, gewaschen und in mäfsiger Wärme getrocknet. 1 Theil des gepulverten Säuregemisches wird nun mit 40 Theilen heifsem Benzol digerirt, welches alles bis auf eine geringe Menge dunkelgefärbter schleimiger Materie löst. Die filtrirte Benzollösung wird dann bis auf etwa ein Sechstel ihrer Volums abdestillirt, die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle gesammelt und dreimal nacheinander mit Aether behandelt, und zwar die ersten beiden Male in der Kälte, während man das dritte Mal die Säure eine halbe Stunde mit dem Aether kocht und dann erkalten läfst. (Im ganzen verwendet man 10 Thl. Aether.)

Die ätherischen Lösungen, welche alle Barbatinsäure und etwas *Usninsäure* enthalten, werden bis zur Trockne abdestillirt, der Rückstand in der Kälte mit der zur Lösung der Barbatin-

säure hinreichenden Menge Aether behandelt und von der rückständigen Usninsäure abfiltrirt, die nur spärlich in kaltem Aether löslich ist; zu der klaren ätherischen Lösung wird dann die gleiche Menge Benzol gegeben und die Mischung so lange destillirt, bis aller Aether und auch ein Theil des Benzols übergegangen ist; nach einigem Stehen scheidet sich jetzt nahezu reine Barbatinsäure in krystallisirtem Zustande aus, während die geringe Menge der anwesenden Usninsäure in dem Benzol gelöst bleibt.

Wenn man die Benzolmutterlauge, aus der das erste Quantum des Gemenges von Usnin- und Barbatinsäure sich abgeschieden hat, mit Wasser destillirt um alles Benzol zu beseitigen, so bleibt eine braune krystallinische Masse zurück, die hauptsächlich aus Usninsäure mit etwas Barbatinsäure besteht, welch' letztere durch Behandlung mit Aether u. s. w. in der eben beschriebenen Weise gewonnen werden kann.

Die so erhaltene Säure ist gewöhnlich schwach gefärbt und enthält Spuren von Usninsäure, kann aber durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden. Mit Vorthail kann auch ihre Eigenschaft benutzt werden, leicht ein sehr wenig lösliches saures Kaliumsalz zu bilden. Zu diesem Zweck wird die nahezu reine Barbatinsäure in einem geringen Ueberschuss sehr verdünnter Kalilauge gelöst und in die Lösung Kohlensäure eingeleitet; sobald das überschüssige Kali gesättigt ist, entsteht ein weißer geronnener Niederschlag des sauren Kalisalzes der Barbatinsäure. Man muß dann mit dem Einleiten von Kohlensäure sofort aufhören, da sonst etwa vorhandene Usninsäure ebenfalls niedergeschlagen wird.

Das Kalisalz wird nach dem Abfiltriren und Waschen in kaltem Wasser mit Hülfe einiger Tropfen Kalilauge gelöst und die klare Flüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert.

Die reine Barbatinsäure kann man dann abfiltriren, waschen, trocknen und aus Benzol umkrystallisiren. Sie kry-

stallisirt in farblosen Nadeln oder langen Blättchen, zuweilen auch in kurzen Prismen, die bei 186° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Betorcinol sich zersetzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende Resultate :

I. 0,142 g Substanz gaben 0,330 CO_2 und 0,072 H_2O .

II. 0,244 „ „ „ 0,567 „ „ 0,129 „

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_7$	Gefunden		Mittel
		I.	II.	
C	63,33	63,38	63,38	63,38
H	5,66	5,63	5,87	5,75
O	31,11	—	—	—
	100,00.			

Die Analyse dieser Säure stimmt auf die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_7$, welche zu Betorcinol $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ in derselben Beziehung steht, wie Evernsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7$ zu Orcinol $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, und es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, daß diese Säure eine Dimethylevernsäure ist. Da dies jedoch nicht als endgültig festgestellt betrachtet werden kann, so haben wir die neue Säure, weil sie gemeinschaftlich mit Usninsäure in *Usnea barbata* vorkommt, vorläufig *Barbatinsäure* genannt.

Wir haben auch *Cladonia rangiferina* untersucht und darin eine Säure gefunden, welche beim Kochen mit Kalk Betorcinol giebt; sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach mit Barbatinsäure identisch.

Vor kurzem ist es Hesse *) gelungen, durch Behandlung einer auf Calisayarinde gewachsenen *Usnea* mit Kalk und verdünntem Alkohol eine Säure darzustellen, welche er „Usnetinsäure“ nennt (Schmelzp. 172°). Aber obwohl diese Säure in manchen ihrer Eigenschaften der Barbatinsäure gleicht, so macht es doch der viel niedrigere Schmelzpunkt und der höhere Kohlenstoffgehalt (65,08 p.C.) der ersteren unwahrscheinlich, daß

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1326.

sie identisch sind, besonders da Hesse angiebt, daß seine Säure beim Erhitzen kein Sublimat giebt. Es mag indessen immerhin auf die wohlbekannte Thatsache aufmerksam gemacht werden, daß derartige Flechtensäuren, die als Derivate des Orcinols aufgefaßt werden können, wie Lecanor- und Everssäure, beim Kochen mit Alkohol sehr leicht ätherartige Verbindungen geben, und daß, während wir den Alkohol bei Darstellung der Barbatinsäure absichtlich ausgeschlossen haben, Hesse nicht nur verdünnten Alkohol und Kalk zur Extraction des Säuregemisches aus der Flechte verwandte, sondern daß er auch seine Usnetinsäure durch Auflösen in heißem verdünnten Alkohol und Verdunsten der Lösung reinigte.

Ueber die Phosphorescenz der organischen und organisirten Körper;

von *Bronislaus Radziszewski.*

(Eingelaufen den 19. April 1880.)

Die Phosphorescenz organisirter Körper zog schon seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Biologen, Physiker und Chemiker auf sich; allein die bisherigen Forschungen über diesen Gegenstand führten keineswegs zur Erklärung des Chemismus dieser Erscheinung, und nur in einem Punkte ist man enig geworden, nämlich, daß das Vorhandensein des Sauerstoffs dabei unumgängliche Bedingung ist. Pflüger *) widmet in seiner Arbeit *über die physiologische Verbrennung in den lebendigen Organismen* den Phosphorescenzerschei-

*) Pflüger's Archiv für gesammte Physiologie 10, 275.