

liche Mengen Glycolsäure erhalten \*). Niemals habe ich aber *Glycerinsäure* auffinden können. Ich kann also die *wiederholten* Angaben von Claus \*\*) über diesen Gegenstand, daß dabei Glycerinsäure als Oxydationsproduct eines zuerst vorhandenen Aldehyds der Glycerinsäure,  $C_3H_6O_3$ , an der Luft auftrete, *durchaus nicht bestätigen*. — Ob bei der Oxydation des s. g. Propylphycits mit Salpetersäure Glycerinsäure entsteht, wie Claus angiebt, hängt sicher davon ab, ob das Rohproduct, welches reichlich Glycerin enthalten muß, verwandt wurde. Ich muß indessen annehmen, daß auch die von mir erhaltene s. g. Propylphycit-säure noch nicht rein war.

Marburg, April 1870.

---

## Ueber einige Flechten;

von *J. Stenhouse* \*\*\*).

Durch die Freundlichkeit des Herrn W. Carruthers, welcher in der botanischen Abtheilung des britischen Museums beschäftigt ist, habe ich eine beträchtliche Menge Flechten aus der Nachbarschaft von Moffat in Schottland erhalten.

---

\*) Zugleich entsteht dabei eine eigenthümlich scharf riechende, ätherartige Flüssigkeit, von der ich erwarte, daß sie ein Derivat des Aldehyds  $C_3H_6O_3$  ist, entstanden aus dem Bromdichlorhydrin,  $C_3H_5BrCl_2O$ , und Alkohol nach analoger Reaction, wie ich sie für Bildung von Aldehyd aus Aethylenbromür nachgewiesen habe. Die Entscheidung über diese von mir schon früher (diese Annalen CXLVII, 120) ausgesprochene Vermuthung wird sich ergeben, wenn ich das Bromdichlorhydrin rein isolirt habe.

\*\*) Diese Annalen CXLVI, 244 und CLIII, 110.

\*\*\*) Aus d. Proceedings of the Royal Society XVIII, 222 vom Verfasser mitgetheilt.

Es waren *Cladonia rangiferina* und ein Gemenge von *Usnea barbata* und *Evernia prunastri*, welche letztere sorgfältig ausgelesen wurde — eine ziemlich langwierige Operation, da die Flechten sehr in einander gewirrt waren.

*Usnea barbata. — Usninsäure.*

Um die Usninsäure aus dieser Flechte zu erhalten, wurde die letztere etwa 30 Minuten lang mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium macerirt, ausgedrückt, noch ein- oder zweimal in ähnlicher Weise behandelt, und die trübe Lösung dann mittelst Salzsäure, die in geringem Ueberschusse angewendet wurde, gefällt. Die so erhaltene rohe dunkelgrüne Säure wurde mit Kalkmilch und einer beträchtlichen Menge warmen Wassers (von 40° C.) gemischt, filtrirt, und die klare citronenfarbige Lösung von usninsaurem Calcium mit Salzsäure angesäuert. Die Säure wurde so in blafsgelben Flocken gefällt, welche gesammelt wurden.

Der Grund für diese Abänderung des früher \*) von mir vorgeschlagenen Verfahrens ist, dafs, wenn auch die Usninsäure einmal erst ausgezogen sich leicht in Kalkmilch auflöst, doch die Erschöpfung der hier in Rede stehenden und mehrerer anderer dichter Flechten eine oftmalige Wiederholung der Behandlung erfordert, wenn man Kalk anwendet, während zwei oder drei Behandlungen mit kohlensaurem Natrium hinreichend sind.

Die auf diese Art erhaltene theilweise gereinigte Usninsäure wurde leicht vollends gereinigt durch Benutzung der dieser Säure eigenthümlichen Eigenschaft, bei dem Kochen mit Kalk ein unlösliches Calciumsalz zu bilden. Die rohe gelbe Säure wurde mit Wasser und einem Ueberschusse von

---

\*) Diese Annalen LXVIII, 98.

gelöschtem Kalk in einen Kolben gegeben, und das Gemische 20 bis 30 Minuten lang gekocht. Das unlösliche usninsäure Calcium wurde gesammelt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, und der Kalk dann durch Kochen des Salzes mit einem schwachen Ueberschusse von Salzsäure entfernt. Die ziemlich reine Usninsäure wurde dann gesammelt und mit siedendem Wasser gut ausgewaschen. Rathsam erschien es, das Digeriren mit Salzsäure eine halbe Stunde lang andauern zu lassen, da die Säure dadurch dichter und leichter zu sammeln wurde. Durch diese abwechselnde Behandlung mit Kalk und mit Säure wurde eine große Menge einer dunkel gefärbten Verunreinigung beseitigt. — Dieses Verfahren ist das beste, um Usninsäure in einem leidlichen Zustande von Reinheit aus Rückständen zu gewinnen.

Doch wurde es, wenn es sich um die Darstellung beträchtlicher Mengen Usninsäure handelte, besser befunden, den blafsgelben Usninsäureteig, wie er durch Fällung aus der Kalklösung erhalten war, mit einer kleinen Menge Wasser zu kochen, unter allmählichem Zusatz einer Lösung von Aetznatron in solcher Menge, dafs fast die ganze Menge der Usninsäure gelöst wurde. Die Flüssigkeit wurde dann bei Seite gesetzt, um zu krystallisiren, nach dem Erkalten die sehr dunkel gefärbte überstehende Mutterlauge decantirt, und die Krystalle von usninsäurem Natrium ein- oder zweimal durch Decantiren mit einer kleinen Menge kalten Wassers gewaschen. Es wurde dann wieder aufgelöst und ein- oder zweimal in derselben Weise umkrystallisirt.

Das fast reine usninsäure Natrium wurde nun in einer beträchtlichen Menge heifsen Weingeistes aufgelöst, filtrirt und die siedende Lösung stark mit Essigsäure angesäuert. Die Usninsäure schied sich dann in feinen Nadeln aus, welche nach dem Erkalten gesammelt, mit kaltem Weingeist (in welchem sie fast unlöslich sind) gut gewaschen und behufs

vollständiger Reinigung aus siedendem Weingeist umkrystallisirt wurden.

War jedoch die Menge der Säure, mit welcher zu operiren war, nur klein, so ergab sich als das beste Verfahren, die Säure mittelst Aetznatronlösung in einer großen Menge siedenden Weingeistes aufzulösen, von den ungelöst gebliebenen Verunreinigungen abzufiltriren und mit Essigsäure stark anzusäuern. Die bei dem Erkalten der Lösung in breiten Nadeln auskrystallisirende fast reine Usninsäure wurde gesammelt, gewaschen und zwei- bis dreimal aus Weingeist umkrystallisirt.

Ein durch Kochen mit Kalk gereinigtes Präparat ergab 62,53 pC. C und 5,13 pC. H, ein durch wiederholtes Umkrystallisiren der rohen Säure aus Weingeist gereinigtes 62,79 pC. C und 4,99 pC. H; Hesse hatte in dieser Säure 62,80 pC. C und 5,00 pC. H gefunden. Dieser Chemiker \*) hat die, auch von mir angenommene Formel  $C_{18}H_{18}O_7$  aufgestellt, nach welcher sich 62,43 pC. C und 5,20 pC. H berechnen. In den von W. Knop, Rochleder und Heldt sowie von mir 1848 veröffentlichten Analysen war der Procentgehalt an Kohlenstoff um etwa 0,75 pC. höher, als oben angegeben, gefunden und die Formel  $C_{19}H_{16}O_7$  abgeleitet worden.

*Usninsaures Natrium.* — Dieses Salz wurde am Besten dargestellt durch Zusatz von 1 Theil reiner Usninsäure zu 20 Theilen siedenden Wassers und Zufügen von genügend viel Aetznatronlösung um fast die ganze Menge der Säure zu lösen, Filtriren und Stehenlassen zur Krystallisation. Nach einmaligem Umkrystallisiren ergab es 6,18 u. 6,30 pC. Na; nach der Formel  $C_{18}H_{17}NaO_7$  berechnen sich 6,25 pC.

---

\*) Diese Annalen CXVII, 345.

— Das Salz krystallisirt in blafsgelben seideartigen Nadeln, ist nicht sehr löslich in kaltem Wasser, löslicher in Weingeist. Es wird leicht durch Kohlensäure zersetzt; so zwar, dafs, wenn reines usninsaures Natrium eine Zeit lang der Luft ausgesetzt ist, es Kohlensäure absorbirt und nicht mehr vollständig in Wasser löslich ist. Leitet man einen Kohlensäurestrom durch eine wässerige Lösung des Salzes, so wird die Usninsäure vollständig ausgefällt.

*Usninsaures Calcium.* — Als reine Usninsäure mit Weingeist befeuchtet und dann in einem Mörser mit Kalkmilch zusammengerieben wurde, ging sie Verbindung ein unter Bildung eines tiefgelben Teiges, der, nach Zusatz von mehr Wasser und Filtriren, eine citronenfarbige Lösung gab, in welcher usninsaures Calcium und Kalkhydrat enthalten waren. Bei dem Erhitzen wurde diese Lösung trübe, und nachdem sie einige Zeit hindurch im Kochen erhalten worden, war die ganze Menge der Usninsäure in Form einer unlöslichen Calciumverbindung ausgeschieden, welche kleine tiefgelbe rhomboïdale Krystalle bildete. Obgleich ich mehrere Analysen dieser Verbindung ausführte, mit Präparaten die zu verschiedenen Zeiten dargestellt waren, konnte ich dieselbe doch nicht von constanter Zusammensetzung erhalten, was vermuthlich darauf beruhte, dafs sie mit veränderlichen Mengen von kohlenurem Calcium und Kalkhydrat gemischt war. — Die Bildung dieses unlöslichen Calciumsalzes ist sehr charakteristisch für die Usninsäure und giebt ein ausgezeichnetes Mittel für den Nachweis derselben ab. Wie das Natriumsalz wird auch dieses Calciumsalz durch Kohlensäure vollständig zersetzt. Die Usninsäure scheint hiernach eine nur sehr schwache Säure zu sein.

Ein Versuch wurde gemacht, *usninsaures Aethyl* durch Behandlung von usninsaurem Silber mit Aethyljodür darzustellen; doch ohne Erfolg. — Bei der Behandlung der

Usninsäure mit Brom wurde sie vollständig zersetzt und zu einem orangefarbenen unkrystallisirbaren Harz umgewandelt.

*Evernia prunastri.* — *Evernsäure.*

Die Evernsäure und die Usninsäure, welche in dieser Flechte enthalten sind, wurden in der Weise ausgezogen, dafs die Flechte zwei- oder dreimal nach einander, jedesmal etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit Kalkmilch macerirt, die Lösung der beiden Säuren dann filtrirt, mit einem geringen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure gefällt, der Niederschlag gesammelt und getrocknet wurde. Um die Evernsäure aus dem Gemische auszuziehen, wurde dasselbe etwa 5 Minuten lang mit 4 Theilen siedenden Alkohols geschüttelt und die Flüssigkeit filtrirt; die ungelöst gebliebenen Säuren wurden 2- oder 3 mal mit derselben Menge siedenden Alkohols behandelt, und die in Lösung gegangene Evernsäure durch Zusatz eines gleichen Volums Wasser ausgeschieden. Auf diese Art wurde die Evernsäure, da dieselbe in siedendem Alkohol leicht löslich ist, grofsentheils von der Usninsäure getrennt, welche sich in dieser Flüssigkeit nur schwierig auflöst, wenn sie nicht mit derselben beträchtlich lange digerirt wird. Die so erhaltene rohe Evernsäure betrug etwa ein Dritteltheil von dem ursprünglichen Säuregemische; sie wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Weingeist gereinigt, unter Beachtung der Vorsicht, dafs sie nicht irgend längere Zeit mit der Flüssigkeit digerirt wurde. Das Verfahren wird dadurch wesentlich erleichtert, dafs man die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen durch Anwendung eines Bunsen'schen Vacuumfilters vollständig trennt.

Reine Evernsäure, wie dieselbe bereits von mir \*) und von Hesse \*\*) beschrieben worden, besteht aus Aggregaten

---

\*) Diese Annalen LXVIII, 84.

\*\*) Daselbst CXVII, 298.

kleiner Nadeln, welche bei  $164^{\circ}$  C. schmelzen. Sie ist eine schwache Säure und zersetzt Lösungen von zweifach-kohlensaurem Natrium nicht in der Kälte; da jedoch der anhängende Farbstoff in dieser Flüssigkeit etwas löslich ist, so läßt sich die letztere dazu anwenden, die rohe Säure von dieser Verunreinigung großentheils zu befreien. Die Lösung des evernsauren Calciums wird durch einen lange einwirkenden Strom von Kohlensäure zersetzt, unter Ausfällung von kohlensaurem Calcium und unveränderter Evernsäure.

Auf theoretische Gründe hin ist angegeben worden \*), dafs bei der Einwirkung von Kali- oder Barythydrat die Evernsäure zu Orsellin- und Everninsäure gespalten werde. Diese Voraussagung ist jedoch nicht richtig, sofern ich, meiner früheren Angabe \*\*) entsprechend, auch jetzt finde, dafs Everninsäure hierbei als das einzige fixe Product auftritt.

*Tetrabromeverssäure.* — Vollkommen trockene und fein gepulverte Evernsäure wurde in der Kälte mit einem geringen Ueberschusse von wasserfreiem Brom behandelt; grofse Mengen Bromwasserstoffsäure wurden entwickelt und eine bromhaltige Verbindung gebildet. Um zu vermeiden, dafs ein Theil der angewendeten Säure der Einwirkung des Broms entgehe, wurde das Product fein gepulvert und nochmals mit Brom behandelt. Nach längerem Stehenlassen, damit das überschüssige Brom sich verflüchtige, wurde die fein gepulverte Verbindung mit Schwefelkohlenstoff gut gewaschen, um die letzten Spuren von Brom hinwegzunehmen zusammen mit einer geringen Menge eines harzigen Körpers, welcher zu gleicher Zeit gebildet wird. Durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wird die Tetrabromeverssäure ganz rein erhalten. Bei der Analyse

---

\*) Watts' Dict. Chem. II, 611.

\*\*) Diese Annalen LXVIII, 86.

ergab sie Zahlen, welche der Formel  $C_{17}H_{12}Br_4O_7$  entsprechen : Gefunden wurden 31,64 pC. C, 2,03 pC. H und 49,44 pC. Br, während sich nach der angegebenen Formel 31,48 pC. C, 1,86 pC. H und 49,48 pC. Br berechnen. Diese Verbindung ist also Evernsäure, in welcher 4 Aeq. Wasserstoff durch Brom ersetzt sind.

Die Tetrabromevernsäure ist ziemlich löslich in heissem Alkohol, aus welcher Lösung sie bei längerem Stehen derselben in kleinen farblosen Prismen auskristallisirt. Sie ist unlöslich in Wasser und in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in heissem Benzol, leicht löslich in Aether, welchen sie bei raschem Verdampfen als ein durchsichtiges farbloses Harz zurückläßt; sie schmilzt bei  $161^{\circ}$  C. Die Säure ist sehr löslich in Lösungen von Alkalien, und diese Flüssigkeiten trocknen bei dem Verdampfen zu einer gummiartigen Masse ein. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird sie zersetzt.

*Usninsäure aus Evernia prunastri.* — Die bei der Darstellung der Evernsäure ungelöst gebliebene Usninsäure hielt gewöhnlich Spuren der ersteren Säure, auch nach wiederholter Behandlung mit Alkohol, zurück; aber diese Verunreinigung wurde durch Kochen mit Kalk, nach dem in dem ersten Theile dieser Abhandlung beschriebenen Verfahren, vollständig beseitigt. Die Evernsäure und andere Verunreinigungen wurden hierdurch zersetzt und entfernt, und die Usninsäure hinterblieb in der Form eines unlöslichen Calciumsalzes. Die von dem Kalk abgeschiedene und gereinigte Säure schmolz bei  $202^{\circ}$  C., und ergab bei der Analyse 62,63 pC. C und 5,11 pC. H, während sich nach der Formel  $C_{18}H_{18}O_7$  62,43 pC. C und 5,20 pC. H berechnen. Hiernach hat die Usninsäure aus der *Evernia prunastri* dieselbe Zusammensetzung wie die aus der *Usnea barbata*; sie hat auch denselben Schmelzpunkt und stimmt mit ihr in allen anderen Eigenschaften überein.



*Cladonia rangiferina.* — Cladoninsäure,  $\beta$ -Orcin.

Ich hatte 1848 \*) aus der *Cladonia rangiferina* die darin enthaltene Flechtensäure ausgezogen und bei der Analyse für dieselbe die nämliche Zusammensetzung wie für die Usninsäure gefunden, mit welcher die erstere Säure auch nach den Eigenschaften sehr nahe überein kommt. Hesse hat jedoch beobachtet \*\*), dafs der Schmelzpunkt dieser Säure (175° C.) von dem der gewöhnlichen Usninsäure (203° C.) verschieden ist, und schlug deshalb, mit Rücksicht auf die grofse Aehnlichkeit welche sie im Allgemeinen mit der gewöhnlichen Usninsäure zeigt, vor, sie als  $\beta$ -Usninsäure zu bezeichnen.

Ich hatte früher \*\*\*) durch trockene Destillation eines Gemisches der Säuren aus *Cladonia rangiferina* und verschiedenen Arten von *Usnea*  $\beta$ -Orcin erhalten, aber ich habe in der letzten Zeit gefunden, dafs die gewöhnliche, bei 203° schmelzende Usninsäure, welche aus *Evernia prunastri*, *Ramalina calicaris* und den verschiedenen *Usnea*-Arten erhalten war, bei der Destillation keine Spur  $\beta$ -Orcin giebt, während im Gegentheil die aus *Cladonia* ausgezogene Säure (die bei 175° schmelzende  $\beta$ -Usninsäure Hesse's) bei gleicher Behandlung  $\beta$ -Orcin liefert, und sich somit auch bezüglich ihrer Zersetzungsproducte, wie bezüglich ihres Schmelzpunktes, von der gewöhnlichen Usninsäure bestimmt verschieden zeigt. Unter diesen Umständen erscheint es mir besser, die Säure aus *Cladonia rangiferina* als „Cladoninsäure“ zu bezeichnen, anstatt ihr die von Hesse vorgeschlagene Benennung „ $\beta$ -Usninsäure“ beizulegen.

---

\*) Diese Annalen LXVIII, 98.

\*\*) Daselbst CXVII, 347.

\*\*\*) Daselbst LXVIII, 104.

Ich hoffte, die Cladoninsäure einer sorgfältigeren Untersuchung unterwerfen zu können, und verschaffte mir in dieser Absicht eine grössere Menge der *Cladonia rangiferina* aus der Gegend von Moffat. Dieselbe wurde indessen unglücklicher Weise erst im Anfang December gesammelt, und ich war erstaunt zu finden, daß sie kaum eine Spur Cladoninsäure oder einer ähnlichen Säure enthielt. Ich beabsichtige, in dem Sommer mir eine andere Quantität zu verschaffen, und hoffe, daß ich dann bessere Resultate erhalte.

Schließlich habe ich Herrn C. E. Groves für die Beihilfe zu danken, welche er mir bei dieser Untersuchung geleistet hat.

---

## Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

---

77) Ueber das Toluylenoxyd oder Desoxybenzoïn,  
 $C_{14}H_{12}O$ ;

von *H. Limpricht* und *H. Schwanert*.

---

Diese Verbindung wurde 1860 von Zinin entdeckt. Er \*) erhielt sie bei Behandlung zuerst des Benzoïns, später \*\*) des Chlorbenzils mit Zink und Salzsäure, und giebt der letzteren Methode als der vortheilhafteren den Vorzug. — Wir glaubten diese Verbindung auch schon bei Zerlegung des essigsäuren Toluylens mit weingeistigem Kali erhalten zu

---

\*) Diese Annalen CXIX, 179; CXXVI, 218.

\*\*) Daselbst CXLIX, 375.