hat. Die auf diese Art erhaltene stickstofffreie Säure löst sich leicht in Aether auf und giebt mit Baryt ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Das Silbersalz löst sich in kochendem Wasser ziemlich reichlich auf und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln. Beim Erhitzen entwickelt dasselbe Bittermandelöl. Die Analyse führte zur Formel: $C_{18} H_7 O_7, AgO$.

Glycocoll auf dieselbe Art behandelt, liefert ebenfalls eine stickstofffreie Säure, deren Formel ich zwar nicht durch Versuche festgestellt habe, welche aber wahrscheinlich $C_4 H_4 O_6$ ist, indem $C_4 H_5 NO_4 - NH_3 + 2 HO = C_4 H_4 O_6$ ist. Auch aus Leucin habe ich bei gleicher Behandlung eine in Aether leicht lösliche, öartige Säure dargestellt, welche indessen krystallisirbare Salze liefert. Ihre Formel ist wahrscheinlich:

Der von Laurent und Gerhardt kürzlich hervorgehobenen Analogie nach würde Sarkosin bei gleicher Behandlung eine der Milchsäure isomere Säure liefern, indem: $C_6 H_7 NO_4 - NH_3 + 2 HO = C_6 H_6 O_6$ ist; so daß man demnach diese drei Körper als Amide der unter sich in augenfälliger Beziehung stehenden Säuren: $C_4 H_4 O_6$, $C_6 H_6 O_6$, $C_{12} H_{12} O_6$ betrachten könnte.

In einem der nächsten Hefte dieser Annalen hoffe ich die genauere Untersuchung dieser Körper geben zu können.

Ueber die näheren Bestandtheile einiger Flechten; von Dr. John Stenhouse.

Die Prüfung der näheren Bestandtheile von Flechten, und hauptsächlich solcher, die mit Ammoniak rothe Farbstoffe liefern, hat schon zu einer in der Geschichte der organischen Chemie vergleichungsweise frühen Periode die Aufmerksamkeit einiger der ausgezeichnetsten Chemiker auf sich gezogen, und die Ar-

beiten von Robiquet, Heeren, Dumas und Kane haben die Kenntniß derselben bedeutend gefördert. Seit den letzten vier oder fünf Jahren haben Schunck, Rochleder, Heldt und Knop den Gegenstand von Neuem aufgenommen und unsere Bekanntschaft mit diesem interessanten, aber etwas schwierig zu bearbeitenden Felde der organischen Chemie beträchtlich ausgedehnt. Unter den letzt angeführten Herren gebührt wohl Schunck die Ehre, am meisten zur Beleuchtung des Gegenstandes beigetragen zu haben.

Etwa vor zwei Jahren wurde meine Aufmerksamkeit durch Herrn Dr. Pereira auf eine *Roccella*-Species gerichtet, welche neuerdings von dem Cap der guten Hoffnung nach London gebracht worden war, von den dortigen Archyl-Fabrikanten aber wegen ihres geringen Gehalts an Farbstoff verworfen wurde. Diese Flechte ist von ansehnlicher Stärke, — etwa 8 bis 10 Zoll lang; sie wurde von einem ausgezeichneten Botaniker, dem ich sie zur Prüfung übergab — Herrn Dr. Scouler von Dublin — für eine Varietät der *Roccella tinctoria* erklärt. Schon eine oberflächliche Untersuchung liefs mich bald die Ursache auffinden, warum die Archyl-Fabrikanten diese Drogue für untauglich erklärten, denn in der That war nur sehr wenig darin enthalten von dem krystallinischen Princip, das mit Ammoniak jenen rothen Farbstoff liefert. Ich fand an dessen Stelle eine bedeutende Quantität eines andern krystallinischen Körpers, auf den Ammoniak keine Einwirkung hat, und welcher, wie es scheint, bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist. Da ich es von Wichtigkeit hielt, festzustellen, ob die rothen Farbstoffe, welche man von den verschiedenen Flechten durch die Einwirkung von Ammoniak erhält, von demselben krystallinischen Princip resultiren, welches von Schunck unter dem Namen *Lecanorin* beschrieben worden ist, so verschaffte ich mir einige Quantitäten von den verschiedenen Flechten, die gewöhnlich von den Archyl-Fabrikanten angewendet werden, um sie einer Untersuchung zu un-

terwerfen. -- Diese Flechten bestanden : 1) aus einer durch ihre Gröfse sich auszeichnenden Varietät von *Roccella tinctoria* von der Westküste von Südamerika; 2) aus der *Roccella tinctoria* vom Cap der guten Hoffnung; 3) aus der *Roccella Montagnei* von Angola; und 4) aus der *Lecanora tartarea*. Ich war mit der Untersuchung dieser Flechten schon ziemlich vorangeschritten und ebenso mit einer andern von *Evernia Prunastri*, als die hübsche Arbeit von Schunck über die Angola-Flechte im Druck erschien, welche darlegte, dafs zum wenigsten zwei solcher Stoffe in diesen Flechten existiren, die die bekannte rothe Farbe liefern. Ich werde nun in dem Folgenden einige nähere Details über die Resultate meiner Untersuchungen geben.

I. Die südamerikanische Varietät von *Roccella tinctoria*.

Diese Flechte, von welcher bedeutende Sendungen von der Westküste von Südamerika kommen, findet sich, wie ich Ursache habe zu glauben, in der Nachbarschaft von Lima und Valparaiso. Es ist eine grofse schöne, 6 bis 8 Zoll lange Flechte, und manche ihrer Verzweigungen sind von der Stärke eines Gänsekiels. Herr Dr. Scouler erklärte sie für eine gröfsere Varietät der *Roccella tinctoria*. Die Flechte wurde nach dem Zerschneiden, mit einer beträchtlichen Menge Wasser für einige Stunden macerirt und dann mit einer Quantität abgelöschtem Kalkes versetzt; das Ganze gut umgerührt und dann absetzen gelassen. Die klare, leicht gelb gefärbte Flüssigkeit wurde abgezogen, filtrirt und der Rückstand von Neuem mit der Hälfte Wasser versetzt, nach viertelstündigem Stehen, wie vorher durch Filtriren und Pressen von der Flüssigkeit befreit und beide Auszüge vermischt. Um die Flechte vollständig zu erschöpfen, mufs ein bedeutender Ueberschufs von Kalkhydrat angewendet werden, doch darf die Mischung nicht zu lange stehen, indem sonst das krystallinische Princip darin sich oxydirt und braun

färbt. Auf Zusatz von Salzsäure zu dem Kalkauszuge erhält man den ganzen Gehalt der Flechte an färbendem Princip als einen weissen gelatinösen Niederschlag. Dieser wurde durch Decantiren und wiederholtes Waschen von der anhängenden Salzsäure befreit, auf einem Tuche gesammelt und sofort auf einer Gypsplatte getrocknet. Nachdem der grösste Theil der anhängenden Feuchtigkeit entfernt war, wurde der Niederschlag in heissem Weingeist gelöst, und zwar mit Vermeidung von Kochen, da solches die Bildung einer Aethylverbindung zur Folge haben würde. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung hatte sich das färbende Princip in kleinen weissen, sternförmig vereinigten Krystallen abgesetzt. Wenn die erste Krystallisation noch etwas gefärbt erscheinen sollte, so erhält man durch nochmaliges Auflösen und Digeriren mit gereinigter Thierkohle ein vollkommen farbloses Product. Die angegebene ist die beste Methode, um sich das färbende Princip dieser Flechte, welchem ich den Namen Orsellsäure geben werde, in reinem Zustande zu verschaffen. Die Orsellsäure kann ebenfalls dargestellt werden durch Auskochen der Flechte mit bedeutenden Quantitäten von Wasser und Reinigen der erhaltenen Krystalle durch wiederholtes Lösen in Weingeist, da aber auf diese Weise ein grosser Theil der Substanz zerstört wird, so ist diese Methode viel weniger vortheilhaft. Diese Verfahrensart ist von Schunck befolgt worden zum Ausziehen seiner Erythrinsäure aus der Angola-Flechte. Ausser dem grossen Verlust an Substanz, den man dabei erleidet, fand ich immer, dafs die mit heissem Wasser so ausgezogene Orellsäure, selbst nach wiederholtem Krystallisiren aus Alkohol, nie ganz frei war von Beimengungen einer harzartigen und einer fettigen Materie, die nur durch Auflösen in Kalk- oder Barytwasser und wiederholte Krystallisation auf die oben angegebene Weise entfernt werden konnte.

(Alpha-) Orsellsäure.

Orsellsäure ist beinahe unlöslich in kaltem Wasser, doch löst sie sich — obwohl spärlich — in kochendem und setzt sich daraus in kleinen prismatischen Krystallen ab. In kaltem Alkohol und Aether löst sie sich leicht und in grosser Quantität in kochendem. Die alkoholische Lösung röthet deutlich Lackmus. Die Säure neutralisirt die Alkalien und alkalische Erden und bildet damit lösliche krystallisirbare Salze. Die am meisten charakteristische Reaction, durch welche die Säure sehr leicht nachgewiesen werden kann, ist die tief rothe Färbung, die sogleich erscheint, wenn sie mit einer Lösung von Bleichkalk zusammengebracht wird. Die rothe Farbe zeigt sich aber blofs für einen Augenblick, geht dann in Braun und Gelb über und verschwindet endlich vollständig, wenn ein Ueberschufs von Bleichkalk zugesetzt war. Es ist dieses eine Eigenschaft, welche die Orsellsäure gemein hat mit den meisten dieser rothen Farbstoffe der Flechten, mit denen wir bekannt sind. Die Orsellsäure wird durch diese Einwirkung von Bleichkalk sehr schnell oxydirt und in eine dunkelgrüne unkrystallisirbare Materie verwandelt. Die Reaction von Bleichkalk, in Berührung mit den genannten Stoffen, bildet einen hübschen Vorlesungsversuch. Es läfst sich am besten zeigen, indem man eine verdünnte Lösung von Bleichkalk in eine Schale giefst, die einen alkoholischen oder alkalischen Auszug der Flechte, oder am besten den gallertartigen Niederschlag selbst enthält; man hat blofs darauf zu sehen, dafs derselbe frei von anhängender Säure sey. Eine Lösung der Orsellsäure in kaustischem Ammoniak, für einige Zeit der Luft ausgesetzt, nimmt eine prächtige rothe Farbe an, die durch Stehen nach und nach dunkler und mehr purpurfarben wird. Beim Erhitzen auf dem Platinmesser verbrennt die Säure mit gelber Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; durch trockene Destillation liefert sie etwas empyreumatisches Oel und Orcin. Die neutrale ammoniakalische Lösung der Orsellsäure giebt mit

salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen weissen Niederschlag, der sich übrigens schnell zersetzt. Sie wird ebenfalls gefällt durch basisches, doch nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd.

I. 0,216 Grm. der bei 100° C. getrockneten Säure gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,475 Kohlensäure und 0,098 Wasser.

II. 0,233 Grm. gaben 0,521 Kohlensäure und 0,105 Wasser.

III. 0,3033 Grm. gaben 0,676 Kohlensäure und 0,1361 Wasser.

	berechnet		gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
32 C	192	60,00	59,95	60,98	60,78
16 H	16	5,00	5,03	5,00	4,98
14 O	112	35,00	35,02	34,02	34,24
	320	100,00	100,00	100,00	100,00.

Nach diesen Analysen ist die rationelle Formel für das Hydrat der (Alpha-) Orsellsäure $C_{32} H_{13} O_{13} + HO$.

Barytsalz.

Zur Darstellung des Barytsalzes wurde die reine Orsellsäure in einem leichten Ueberschufs von kaltem Barytwasser gelöst und ein Strom von Kohlensäure durch die Lösung geleitet, bis zur vollständigen Abscheidung des überschüssigen Baryts. Der Niederschlag, welcher aus kohlensaurem Baryt und dem organischen Salz bestand, wurde auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Durch Behandlung mit heifsem Alkohol löste man alsdann das Salz, welches sich nach dem Filtriren in kleinen sternförmigen Krystallen absetzte.

(Alpha-) orsellsaurer Baryt.

I. 0,593 Grm. des Salzes gaben 0,149 kohlen. Baryt = 0,1156 BaO = 19,49 pC. BaO.

II. 0,350 Grm. des Salzes gaben 0,088 BaO, CO_2 = 0,0682 BaO = 19,49 pC. BaO.

III. 0,505 Grm. des Salzes gaben 0,126 BaO, $\text{CO}_2 = 0,0977 \text{ BaO} = 19,34 \text{ pC. BaO.}$

I. 0,1505 Grm. des Salzes gaben 0,264 CO_2 und 0,052 Wasser.

II. 0,5773 Grm. des Salzes gaben 1,041 CO_2 und 0,197 Wasser.

berechnet			gefunden		
			I.	II.	III.
32 C	192	49,56	49,36	49,18	„
15 H	15	3,87	3,83	3,79	„
1 BaO	76,4	19,72	19,49	19,49	19,34
13 O	104	26,85	27,32	27,54	„
	387,4	100,00	100,00	100,00.	

Diesen Analysen gemäß ist die Formel des alpha-orsell-sauren Baryts : $\text{C}_{32} \text{H}_{15} \text{O}_{13} + \text{BaO.}$

Alpha - Orsellinsäure.

Wenn der gelatinöse Niederschlag, den man aus dem Kalkauszuge der Flechte durch Versetzen mit Salzsäure erhalten hatte und der aus roher Orsellensäure besteht, von Neuem mit ein wenig Wasser gemischt und nach vorsichtiger Neutralisation mit Kalk oder Baryt, kurze Zeit, das heißt so lange, bis sich Alles gelöst hat gekocht wird, so findet eine eigenthümliche Zersetzung statt. Hat man nämlich die Vorsicht beobachtet, die Base nicht im Ueberschuß zuzusetzen, so entweicht eine gewisse Menge Kohlensäure, ohne daß sich kohlensaurer Kalk oder Baryt absetzt und eine neue Säure mit größerer Sättigungscapacität hat sich nun gebildet. Das Kalk- oder Barytsalz dieser Säure ist bedeutend löslicher als das der ursprünglichen Säure, wenn sich daher in der geringen Menge Wasser, die man angewendet hatte, durch Kochen Alles gelöst hat, so ist dies ein Zeichen, daß die vollständige Umwandlung vor sich gegangen ist. Ein länger fortgesetztes Kochen aber würde nun die Zersetzung der neuen Säure selbst zur Folge haben

unter Bildung von kohlensaurem Kalk oder Baryt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird nun filtrirt und nach dem Erkalten mit Salzsäure neutralisirt, wodurch die neu gebildete Säure, der ich den Namen Orsellinsäure geben werde, als ein weißer gelatinöser Niederschlag abgeschieden wird. Dieser wird auf einem Filter gesammelt und durch Waschen mit kaltem Wasser von der anhängenden Salzsäure befreit. Nach dem Trocknen löst man die Säure in schwachem Weingeist, woraus sie sich leicht in Krystallen absetzt. Um sie völlig farblos zu erhalten, wird sie wiederholt unter Zusatz von gereinigter Thierkohle aus heißem Wasser krystallisirt, das man jedoch nicht bis zum Kochen erhitzen darf. Sie setzt sich aus Alkohol oder aus Wasser in farblosen prismatischen Krystallen ab, die einen schwach sauren und bitterlichen Geschmack besitzen und Lackmuspapier deutlich röthen. Sie sind sehr löslich in kaltem und heißem Weingeist und viel löslicher in heißem Wasser als Orsellensäure, von der sie sich überdiess durch ihre Größe unterscheiden. Kocht man Orsellinsäure mit Wasser, so giebt sie Kohlensäure ab und wandelt sich schnell in Orcin um, welches beim Erkalten der Lösung in vollkommen farblosen Krystallen anschießt; wird sie hingegen mit einem Ueberschuß von Kalk- oder Barytwasser gekocht, so geht die Bildung von Orcin zwar ebenfalls vor sich unter Absatz von kohlensaurem Kalk oder Baryt, aber zu gleicher Zeit erzeugt sich hierbei eine rothe färbende Materie, von der das Orcin in der Folge nie vollkommen befreit werden kann. Ich werde auf diesen Gegenstand später zurückkommen. Orsellinsäure giebt mit Bleichkalklösung eine vorübergehende blauröthliche oder violette Färbung, die sehr leicht von der Reaction der Orsellensäure zu unterscheiden ist, doch mit der des Orcins große Aehnlichkeit hat. Löst man Orsellinsäure in kautistischem Ammoniak und setzt die Lösung der Luft aus, so erhält man einen dem Orcein ähnlichen rothen Farbstoff.

Die bei 100° C. getrocknete Säure gab bei der Verbrennung folgende Resultate :

I. 0,3313 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7045 CO₂ und 0,1567 Wasser.

II. 0,3301 Grm. gaben 0,7008 CO₂ und 0,151 Wasser.

herechnet			gefunden	
			I.	II.
16 C	96	57,15	57,99	57,90
8 H	8	4,76	5,25	5,08
8 O	64	38,09	36,76	37,02
	168	100,00	100,00	100,00

Diese Analysen führen zu der Formel : C₁₆ H₇ O₇ + HO für das Orsellinsäurehydrat.

(Alpha) orsellinsaurer Baryt.

Das Barytsalz wurde von der rohen Orsellinsäure bereitet, nachdem man sie vorher sorgfältig von der anhängenden Salzsäure befreit hatte. Man löste die Säure in Weingeist unter gelindem Erwärmen und setzte vorsichtig kleine Quantitäten von trockenem kaustischem Baryt zu. Die Lösung des Salzes kann durch Abdampfen concentrirt werden, so lange sie einen Ueberschuß von Säure enthält, wenn die Base aber vorherrscht, so zersetzt es sich leicht und setzt kohlelsauren Baryt ab. Im ersteren Falle muß die Lösung nach dem Verdampfen neutralisirt werden, um sie dann krystallisiren zu lassen. Das Salz ist außerordentlich löslich in Wasser und schwachem Alkohol. Ist es bis zur Consistenz eines Syrups verdampft, so krystallisirt es in kleinen Prismen, wenn jedoch der Weingeist etwas verdünnt worden war, so erscheint es in langen vierseitigen Säulen. Da sich das Salz bei 100° C. zersetzt, so wurde es unter der Luftpumpe getrocknet. Es sind hierzu 6—7 Tage erforderlich und es verliert von 7 bis zu 11 pC. Wasser, je nach der Stärke des Weingeistes, den man angewendet hatte.

- I. 0,342 Grm. des Salzes gaben 0,1407 BaO, $\text{CO}_2 = 0,1091 \text{ BaO} = 31,90 \text{ pC. BaO}$.
- II. 0,221 Grm. gaben 0,091 BaO, $\text{CO}_2 = 0,0706 \text{ BaO} = 31,94 \text{ pC. BaO}$.
- III. 0,293 Grm. gaben 0,120 BaO, $\text{CO}_2 = 0,0931 \text{ BaO} = 31,77 \text{ pC. BaO}$.
- 0,4915 Grm. gaben 0,7442 CO_2 und 0,161 Wasser.

			berechnet	gefunden		
				I.	II.	III.
16 C	96	40,78	41,29	"	"	"
7 H	7	2,97	3,63	"	"	"
1 BaO	76,4	32,45	31,90	31,94	31,77	
7 O	56	23,80	23,18	"	"	"
			235,4	100,00	100,00.	

Die Formel des (alpha-) orsellinsäuren Baryts ist hiernach:
 $\text{C}_{16} \text{H}_7 \text{O}_7 + \text{BaO}$.

(Alpha-) orsellinsaures Aethyloxyd.

Wenn (Alpha-) Orsellensäure für einige Stunden mit starkem Alkohol gekocht wird, so bildet sich eine Aethylverbindung. Es kann hierzu die rohe Säure, wie sie durch Ausziehen der Flechten und Fällen mit Salzsäure erhalten wurde, verwendet werden; sie wird vorsichtig getrocknet und dann etwa 6 bis 7 Stunden mit starkem Alkohol gekocht. Die Lösung ist sodann im Wasserbade vorsichtig abzdampfen, bis nahezu aller Weingeist entfernt ist; eine weitere Verdampfung würde die Zersetzung des Aethers in eine harzartige Masse zur Folge haben. Der Rückstand wird wiederholt mit Wasser gekocht und filtrirt. Beim Erkalten setzt sich der Aether in flachen nadelförmigen oder blätterigen Krystallen ab, die anfangs von anhängendem Harze gelb gefärbt erscheinen, durch wiederholtes Auflösen und Kochen mit Thierkohle aber vollkommen farblos erhalten werden. Dieser Aether unterscheidet sich in seinen

physikalischen Eigenschaften durchaus nicht von dem Lecanor- und Erythrinäther. Bei der trocknen Destillation mit kaustischem Kali entwickelt er Alkoholdämpfe und im Rückstande bleibt Orcin. Seine Reactionen mit Ammoniak und Bleichkalklösung sind ähnlich denen der Orsellinsäure. Da man zu seiner Darstellung Orsellensäure angewendet hatte, so hätte man freilich erwarten sollen, daß man die Aethylverbindung dieser Säure erhalten hätte. Von den Resultaten der unten folgenden Analysen konnte ich jedoch die dem Orsellensäureäther entsprechende Formel nicht ableiten, während dieselben mit der Formel des Orsellinäthers genau übereinstimmen. Ich muß daher diesen Körper als die Aethylverbindung der Orsellinsäure betrachten, um so mehr, als ich gefunden habe, daß sich die Orsellensäure schon durch bloßes Kochen mit Wasser ohne Zusatz einer Base in Orsellinsäure umwandelt. In dem nachfolgenden Theile dieser Abhandlung, bei der Beschreibung der Everninsäure, tritt ebenfalls ein Beispiel auf von der Bildung eines Aethers, der einer Säure anzugehören scheint, die das Zersetzungsproduct der ursprünglich verwendeten Evernsäure ist.

I. 0,327 Grm. des Aethers gaben bei 212° F. getrocknet, 0,734 CO₂ und 0,1842 Wasser.

II. 0,3195 Grm gaben 0,716 CO₂ und 0,177 Wasser.

berechnet			gefunden	
			I.	II.
20 C	120	61,23	61,24	61,13
12 H	12	6,12	6,26	6,15
8 O	64	32,65	32,50	32,72
	196	100,00	100,00	100,00.

Die rationelle Formel des orsellinsauren Aethoxyds scheint daher zu seyn : C₁₆ H₈ O₈ + C₄ H₈ O.

II. *Röccella tinctoria* vom Cap der guten Hoffnung.

Diese Flechte, deren Geschichte und botanischer Character

im Vorhergehenden theilweise beschrieben worden ist, wurde von Dr. Scouler als eine andere Varietät der *Roccella tinctoria* erklärt. Sie enthält zwei krystallinische Körper, wovon der Eine ganz ähnlich der Orsellsäure ist; der andere aber, dem ich den provisorischen Namen Roccellinin gegeben habe, sich viel weniger bestimmt als Säure ausspricht. Diese beiden Körper können zusammen ausgezogen werden durch Behandeln der Flechte mit Kalkmilch, indem man den Auszug sofort nach der früher angegebenen Weise mit Salzsäure fällt. Der gelatinöse Niederschlag besteht aus einer Mischung beider Substanzen, doch können sie sehr leicht getrennt werden, da Roccellinin weder in kaltem noch heissem Wasser löslich ist, während die der Orsellsäure analoge Säure, die ich (Beta-) Orsellsäure zu nennen gedenke, in heissem Wasser ziemlich löslich ist. Durch wiederholte Behandlung der Mischung mit kochendem Wasser und Filtriren, wird daher die (Beta-) Orsellsäure gelöst und setzt sich beim Erkalten in kleinen seidenartigen Krystallen ab. Diese Krystalle erhält man ganz weiss durch wiederholte Krystallisation aus schwachem Weingeist, den man jedoch nicht bis zum Kochen erhitzen darf. Man kann diese Säure ebenfalls darstellen durch wiederholtes Kochen der Flechte mit Wasser, in der früher beschriebenen Weise. Die auf die letzte Art dargestellte (Beta-) Orsellsäure erscheint in kleinen seidenartigen Krystallen, die zwar ganz frei sind von Roccellinin, jedoch eine geringe Beimengung einer fetten Säure und einer harzartigen Materie enthalten, von der ich sie nur durch Auflösen in Kalk- oder Barytwasser, Fällen mit Salzsäure etc. befreien konnte.

(Beta-) Orsellsäure.

Die durch wiederholte Krystallisation aus schwachem Weingeist gereinigte Säure hat folgende Eigenschaften. Sie ist leicht löslich in heissem und kaltem Alkohol und in Aether und ziemlich löslich in kochendem Wasser, doch weniger als die Alpha-

Orsellsäure. Die Lösungen röthen Lackmuspapier. Bleichkalklösung giebt damit dieselbe vorübergehende blutrothe Färbung, wie Alpha-Orsellsäure, Erythrinsäure und der Farbstoff, der aus *Lecanora tartarea* erhalten wird. Auch die Einwirkung des Ammoniaks auf alle diese Körper scheint ganz ähnlich zu seyn. Beta-Orsellsäure giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd nur einen schwachen Niederschlag, aber eine starke weisse Fällung mit Bleiessig. Sie steht in ihren Eigenschaften zwischen der Alpha-Orsellsäure und der Erythrinsäure, nähert sich jedoch mehr der Ersteren.

I. 0,2535 Grm. der Säure, bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,558 CO₂ und 0,1155 Wasser.

II. 0,2555 Grm. gaben 0,564 CO₂ und 0,121 Wasser.

berechnet			gefunden	
			I.	II.
34 C	204	59,82	60,07	60,20
17 H	17	4,99	5,06	5,26
15 O	120	35,19	34,87	34,54
	341	100,00	100,00	100,00.

Die rationelle Formel des Beta-Orsellsäurehydrats ist demnach : C₃₄ H₁₆ O₁₄ + HO.

Barytsalz.

Das Barytsalz der Beta-Orsellsäure wird genau in derselben Weise dargestellt, wie das der Alpha-Orsellsäure, durch Auflösen der Säure in einem Ueberschusse von Barytwasser in der Kälte, Entfernen des überschüssigen Baryts durch einen Strom von Kohlensäure, Sammeln des mit dem kohlensauren Baryt ausgefällten Salzes, Trocknen und Krystallisiren aus Weingeist.

I. 0,237 Grm. des Salzes gaben 0,067 BaO, SO₃ = 0,0439 BaO = 18,52 pC. BaO.

II. 0,357 Grm. gaben 0,101 BaO, $\text{SO}_3 = 0,0662 \text{ BaO} = 18,54 \text{ pC. BaO.}$

0,346 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6275 CO_2 und 0,1285 HO.

berechnet			gefunden	
			I.	II.
34 C	204	49,95	49,46	"
16 H	16	3,92	4,12	"
1 BaO	76,4	18,70	18,52	18,54
14 O	112	27,43	27,90	"
	408,4	100,00	100,00.	

Die rationelle Formel des Salzes ist daher :

Wird die Beta-Orsellensäure mit Kalk oder Baryt genau neutralisirt und für eine kurze Zeit gekocht, so tritt eine ähnliche Zersetzung ein, wie bei der Behandlung von Alpha-Orsellensäure, man erhält eine neue krystallinische Säure, die ich Beta-Orsellinsäure nenne und die in ihren Eigenschaften der Alpha-Orsellinsäure ganz nahe steht. Sie bildet ebenfalls ein sehr lösliches Barytsalz, welches in ähnlichen großen, schiefen vierseitigen Prismen krystallisirt. Beim Kochen der wässerigen Lösung giebt die Beta-Orsellinsäure ebenfalls Kohlensäure ab und wandelt sich vollständig in ein farbloses Orcin um, wie es bei der Alpha-Orsellinsäure angegeben wurde. Eine genauere Untersuchung dieser und einer andern correspondirenden Säure, welche man aus Erythrinsäure erhält, wird den Gegenstand einer ferneren Mittheilung bilden.

Eine Aethylverbindung erhält man leicht durch Kochen der reinen Beta-Orsellensäure mit starkem Alkohol, Abdampfen der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit kochendem Wasser auf die bei dem Orsellinäther beschriebene Weise. Man erhält den Aether ebenfalls durch Kochen des rohen getrockneten Niederschlags, der aus einer Mischung von Orsellensäure und Roccel-

linin besteht, mit starkem Alkohol. In diesem Falle könnte der Aether möglicherweise etwas Roccellinin enthalten, doch kann er von diesem leicht getrennt werden durch Krystallisiren aus kochendem Wasser, indem das Roccellinin unlöslich ist. Die Verbindung krystallisirt beim Erkalten in langen flachen Prismen, oder glimmerartigen Blättchen und kann dem Aussehen nach nicht von den (Alpha-) Orsellin-, Lecanorin- und Erythrinäthern unterschieden werden, mit denen sie auch in ihren Eigenschaften und Reactionen übereinkommt.

- I. 0,365 Grm. des Aethers gaben bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,814 CO₂ und 0,206 Wasser.
- II. 0,396 Grm. gaben 0,882 CO₂ und 0,219 HO.
- III. 0,2515 Grm. gaben 0,561 CO₂ und 0,124 HO.

	I.	II.	II.
C	60,82	60,75	60,83
H	6,27	6,15	6,27
O	32,91	33,10	33,00
	100,00	100,00	100,00.

Beim Erhitzen mit kaustischem Kali giebt die Substanz Dämpfe von Alkohol aus, mit Hinterlassung von Orcin. Es ist daher ohne Zweifel eine Aethylverbindung. Ich bin aber bis dahin nicht im Stande zu entscheiden, welcher Säure sie angehört. Die obigen Analysen stimmen nicht mit der Formel, die sich für den Aether der Beta-Orsellsäure berechnete; es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß dieser Aether der Beta-Orsellinsäure angehört, was aber erst entschieden werden kann, wenn letztere Säure der Analyse unterworfen werden wird.

Roccellinin.

Die Flechte vom Cap der guten Hoffnung enthält das Roccellinin in viel größerer Menge, als die Beta-Orsellsäure. Für die Darstellung des Roccellinins hat man den gelatinösen,

durch Fällen der Kalklösung erhaltenen Niederschlag zu trocknen und dann eine ziemlich lange Zeit mit starkem Alkohol zu kochen. Die Orsellsäure verwandelt sich so in die Aethylverbindung, während das Roccellinin unverändert bleibt. Durch Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockene und Behandeln des Rückstandes mit kochendem Wasser wird der Aether leicht entfernt, während das Roccellinin ungelöst zurückbleibt. Durch Kochen mit bedeutenden Mengen von starkem Weingeist erhält man das Roccellinin ebenfalls gelöst und beim Erkalten setzt es sich daraus in weissen haarförmigen Krystallen ab. Wiederholte Krystallisationen aus starkem Weingeist unter Zusatz von gereinigter Thierkohle liefern dasselbe vollkommen rein. Es besteht aus feinen haarförmigen, seideglänzenden Krystallen. Sollten die Krystalle mit Bleichkalklösung zusammengebracht eine röthliche Färbung annehmen, so wäre dies ein Zeichen, daß ihnen noch ein wenig Orsellsäure anhängt. Im vollkommen reinen Zustande ertheilt ihnen Bleichkalklösung eine gelbgrüne permanente Färbung. Roccellinin erfordert eine bedeutende Menge kochenden Alkohols zur Lösung und ist kaum löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Die fixen Alkalien und Ammoniak lösen es leicht. Die Lösungen färben sich nicht beim Stehen an der Luft. Beim Kochen mit Barytwasser erzeugt sich kein kohlenaurer Baryt, auch kaustisches Kali äußert keinen zersetzenden Einfluß darauf. Durch Kochen mit Alkohol, den man mit trockenen salzsauren Gas gesättigt hatte, erzeugte sich keine Aethylverbindung.

- I. 0,406 Grm. der Substanz, bei 100° F. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,9328 CO₂ und 0,1785 Wasser.
- II. 0,351 Grm. gaben 0,807 CO₂ und 0,156 HO.
- III. 0,4705 Grm. gaben 1,079 CO₂ und 0,205 HO.
- IV. 0,4695 Grm. gaben 1,075 CO₂ und 0,1965 HO.

berechnet			gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
38 C	228	62,46	62,66	62,67	62,54	62,44
17 H	17	4,66	4,88	4,90	4,84	4,65
15 O	120	32,88	32,46	32,43	32,62	33,01
	365	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Resultate dieser Analysen stimmen genau mit der Formel : $C_{38} H_{17} O_{15}$, welche übrigens rein empirisch ist. Ich habe viele Versuche gemacht, das Atomgewicht von Roccellinin zu bestimmen, dadurch, daß ich es mit Alkalien und Erden in Verbindung brachte, in der Absicht, Salze zu erhalten von bestimmter Zusammensetzung, doch bis dahin ohne Erfolg. Es wird nicht gefällt durch neutrales oder basisches essigsaures Bleioxyd, noch durch salpetersaures Silberoxyd in Verbindung mit Ammoniak. Als man einen Strom von Chlorgas vier Tage lang durch in Wasser vertheiltes Roccellinin leitete, so nahm dasselbe eine schwachgelbe Farbe an. Nachdem man es auf einem Filter gesammelt, gewaschen und wieder aus Weingeist krystallisirt hatte, zeigte es jedoch die unveränderten Eigenschaften des Roccellinins und bei der Analyse fand es sich, daß es kein Chlor enthielt. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein auf Roccellinin, durch Erhitzen verwandelt es sich in Oxalsäure. Es wurde ein Versuch gemacht, ein Barytsalz zu bereiten durch Kochen des Roccellinins mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt und man erhielt so eine krystallinische Verbindung, deren Gehalt an Base aber differirte je nach der Concentration der Lösung. Mit kaustischem Baryt, Magnesia und Kalk fielen die Resultate eben so ungünstig aus. Eine ammoniakalische Lösung unter der Luftpumpe getrocknet enthielt unverändertes Roccellinin ohne einen Gehalt von Ammoniak. Roccellinin scheint ein Körper ähnlich dem Santonin zu seyn, der zu Basen eine schwache Affinität zeigt und daher als eine schwache Säure angesehen

werden mag. Ich bin nicht im Stande zu entscheiden, in welcher Beziehung Roccellin zu der Orsellensäure-Reihe steht, mit denen es übrigens nicht unwahrscheinlich in einigem Zusammenhange steht, da die Beta-Orsellensäure in der Flechte des Caps der guten Hoffnung theilweise durch dasselbe ersetzt zu seyn scheint.

III. Roccella Montagnei.

Angola-Flechte.

Diese Flechte, welche in grossen Quantitäten von der portugiesischen Niederlassung auf Angola hier eingeführt wird und von Madagascar, wo sie auf Bäumen wächst, wurde unter dem Namen Roccella tinctoria var. fuciformis von Schunck untersucht. Dr. Scouler erklärte sie für die Roccella Montagnei von Betenger, der (siehe Voyage aux Ind. Orient.) sie in Madras auf Mangobäumen wachsen sah. Die Zweige der wahren R. fuciformis sind viel mehr rund als die der R. Montagnei, welche letztere Flechte beinahe ganz flach (plattgedrückt) ist. Diese Flechte ist unter Allen, die bei den Archyl-Fabrikanten im Gebrauch sind, die reichhaltigste an Farbstoff. Schunck extrahirte diese Substanz durch Kochen der Flechte mit Wasser, und Reinigen des beim Erkalten erhaltenen krystallinischen Präcipitats durch wiederholtes Krystallisiren aus schwachem Wein-geiste. Dieses Verfahren ist wenig vortheilhaft; Schunck giebt an, dafs er nur 60 Gran Erythrinsäure erhielt aus einem Pfunde der Flechte. Die Erythrinsäure, welche ich zu meinen Versuchen verwendete, wurde theilweise in der eben angegebenen Weise, gröfstentheils aber nach der weit vortheilhafteren Methode durch Ausziehen mit Kalkmilch, die ich früher beschrieben hatte, dargestellt. Bei Anwendung dieser letzteren beträgt das erhaltene Rohproduct an Erythrinsäure gegen 12 Procent der verbrauchten Flechte. Die Erythrinsäure auf die eine oder die

andere Weise dargestellt, zeigte die gleichen Eigenschaften und gab bei der Analyse übereinstimmende Resultate. Ich bedaure aber, hinzufügen zu müssen, dafs in allen meinen Analysen, die sich etwa auf ein Dutzend belaufen, ich immer ungefähr $1\frac{1}{2}$ Procent weniger Kohlenstoff erhielt als Schunck, obgleich die Verbrennungen mit der gröfstmöglichen Sorgfalt ausgeführt und gegen das Ende der Operation ein Strom von Sauerstoffgas durch den Apparat geleitet worden war. Weder die wässerigen, noch die alkoholischen Lösungen der Erythrinsäure röthen Lackmuspapier, ihre sauren Eigenschaften sind daher nur schwach. Die Erythrinsäure erzeugt, wie die Alpha- und Beta-Orsellsäuren, ebenfalls einen rothen Farbstoff mit Ammoniak und zeigt auch die gleiche Reaction mit Bleichkalklösung, wie jene Säuren. Ueberhaupt zeigen diese Körper in ihrem Verhalten zu Reagentien die gröfste Aehnlichkeit, obgleich ihre Atomgewichte und Zersetzungsproducte sehr verschieden sind.

I. 0,5951 Grm. der Säure, bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 1,2404 CO_2 und 0,298 HO.

II. 0,3846 Grm. gaben 0,8031 CO_2 und 0,1846 HO.

III. 0,6737 „ „ 1,4115 CO_2 „ 0,3415 HO.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
20 C	120	56,87	56,85	56,94	57,14
11 H	11	5,21	5,56	5,33	5,63
10 O	80	37,92	37,59	37,73	37,23
	211	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Analysen führen zu der Formel: $\text{C}_{20} \text{H}_{10} \text{O}_9 + \text{HO}$ für das Erythrinsäure-Hydrat.

Ich machte wiederholte Versuche für die Darstellung eines Bleisalzes, doch gelang es mir nicht, dasselbe von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Eben so wenig glückte die Darstellung eines Barytsalzes. Löste man Erythrinsäure in der Kälte

in einem Ueberschusse von Barytwasser und leitete einen Strom von Kohlensäuregas durch die Lösung, so wurde die ganze Menge des Baryts in Form von kohlensaurem Baryt gefällt; ein Beweis, daß Erythrinsäure eine viel schwächere Säure ist, als eine der beiden Orsellsäuren.

Erythrinsaures Aethyloxyd.

Man erhält den Erythrinäther sehr leicht durch Kochen der rohen Säure mit starkem Alkohol. Er wird ebenfalls aus Wasser krystallisirt und in derselben Weise gereinigt, wie die Aethylverbindungen der Orsellinsäure und Lecanorsäure, mit denen er in Aussehen und Eigenschaften ganz nahe übereinstimmt.

I. 0,4646 Grm. des Aethers, bei 100° C. getrocknet, gaben 1,032 CO₂ und 0,265 Wasser.

II. 0,372 Grm. gaben 0,8285 CO₂ und 0,2115 HO.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
24 C	144	60,25	60,65	60,74
15 H	15	6,27	6,33	6,31
10 O	80	33,48	33,02	33,05
	239	100,00	100,00	100,00.

Die rationelle Formel des Erythrinäthers ist demnach :

Der Erythrinäther geht mit basisch essigsaurem Bleioxyd eine Verbindung ein, die man leicht erhält durch Vermischung einer heißen Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd, mit einer gleichfalls erhitzten wässerigen Lösung des Aethers, wobei man einen weissen voluminösen Niederschlag erhält, der gewaschen und bei 212° F. getrocknet wurde.

I. 1,5145 Grm. des Salzes gaben 0,5545 PbO und 0,4805 Pb = 70,78 pC. PbO.

II. 1,0825 Grm. gaben 0,3000 PbO und 0,4295 Pb = 71,01 pC. PbO.

I. 0,7188 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,491 CO₂ und 0,1075 HO.

II. 1,504 Grm. gaben 1,043 CO₂ und 0,232 HO.

	I.	II.
C	18,63	18,91
H	1,66	1,71
PbO	70,78	71,01
O	8,70	8,37
	100,00	100,00.

Ich war nicht im Stande, von diesen Analysen der Bleiverbindung dieses Aethers eine rationelle Formel abzuleiten, obgleich die Zusammensetzung stabil zu seyn scheint, indem dieselbe in Salzen verschiedener Bereitung immer übereinstimmte.

Erythrinsaures Methyloxyd.

Die Methylverbindung erhält man durch Kochen der Erythrinsäure mit starkem Holzgeist. Die Krystalle sind gewöhnlich gröfser als die des Erythrinäthers, flach spiefsig oder zu Blättchen vereinigt. Die Reactionen mit Ammoniak und Bleichkalklösung sind bei beiden Körpern ganz ähnlich.

I. 0,4205 Grm. der Methylverbindung gaben 0,9144 CO₂ und 0,209 HO.

II. 0,3285 Grm. gaben 0,715 CO₂ und 0,1685 HO.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
22 C	132	58,67	59,13	59,36
13 H	13	5,78	5,52	5,69
10 O	80	35,55	35,18	35,04
	225	100,00	100,00	100,00.

Die rationelle Formel des erythrinsauren Methyloxyds ist daher : C₂₀ H₁₀ O₉ + C₂ H₃ O.

Wenn man die Erythrinsäure. in ähnlicher Weise wie die Orsellsäuren mit Kalk oder Baryt saturirt und die neutrale Lösung für eine kurze Zeit kocht, so erhält man zwei neue Kör-

per; eine Säure, welche in Aussehen und Eigenschaften den Alpha- und Beta-Orsellinsäuren sehr ähnlich ist und einen andern, welcher bereits als Picro-Erythrin bekannt ist. Die Quantität der neuen Säure, welche ich Erythrelinsäure nennen werde, ist viel geringer, als wenn man die Orsellensäuren der obigen Zersetzung unterwirft, um die entsprechenden Säuren daraus darzustellen. Die Ursache davon scheint zu seyn, daß eine bedeutende Menge der Erythrinsäure zur Bildung des Picro-Erythrins verwendet wird, während im andern Falle die beiden intermediären Säuren (Alpha- und Beta-Orsellinsäure) die einzigen Zersetzungsproducte sind neben der entweichenden Kohlensäure. Die Erythrelinsäure ist etwas weniger löslich in Wasser als die beiden Orsellinsäuren und krystallisirt in kleinen glimmerartigen Blättchen. Durch Kochen mit Wasser wandelt sie sich ebenfalls in kurzer Zeit völlig in farbloses Orcin um, indem eine große Menge Kohlensäure entweicht. Wird hingegen die Säure mit einem Ueberschusse von Kalk oder Baryt gekocht, so erzeugt sich neben dem Orcin immer ein rother Farbstoff, welcher dasselbe verunreinigt. Die Erythrelinsäure bildet mit Baryt ein sehr lösliches Salz, welches in langen vierseitigen Säulen krystallisirt. Ich gedenke dasselbe, sowie auch die Säure, noch einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Die Säure schmeckt stärker sauer und bitter, als die Orsellinsäuren. Die Reaction mit Bleichkalklösung zeigt eine ähnliche violette Farbe.

Picro-Erythrin.

Hat man Erythrinsäure in der oben angegebenen Weise mit Kalk oder Baryt neutralisirt und gekocht und die mit Salzsäure abgeschiedene Erythrelinsäure abfiltrirt, so enthält die Mutterlauge eine bedeutende Menge Picro-Erythrin. Wird dieselbe ziemlich concentrirt und dann für einige Tage an einen kalten Ort gestellt, so scheidet sich das Picro-Erythrin in gelblichen Krystallen aus. Diese können durch Waschen mit kaltem Wasser

und wiederholtes Krystallisiren aus kochendem Wasser mit Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. Im reinen Zustande krystallisirt Picro-Erythrin in kleinen farblosen, haufenförmig vereinigten Nadeln. Es hat einen sehr bitteren Geschmack und ist in heissem Wasser außerordentlich löslich, doch viel weniger in kaltem. Mit Bleichkalklösung zeigt es dieselbe blutrothe Färbung wie Erythrinsäure. Sein ammoniakalische Lösung liefert, der Luft ausgesetzt, einen rothen Farbstoff, gleich dem Orcein.

I. 0,5225 Grm. der Substanz, bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 1,0169 CO₂ und 0,286 HO.

II. 0,5825 Grm. gaben 0,5527 CO₂ und 0,1513 HO.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
34 C	204	52,71	53,07	53,23
23 H	23	5,94	6,08	5,95
20 O	160	41,35	40,85	40,82
	387	100,00	100,00	100,00.

Die von mir aufgefundene Formel für Picro-Erythrin differirt von Schunck's Angabe durch ein Atom Wasserstoff; Schunck's Formel ist : C₃₄ H₂₄ O₂₀.

Das von Schunck erwähnte Bleisalz von Picro-Erythrin konnte ich nicht von constanter Zusammensetzung erhalten, trotz mehrfach angestellter Versuche. Auch die Darstellung eines Barytsalzes gelang mir nicht, das Picro-Erythrin krystallisirte für sich aus der Lösung und hielt kaum eine Spur Baryt zurück. — Schunck's Angaben in Beziehung auf die übrigen Eigenschaften von Picro-Erythrin sind im Ganzen richtig, doch erlaube ich mir auf einige Punkte aufmerksam zu machen, die eine Berichtigung erfordern. Schunck hat angenommen, daß die Bildung von Picro-Erythrin aus Erythrinsäure durch Aufnahme von fünf Aeq. Wasser vor sich gehe. Ich selbst habe mich überzeugt, daß die Umwandlung von Erythrinsäure in

Picro-Erythrin immer von der Entwicklung einer bedeutenden Menge Kohlensäure begleitet ist, so daß die Umsetzung nicht bloß durch die Aufnahme der Elemente von Wasser, sondern außerdem durch den Austritt von Kohlensäure bedingt seyn muß. Picro-Erythrin ist ein ziemlich constanter Körper; eine Quantität desselben, welche man etwa 36 Stunden lang gekocht hatte, war nur sehr wenig verändert; ein kleiner Theil davon war übrigens in Orcin (und wahrscheinlich auch in Erythroglucin) umgewandelt. Nach Schunck's Angabe wird Picro-Erythrin durch Kochen mit einem Ueberschuß von Kalk oder Baryt gänzlich in Orcin umgesetzt. Diefs ist so weit richtig, als sich bei dem Verfahren eine gewisse Quantität Orcin bildet, jedoch ist dasselbe nicht das einzige Product, sondern zu gleicher Zeit erzeugt sich noch ein neuer krystallinischer Körper von süßem Geschmack, welchen ich im Folgenden Erythroglucin nennen werde.

Erythroglucin.

Ich konnte bis jetzt diese sehr interessante Substanz nur von Erythrinsäure und ihren Verbindungen erhalten, durch Behandeln derselben mit Alkalien. Es ist, wie bereits bemerkt wurde, nur das Picro-Erythrin, oder derjenige Theil der Erythrinsäure, welcher Picro-Erythrin liefert, wovon Erythroglucin erhalten wird. Die Erythrelinsäure giebt davon keine Spur. Die vortheilhafteste Bereitungsweise von Erythroglucin ist die folgende: Man verwendet dazu unmittelbar den rohen Kalkauszug von der *Rocella Montagnei*, kocht ihn einige Stunden lang in einer offenen Pfanne und verdampft die Flüssigkeit bis etwa auf ein Drittel oder Viertel. Nach dem Erkalten wird der Kalk durch einen Strom von Kohlensäuregas ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt und im Wasserbade zur Syrupdicke verdampft. Dieser Syrup besteht hauptsächlich aus Orcin und Erythroglucin, gemischt mit ziemlich viel eines rothen Farbstoffs und einer harzartigen Ma-

terie. Man giebt nun das Gemenge in eine Flasche und schüttelt es mit Aether, welcher das Orcin und einen Theil der färbenden Materie auflöst, das Erythroglucin aber ungelöst zurückläßt. Anstatt des Aethers läßt sich auch starker Alkohol anwenden. Hat man das Ganze einige Tage stehen gelassen, so krystallisirt das Erythroglucin in kleinen glänzenden Krystallen aus. Diese werden auf einem Tuche gesammelt, geprefst und mit kaltem Alkohol gewaschen, welcher den größten Theil der färbenden Materie und des anhängenden Orcins entfernt. Krystallisirt man hierauf das Erythroglucin noch zwei- bis dreimal aus kochendem Alkohol, so erhält man es in großen, farblosen, glänzenden Krystallen. In noch größeren und regelmässigeren Krystallen setzt es sich aus Wasser ab, worin es außerordentlich löslich ist. Ich erhielt es aus seiner wässerigen Lösung in großen, fast zolllangen Krystallen von prächtigem Diamantglanz. Es giebt in der That wenige organische Substanzen, welche in so ansehnlichen Krystallen anschiefen, wie Erythroglucin. Ich sandte eine Anzahl derselben zu Professor Miller in Cambridge, dessen Güte ich die folgenden Messungen und optischen Bestimmungen verdanke :

Pyramidal $111, \bar{1} \bar{1} \bar{1} = 38^\circ 58'$
Einfache Formen $a 100, r 111, s 311$.

Die Form, zu welcher die Flächen s gehören, ist gewöhnlich hemidrisch mit Parallel-Flächen, $11 \bar{3}1\bar{3}$. Von zehn, die examinirt wurden, beobachtete man blofs in zwei Krystallen leichte Anzeigen der Flächen der andern Halbform.

Die Neigungswinkel der Flächen sind:

$$\begin{array}{l} aa' \quad 90^\circ \quad 0' \\ ra \quad 70 \quad 31 \end{array}$$

sa	43	18
rr'	38	58
rr,	56	17
ss,	100	12.

Spaltung nicht bemerkbar.

Der Brechungswinkel für den hellsten Theil des Spectrums des gewöhnlichen Strahls ist $= 1,545$; eines Strahls in einer Ebene senkrecht zu den Flächen a , a' , polarisirt in dieser Ebene $= 1,523$.

Erythroglucin verhält sich zu Reagenzpapier völlig neutral. Es hat einen süßen Geschmack; jedoch etwas schwächer als Orcin. Auf dem Platinmesser erhitzt, brennt es mit blauer Flamme und verbreitet einen Geruch ähnlich wie Caramel. Durch trockene Destillation liefert es eine gelbe Flüssigkeit unter Entwicklung des Geruchs von gebranntem Zucker. Dieselbe ist löslich in Wasser und Weingeist; bei längerem Stehen setzen sich keine Krystalle ab. Ammoniak und Bleichkalk wirken nicht ein auf Erythroglucin, ebensowenig reine und kohlensaure Alkalien. Von Brom wird es nicht angegriffen; auch nicht von Salpetersäure in der Kälte; kochende Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Von kalter Schwefelsäure wird es nicht geschwärzt, beim Erhitzen jedoch färbt es sich braun. Erythroglucin wird nicht gefällt, weder durch neutrales, noch basisches essigsaures Bleioxyd, ebensowenig durch salpetersaures Silberoxyd oder durch Kupfersalze für sich, oder in Verbindung mit Ammoniak. Es ist nicht gährungsfähig.

Beim Trocknen in Vacuo und dann bei 100° C. war kein Wasserverlust bemerkbar.

- I. 0,507 Grm. bei 212° F. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,734 CO_2 und 0,3813 HO.
- II. 0,6275 Grm., bei 212° F. getrocknet, gaben 0,907 CO_2 und 0,467 HO.
- III. 0,4702 Grm., bei 212° F. getrocknet, gaben 0,679 CO_2 und 0,355 HO.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
10 C	60	39,22	39,46	39,42	39,36
13 H	13	8,49	8,55	8,30	8,60
10 O	80	52,29	51,99	52,28	52,04
	153	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $C_{10} H_{13} O_{10}$, welche übrigens bloß empirisch ist, da es mir nicht gelang, irgend eine Verbindung von Erythroglucin darzustellen, um daraus sein Atomgewicht zu bestimmen.

Erythroglucin scheint ein sehr indifferenter Körper zu seyn es steht in seinen Eigenschaften zwischen Orcin und Mannit.

Verfahrungsweise für die Ausziehung des Farbstoffs aus den von den Archyl-Fabrikanten angewendeten Flechten zu Verminderung der Transportkosten.

Der Farbstoffgehalt, selbst in den reichhaltigsten dieser im Handel vorkommenden Flechten, nimmt für sich ein im Vergleich zu der Flechte verhältnißmäßig nur geringes Gewicht in Anspruch. In der Roccella Montagnei von Angola beträgt er ungefähr 12 pC.; in der Flechte von Südamerika gegen 7 pC., in der Varietät vom Cap der guten Hoffnung und in der Lecanora tartarea variirt er von ungefähr 2 zu $1\frac{1}{2}$ pC. In Folge der großen Entfernung, von welcher die Flechten hierher gebracht werden, sind die Transportkosten bedeutend genug, um ihren practischen Werth beträchtlich zu vermindern. Dieses gilt besonders für die weniger reichhaltigen Sorten des Handels. Nach meinem Dafürhalten möchte es daher in manchen Fällen von Vortheil seyn, den Farbstoff der Flechten an Ort und Stelle auszuziehen, wo sie gesammelt werden, und da dieses sehr leicht ausgeführt werden kann, so mag ein bedeutender Theil der Auslage für den Transport erspart werden. Die ganze Arbeit zu Erreichung dieses Zweckes bestände bloß darin, daß

man die Flechten zerschneiden, in hölzernen Gefäßen mit Kalkmilch maceriren und die Flüssigkeit mit Salzsäure und roher Essigsäure saturiren würde. Der gelatinöse Niederschlag könnte dann auf einem Tuche gesammelt und in gelinder Wärme getrocknet werden. Nahezu der ganze Gehalt an Farbstoff könnte auf diese Weise leicht und mit vergleichungsweise geringen Kosten ausgezogen werden und der Werth der getrockneten Substanz, der sich auf mehr als 1000 Pfund Sterling per Tonne belaufen möchte, würdè selbst die Transportkosten von entfernteren Localitäten des Binnenlandes aufwiegen und die Benutzung ärmerer Flechten erlauben.

Bestimmung des Farbstoffgehalts in den Flechten.

Eine Bleichkalklösung giebt ein leichtes Mittel ab, um den Farbstoffgehalt dieser Flechten approximativ zu bestimmen. Man nehme eine beliebige Quantität von einer der Flechten, sage 100 Gran, zerschneide sie in sehr kleine Stücke und macerire sie mit Kalkmilch, bis alles färbende Princip ausgezogen ist. Drei oder vier Macerationen sind hinreichend für diesen Zweck, wenn die Flechte hinreichend zerkleinert war. Die Auszüge werden filtrirt, gemischt und mit einer Bleichkalklösung von bekannter Stärke, die in einem graduirten Cylinder enthalten ist, versetzt. Sobald die Bleichflüssigkeit mit dem Flechtenauszug in Berührung kommt, tritt eine blutrothe Färbung ein, welche in einigen Minuten verschwindet und nur eine gelbe oder braungelbe Farbe zurückläßt. Man setzt unter Umrühren eine neue Quantität Bleichkalklösung zu und fährt so lange fort, als ein weiterer Zusatz noch eine rothe Färbung hervorbringt. Gegen das Ende gießt man die Bleichflüssigkeit vorsichtig und nur tropfenweise zu. Man hat dann bloß zu bemerken, wie viel von der Bleichflüssigkeit verbraucht worden war zur Zerstörung des Farbstoffs in dem Flechtenauszuge, um den relativen Gehalt an solchem zu bestimmen. Folgendes sind die Resultate von

Versuchen, welche vermittelt einer bestimmten Lösung von Bleichkalk mit den vier Varietäten der Flechten angestellt worden waren.

	Volum
Die Angola-Flechte erforderte	200 = 1,00
„ America „	120 = 0,60
„ Cap „	35 = 0,17
„ Lecanora tartarea von Deutschland aus der Nähe von Gießen	25 = 0,12.

Der Farbstoffgehalt einer der Flechten mag aber auch direct bestimmt werden, durch Ausziehen der Flechte mit Kalkmilch, Niederschlagen mit Essigsäure, Sammeln auf einem gewogenen Filter, Waschen, Trocknen und Wägen.

IV. Evernia Prunastri.

Diese Flechte wurde schon im Jahre 1843 von Rochleder und Heldt untersucht, und diese Chemiker fanden darin eine Substanz, welche sie als identisch mit Lecanorsäure betrachteten. Die Resultate meiner Untersuchung sind so verschieden, daß ich annehmen muß, die Bestandtheile der Evernia Prunastri, welche in Deutschland wächst, differiren von denen derselben Pflanze in Schottland, oder — was viel wahrscheinlicher ist, — diese Herrn haben nicht die wahre Evernia Prunastri, sondern an deren Statt irgend eine andere Flechte examinirt. Die Flechte, mit der ich arbeitete, wurde als die wahre Evernia Prunastri erklärt von Dr. Scouler und noch zwei anderen Botanikern, denen ich sie zur Untersuchung übergab. Sie wurde auf die schon oft angegebene Weise mit Kalk extrahirt. Die Kalklösung hatte eine hellgelbe Farbe und lieferte durch Neutralisation mit Salzsäure einen reichlichen, hellgelben, flockigen Niederschlag. Dieser wurde gewaschen, auf einem Filter gesammelt und vorsichtig getrocknet. Er wurde dann mit einer Quantität sehr schwachem Spiritus erhitzt, ohne die Flüssigkeit zum Kochen

kommen zu lassen und so mehrmals behandelt, bis ungefähr zwei Drittel des Niederschlags gelöst waren. Die Lösungen erstarrten beim Erkalten zu einer Masse von kleinen gelblichen Krystallen. Diese erhielt man vollkommen farblos durch Behandlung mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren aus schwachem Spiritus. Sie bestehen aus einer neuen Säure, die ich Evernsäure nennen werde. Der zurückbleibende Theil des rohen Niederschlags wurde als Usninsäure erkannt, welche zur Lösung einen sehr starken Alkohol erfordert. Ich werde in einem nachfolgenden Theil der Abhandlung auf diese Säure zurückkommen.

Evernsäure.

Die Evernsäure ist unlöslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser löst eine Spur davon auf und setzt beim Erkalten einige weiße Flocken ab. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol und noch viel mehr in kochendem; beim Erkalten gesteht die Lösung zu einer Masse kleiner zusammenhängender Krystalle. In Aether ist sie ebenfalls leicht löslich. Die Lösungen röthen Lackmuspapier. Die Säure ist geschmack- und geruchlos. Auf dem Platinmesser erhitzt, verbrennt sie leicht, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Durch trockene Destillation erhält man etwas empyreumatisches Oel und einen Sublimat, welcher alle Eigenschaften des Orcins besitzt. Löst man Evernsäure in einem Ueberschusse von Ammoniak und setzt die Lösung für einige Tage der Luft aus, so nimmt sie langsam eine dunkelrothe Farbe an. Mit Bleichkalklösung färbt sich die Evernsäure nur schwach gelblich. Sie verliert bei 100° C. kein Wasser.

I. 0,304 Grm., bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,687 CO₂ und 0,137 HO.

II. 0,3325 Grm. gaben 0,7285 CO₂ und 0,1525 HO.

	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
34 C	204	61,44	61,63	61,61
16 H	16	4,82	5,00	5,16
14 O	112	33,74	33,37	33,23
	332	100,00	100,00	100,00.

Demnach ist die rationelle Formel des Evernsäurehydrats :
 $C_{34} H_{15} O_{13} + HO.$

Kalialz.

Man löste hierfür eine Quantität Evernsäure in einem Ueberschusse von kaustischem Kali; die Lösung hatte eine gelbliche Farbe und schäumte gleich Seife. Als man hierauf einen Strom Kohlensäure durchleitete bis zur Neutralisation des kaustischen Kali's, so gestand die Lösung zu einer Masse von kleinen Krystallen, bestehend aus evernsaurem Kali, welches sehr löslich ist in kaustischem Kali, doch wenig löslich in kohlensaurem Kali und in kaltem Wasser. Man sammelte die Krystalle auf einem Filter und reinigte sie durch Krystallisiren aus schwachem Alkohol mit Zusatz von Thierkohle. Sie erschienen jetzt vollkommen farblos und schön seideglänzend.

I. 0,0803 Grm. des Salzes gaben $0,0183 KO SO_3 = 0,098 KO = 12,31$ pC. KO.

II. 0,235 Grm. gaben $0,054 KO, SO_3 = 0,0291 KO = 12,30$ pC. KO.

I. 0,192 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, $0,393 CO_2$ und $0,076 HO.$

II. 0,319 Grm. gaben $0,6467 CO_2$ und $0,1235 HO.$

	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
34 C	204	55,14	55,82	55,28
15 H	15	4,06	4,39	4,30
13 O	104	28,10	27,49	28,12
KO	47	12,70	12,30	12,30
	370	100,00	100,00	100,00.

Diese Zahlen geben $C_{34} H_{15} O_{13} + KO$ für die Formel des evernsauren Kalis. Das Salz verliert kein Wasser bei $100^{\circ} C.$ und scheint wasserleer zu seyn.

Barytsalz.

Das Barytsalz wurde auf ähnliche Weise dargestellt wie das Kalisalz, durch Auflösen der Säure in einem Ueberschusse von kaltem Barytwasser und Neutralisiren durch einen Strom von Kohlensäure. Das Salz ist nur wenig löslich in Wasser, aber sehr löslich in schwachem Spiritus. Es krystallisirt in kleinen prismatischen Krystallen. Es wurde zuerst in Vacuo getrocknet und dann bei $100^{\circ} C.$

I. 0,207 Grm. des Salzes gaben 0,049 BaO, $CO_2 = 0,038$ BaO = 18,35 pC. BaO.

II. 0,1683 Grm. gaben 0,0470 BaO, $SO_3 = 0,0308$ BaO = 18,30 pC. BaO.

I. 0,2435 Grm. gaben 0,449 CO_2 und 0,09 HO.

II. 0,2535 Grm. gaben 0,4675 CO_2 und 0,094 HO.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
34 C	204	49,95	50,30	50,31
16 H	16	3,91	4,10	3,96
14 O	112	27,48	27,30	27,38
BaO	76,4	18,66	18,30	18,35
		408,4	100,00	100,00.

Die rationelle Formel des evernsauren Baryts scheint demnach zu seyn : $C_{34} H_{15} O_{13} + BaO + Aq.$ Das Salz enthält ein Atom Wasser.

Evernsäure.

Eine Quantität Evernsäure wurde in einem geringen Ueberschusse von kaustischem Kali gelöst und für einige Minuten gekocht. Durch die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit leitete man

einen Strom von Kohlensäure bis zur Neutralisation und verdampfte die Lösung. Nach einigem Stehen hatte sich eine Quantität blättriger Krystalle abgesetzt. Diese sind das Kalisalz einer neuen Säure, welche ich Everninsäure nennen werde. Sie sind sehr löslich in Wasser und heissem Spiritus, mit kaltem Weingeist können sie aber ohne grossen Verlust gewaschen werden. Durch Digeriren mit thierischer Kohle werden sie vollkommen farblos. Zersetzt man die wässrige Lösung dieses Kalisalzes mit Salzsäure, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser in ziemlicher Quantität löst und beim Erkalten lange haarförmige seidenglänzende Krystalle absetzt. Diese sind Everninsäure.

Besser verwendet man zur Bereitung von Everninsäure Barytwasser anstatt Kalilauge. Kocht man Evernsäure für eine kurze Zeit mit einem leichten Ueberschufs von Barytwasser, so fällt eine grosse Menge kohlenaurer Baryt nieder. Nach der Entfernung desselben sättigt man die Lösung mit Salzsäure und erhält so die Everninsäure als einen leicht gelbgefärbten Niederschlag, der durch Wiederauflösen und Digeriren mit Kohle leicht farblos erhalten wird. Die Mutterlauge liefert nach dem Verdampfen eine beträchtliche Menge Orcin. Everninsäure ist geschmack- und geruchlos. Sie ist wenig löslich in kaltem, doch ziemlich löslich in kochendem Wasser. In Alkohol und Aether ist sie sehr löslich. Ihre Lösungen röthen Lackmuspapier. In einem Proberöhrchen erhitzt entwickelt sie einen angenehmen Geruch und liefert einen weissen krystallinischen Sublimat. Obgleich in der Mutterlauge, aus der man die Everninsäure ausgefällt hatte, immer Orcin enthalten ist, so erzeugt sich doch kein Orcin, wenn man die Everninsäure von Neuem mit Barytwasser oder Kalilauge kocht, ein Beweis, daß das gebildete Orcin ausschliesslich von der Zersetzung der Evernsäure herrührte. Bleichkalklösung giebt blofs eine gelbliche Färbung mit Everninsäure und die ammoniakalische Lösung liefert, der Luft ausge-

setzt, keine rothe Farbe. Beim Trocknen in Vacuo und dann bei 100° C. wurde kein Wasserverlust bemerkt.

I. 0,191 Grm. der Säure mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,415 CO₂ und 0,0995 HO.

II. 0,234 Grm. gaben 0,53 CO₂ und 0,124 HO.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
18 C	108	59,34	59,25	59,48
10 H	10	5,49	5,78	5,66
8 O	64	35,17	34,97	34,86
<hr/>		<hr/>	<hr/>	<hr/>
	182	100,00	100,00	100,00.

Diese Analysen führen zu der Formel : C₁₈ H₉ O₇ + HO, für das Everninsäurehydrat.

Barytsalz.

Das Barytsalz wird leicht auf folgende Weise dargestellt. Man kocht eine Lösung von Evernsäure in einem leichten Ueberschuß von Barytwasser und neutralisirt dann mit einem Strom von Kohlensäure. Die filtrirte Lösung, welche das Barytsalz und Orcin enthält, wird im Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Orcin und eine färbende Materie, welche dasselbe begleitet, können entfernt werden durch Waschen der Masse mit Aether oder kaltem Alkohol, worin das Barytsalz beinahe unlöslich ist. Wird dann das letztere in der Wärme in schwachem Spiritus gelöst, so schießt es beim Erkalten in langen, harten, vierseitigen Prismen an, die sich fächerförmig gruppiren. Durch wiederholte Krystallisationen werden sie farblos erhalten.

I. 0,228 Grm. des Salzes, zwei Tage in Vacuo getrocknet, gaben 0,083 BaO, CO₂ = 0,0643 BaO = 28,20 pC. BaO.
0,355 Grm. gaben 0,5331 CO₂ und 0,137 HO.

		berechnet	gefunden I.
18 C	108	40,38	41,11
11 H	11	4,11	4,28
BaO	76,4	28,57	28,20
9 O	72	26,94	26,41
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	267,4	100,00	100,00.

Diese Zahlen entsprechen der Formel : $C_{18} H_9 O_7 + BaO$
 $+ 2 Aq. = BaO \overline{Evr} + 2 Aq.$

- I. 0,168 Grm. des Salzes, vier Tage in Vacuo getrocknet
gaben 0,0635 BaO, $CO_2 = 0,0492 BaO = 29,28 pC. BaO.$
- II. 0,1525 Grm. des Salzes, vier Tage in Vacuo getrocknet,
gaben 0,0577 BaO, $CO_2 = 0,0447 BaO = 29,31 pC. BaO.$
- 0,2091 Grm. des Salzes mit chromsaurem Bleioxyd ver-
brannt gaben 0,323 CO_2 und 0,080 HO.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
18 C	108	41,79	42,12	"
10 H	10	3,87	4,24	"
BaO	76,4	29,52	29,28	29,31
8 O	64	24,82	24,36	"
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	258,4	100,00	100,00.	

Diese Zahlen führen zu der rationellen Formel : $C_{18} H_9 O_7$
 $+ BaO + Aq. = BaO \overline{Evr} + Aq.$

- I. 0,298 Grm. des Salzes, getrocknet bei $100^\circ C.$, gaben
0,137 BaO $SO_3 = 0,0899 BaO = 30,16 pC. BaO.$
- 0,2611 Grm. desselben Salzes gaben 0,413 CO_2 und
0,092 HO.

		berechnet	gefunden I.
18 C	108	43,30	43,13
9 H	9	3,61	3,91
BaO	76,4	30,63	30,16
7 O	56	22,46	22,80
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	249,4	100,00	100,00.

Die Formel dieses Salzes, welches wasserleer zu seyn scheint, ist demnach : $C_{18} H_9 O_7 + BaO = BaO \overline{Evr}$.

Diesen Analysen gemäß existirt der Everninsäure-Baryt in drei verschiedenen Zuständen, nämlich als wasserleeres Salz und mit einem und zwei Atomen Wasser.

Silbersalz.

Das Silbersalz der Everninsäure erhielt man durch Fällen von everninsaurem Ammoniak mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd als einen weißen Niederschlag.

I. 0,247 Grm. des Salzes gaben 0,092 Silber = 0,0988 AgO = 40,00 AgO.

II. 0,141 Grm. gaben 0,053 Silber = 0,0569 AgO = 40,35 AgO.

0,3835 Grm. gaben 0,522 CO₂ und 0,1113 HO.

		berechnet	gefunden
			I.
18 C	108	37,37	37,12
9 H	9	3,12	3,22
AgO	116	40,13	40,00
7 O	56	19,38	19,66
		<hr/>	<hr/>
		289	100,00
			100,00.

Diese Zahlen geben : $C_{18} H_9 O_7 + AgO$ für die Formel des Silbersalzes, welches, wie man vorher erwarten konnte, wasserleer ist und mit dem bei 100° C. getrockneten Barytsalz correspondirt.

Everninsaures Aethyloxyd.

Eine Lösung von Evernsäure in starkem Alkohol, der man einige Stücke kaustischen Kalis zugesetzt hatte, wurde für kurze Zeit gekocht, bis sich Alles gelöst hatte. Durch die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit liefs man einen Strom von Kohlensäure streichen, bis zur Sättigung des Kalis. Durch Con-

centriren und Stehenlassen der Flüssigkeit erhielt man lange prismatische Krystalle, die ziemlich braun gefärbt waren. Sie wurden mit Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier gepresst und wiederholt aus Alkohol krystallisirt und stellten so schöne, halbzolllange farblose Prismen dar. Noch eine kleine Quantität der Substanz erhielt man aus der Mutterlauge durch Versetzen derselben mit Wasser. Außerdem enthielt die Mutterlauge noch eine bedeutende Menge Orcin. Eine Substanz vollkommen identisch in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der eben beschriebenen erhält man durch Kochen von Evernsäure mit absolutem Alkohol für etwa acht oder zehn Stunden. Man verdampft die alkoholische Lösung bis nahezu zur Trockne in gelinder Wärme. Der Rückstand enthält den neuen Körper mit einer Quantität Orcin und einer gelben harzigen Materie gemischt. Das Orcin kann leicht durch Behandlung mit kaltem Wasser entfernt werden; von dem Harze, das der Substanz sehr hartnäckig anhängt, wird sie durch Kochen mit verdünntem Alkohol und Kohle und öfteres Krystallisiren aus solchem gereinigt. Wegen der Schwierigkeit, die harzige Materie davon zu trennen, ist das erste Verfahren mit Kalihydrat zur Darstellung dieses Körpers vorzuziehen.

Die Eigenschaften dieses Körpers, den ich für einen Aether halte, sind die folgenden: Es ist geschmack- und geruchlos; sehr löslich in kaltem und heißem Alkohol und in Aether, aber unlöslich in Wasser; kochendes Wasser löst wenig mehr, als eine Spur davon. Beim Erhitzen bis auf 56° C. schmilzt er und krystallisirt wieder, wenn die Temperatur erniedrigt wird. Er ist unlöslich in Ammoniak und giebt damit und mit fixen Alkalien keinen rothen Farbstoff. Bleichkalklösung wirkt nicht darauf ein; neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd bringen in seinen Lösungen keinen Niederschlag hervor. Salzsäure wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme darauf ein. Er ist unlöslich in kohlensaurem Kali, aber leicht löslich in kausti-

schem Kali. Die Lösung in letzterem ist farblos und läßt beim Neutralisiren mit Salzsäure den Aether wieder unverändert fallen. Die alkoholische Lösung liefert durch Kochen mit kaustischem Kali kein Orcin und bleibt anscheinend unverändert. Erhitzt man aber den Aether in einer kleinen ausgezogenen Glasröhre und läßt die Dämpfe desselben über erhitztes kaustisches Kali streichen, so entwickelt sich ein Gas, welches mit der dem Alkohol charakteristischen blauen Flamme brennt. Der alkalische Rückstand enthielt kein Orcin.

- I. 0,2482 Grm. des Aethers, mit absolutem Alkohol dargestellt und im Vacuo getrocknet, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,5740 CO₂ und 0,1600 HO.
- II. 0,2774 Grm. in derselben Weise dargestellt, gaben 0,640 CO₂ und 0,171 HO.
- III. 0,373 Grm. mit kaustischem Kali und Alkohol dargestellt, gaben 0,859 CO₂ und 0,228 HO.
- IV. 0,2617 Grm. mit Kali und Alkohol dargestellt, gaben 0,604 CO₂ und 0,1635 HO.

berechnet			gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
22 C	132	62,86	63,07	62,92	62,80	62,94
14 H	14	6,67	7,15	6,88	6,79	6,93
8 O	64	30,47	29,78	30,20	30,41	30,13
	210	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Formel : C₁₈ H₉ O₇ + C₄ H₅ O, welche diesen Analysen entspricht, ist gerade die, welche der Aether der Everninsäure erfordert und ich bin daher sehr geneigt, den eben beschriebenen Körper für den Aether dieser Säure zu halten. Es ist zwar etwas befremdend, daß ein Versuch, diesen Aether direct aus der Everninsäure darzustellen, durch Kochen dieser Säure mit von Salzsäuregas gesättigtem absolutem Alkohol, vollkommen fehlschlug. Nichtsdestoweniger muß ich die Substanz als den Everninsäureäther betrachten, da er der Evernsäure,

wie man zuerst hätte erwarten sollen, in keinem Falle angehören kann. Die Mutterlaugen, die man bei der Darstellung des Aethers erhielt, enthalten immer Orcin, es ist daher klar, daß eine Zersetzung der Evernsäure stattgefunden hatte; ferner lieferte der Aether, mit Kali geschmolzen, kein Orcin, während man von Evernsäure durch eine ähnliche Behandlung dasselbe immer erhielt, demgemäß konnte der Aether keine Evernsäure enthalten. Die einzige wahrscheinliche Erklärung dieses Räthfels scheint mir die, daß Evernsäure keinen Aether bildet und daß sich Everninsäureäther nur erzeugt, wenn Everninsäure in statu nascente mit kochendem Alkohol in Berührung ist.

Ueber Orcin und seine Darstellung.

Es ist ein bemerkenswerther Umstand, daß unter den Zersetzungsproducten, — so weit wir jetzt damit bekannt sind, welche die beschriebenen färbenden Principien von Flechten unter einer gewissen Behandlung liefern, immer Orcin auftritt. Wir haben gesehen, daß dieses der Fall ist mit den Farbstoffen der Varietäten von *Roccella tinctoria*, mit denen des Genus *Lecanora* und endlich der Substanz, welche man aus *Evernia Prunastri* erhält. Werden die färbenden Principien dieser Flechten der trockenen Destillation unterworfen, oder mit Alkalien gekocht, oder auch bloß mit Wasser oder Alkohol allein, so ist immer ein Product, wenn auch keineswegs das Einzige — Orcin. Dieser Umstand ist characteristisch für diese ganze Klasse von Körpern und zeigt, daß dieselben, ob sie gleich in gewissen Beziehungen bedeutend von einander abweichen, doch in nahem Zusammenhang mit einander stehen. Schunck bemerkte zuerst, daß beim Kochen von Lecanorsäure oder Erythrinsäure mit einem Ueberschusse von Alkalien, sich immer Orcin und kohlen-saures Alkali bilde. Schunck war der Meinung — und auch Rochleder und Heldt waren dieser Ansicht —, daß Orcin und Kohlensäure die einzigen Producte dieser Zersetzung

seyen. Wir haben bereits gesehen, daß letztere keineswegs so einfach ist, als diese Chemiker angenommen haben; nämlich, daß zuerst die Bildung von intermediären Säuren stattfindet und daß ferner bei der Erythrin- und Evernsäure, Orcin nicht das einzige Endproduct ist, sondern daß Erythroglucin und Evernsäure zu gleicher Zeit gebildet werden. Obgleich das Orcin dargestellt werden kann aus den Alpha- und Beta-Orsellensäuren, von Erythrinsäure und den entsprechenden intermediären Säuren, von Lecanor- und Evernsäure, so ist doch nicht jede derselben gleich vortheilhaft für diesen Zweck. Bei weitem der beste und in der That der einzige Weg, um farbloses Orcin darzustellen, besteht darin, daß man reine Alpha- oder Beta-Orsellinsäure, oder Erythrelinsäure für eine halbe Stunde oder eine Stunde mit Wasser kocht, die Flüssigkeit schnell verdampft und bei Seite stellt, wo beim Erkalten völlig farblose Krystalle von Orcin anschießen. Setzt man während des Verdampfens der Lösung etwas thierische Kohle zu, so wird dieß von Nutzen seyn, da der Neigung des Orcins zur Oxydation dadurch vorgebeugt wird. Ich habe zwar mit der Lecanorsäure keinen Versuch gemacht, aber ich zweifle nicht, daß sie ebenfalls durch Kochen ihrer neutralen Lösung mit Kalk oder Baryt, eine ähnliche intermediäre Säure liefern wird, welche ihrerseits durch Kochen mit Wasser wohl ebenfalls farbloses Orcin geben würde. Aber auch die ursprünglichen Alpha- und Beta-Orsellensäuren können durch bloßes Kochen mit Wasser ohne Zusatz von Alkalien in ein reines Orcin umgewandelt werden, doch erfordern diese zur vollständigen Zersetzung ein lange fortgesetztes Kochen und das Product ist nie ganz farblos, da durch die lange Dauer der Behandlung eine theilweise Oxydation herbeigeführt wird.

Wünscht man Orcin in größerer Quantität darzustellen, ohne darauf zu sehen, daß es ganz farblos sey, so mag man das folgende Verfahren einschlagen.

Man verwendet dazu den rohen Kalkauszug irgend einer der Varietäten von *Roccella tinctoria*, oder *Lecanora*, kocht ihn einige Stunden in einer offenen Schale und verdampft etwa bis auf ein Viertel. Alsdann fällt man den Kalk mit einem Strom von Kohlensäure aus, filtrirt und verdampft in gelinder Wärme zur Trockene, das heisst, bis ein dicker Syrup von geschmolzenem Orcin zurück bleibt. Dieser wird mit starkem Weingeist gekocht, filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Die erhaltenen stark rothgefärbten Krystalle werden zwischen Fließpapier gepresst, getrocknet und in wasserfreiem Aether gelöst. Die filtrirte Lösung liefert beim Verdampfen grosse vierseitige Prismen, die noch eine röthliche Färbung haben, aber durch eine wiederholte Behandlung mit Aether nur noch schwach gelb gefärbt erscheinen. Eine auf diese Weise dargestellte Quantität von Orcin wurde für eine Woche lang unter die Luftpumpe gestellt und als es kein Wasser mehr verlor, der Analyse unterworfen. Das Resultat derselben stimmte genau mit den Zahlen, welche Schunck aus wasserleerem Orcin erhalten hatte. Es scheint daher, daß man Orcin durch öfteres Behandeln mit Aether im wasserleeren Zustande erkalten kann. Uebrigens ist Orcin eine Substanz, welche in ihrem Wassergehalt sehr differirt, je nach der Temperatur, in der es getrocknet wurde. Ich bemerke in dieser Beziehung für jetzt bloß, daß ich mit einer näheren Prüfung seines Wassergehalts eben beschäftigt bin.

Wird Orcin mit Bleichkalklösung zusammengebracht, so zeigt es eine dunkelviolettrothe Färbung, welche sich schnell in braun und gelb unwandelt. Die Reaction ist ganz verschieden von derjenigen der Orsellensäuren, sie ist jedoch weniger leicht zu unterscheiden von der Farbe, die die intermediären Säuren bei gleicher Behandlung geben.

Brom - Orceïd.

Bringt man Brom mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Orcin zusammen, so tritt sogleich eine energische Einwirkung ein; die Flüssigkeit erhitzt sich und eine rothbraune krystallinische Masse fällt zu Boden. Es wurde so lange Brom zugesetzt, als noch eine Einwirkung statt hatte; die krystallinische Masse trennte man sofort von der Flüssigkeit, die eine bedeutende Menge Bromwasserstoffsäure enthielt und reinigte sie durch Waschen mit kaltem Wasser. Diese Bromverbindung ist in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich. In kochendem Wasser schmilzt sie leicht und krystallisirt wieder beim Erkalten. Sie ist sehr löslich in kaltem und heißem Alkohol und in Aether. Die braune Farbe der rohen Krystalle rührt von einem unkrystallinischen braunen Harze her, dessen Menge aber nur gering ist; dasselbe enthält Brom und hat einen sehr stechenden Geruch, der für Auge und Nase ungemein offensiv ist. Die Bromverbindung, die ich Brom-Orceïd zu nennen gedenke, kann leicht gereinigt werden durch Kohle und Krystallisiren aus verdünntem Spiritus. Sie bildet im reinen Zustande lange seidenartige, farblose Krystalle, — ohne Geruch und Geschmack. Die weingeistige Mutterlauge nimmt beim Stehen eine schöne purpurrothe Farbe an und enthält dann etwas Bromwasserstoffsäure. Die Substanz wurde im Vacuum getrocknet und der Analyse unterworfen.

- I. 0,5442 Grm. Substanz gaben 0,471 Kohlensäure und 0,076 Wasser.
 - II. 0,451 Grm. Substanz gaben 0,391 Kohlensäure und 0,065 Wasser.
 - III. 0,264 Grm. Substanz gaben 0,2270 Kohlensäure und 0,0367 Wasser.
-
- I. 0,361 Grm. gaben 0,5628 Ag Br = 0,2395 Br.
 - II. 0,3615 „ „ 0,565 Ag Br = 0,2404 Br.
 - III. 0,281 „ „ 0,438 Ag Br = 0,1864 Br.

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₄	84	23,27	23,60	23,64	23,44
H ₅	5	1,39	1,55	1,60	1,54
Br ₃	240	66,47	66,34	66,50	66,33
O ₄	32	8,87	8,51	8,26	8,69
		361	100,00	100,00	100,00.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel ist rein empirisch. Vergleicht man dieselbe indessen mit der von Gerhard aufgestellten Formel des Orcins : C₁₄ H₅ O₄, so ergibt sich, daß 3 Aequivalent Wasserstoff durch 3 Aequivalent Brom vertreten wurden. Brom-Orceid hat eine schwachsaure Reaction. Es löst sich leicht in Alkalien; die Lösungen nehmen bald eine dunkelbraune Farbe an und beim Neutralisiren mit Salzsäure schlägt sich ein gelbes Harz nieder.

Chlor-Orceid.

Eine ähnliche Verbindung bildet sich, wenn man Chlor auf Orcin einwirken läßt. Bei mehreren Versuchen, welche theils mit trockenem Orcin, theils mit seinen wässerigen und alkalischen Lösungen angestellt worden waren, erhielt ich nur Spuren einer krystallinischen Chlorverbindung. Die Krystalle waren immer begleitet von einer großen Menge eines dunkelgefärbten Harzes, das ihnen sehr hartnäckig anhing; es war mir daher bis jetzt nicht möglich, mir eine hinreichende Quantität zur Analyse zu verschaffen. Schunck hatte bereits diese Verbindung bemerkt, da er aber keine Analyse davon gegeben hat, so scheint es, daß ihm die Darstellung dieses Körpers auch nicht besser gelungen war.

Usninsäure.

Diese Säure, welche sich in einer Anzahl von Flechten in beträchtlicher Quantität findet, wurde von Knop im Jahre

1843 entdeckt. Auch Rochleder und Heldt waren beinahe zu derselben Zeit damit beschäftigt. Knop fand sie in mehreren Species von *Usnea*, als *Usnea florida*, *Usnea hirta* und *Usnea plicata*. Rochleder und Heldt stellten sie aus *Cladonia rangiferina*, *Usnea barbata* und *Ramalina calicaris* dar. Diesen Quellen kann ich selbst noch einige beifügen und bemerke, daß ich sie in *Evernia Prunastri*, wo sie zugleich mit Eversäure vorkommt, wie in *Ramalina fraxinea* und *Ramalina fastigiata* aufgefunden habe. Knops Verfahren zu Ausziehung der Usninsäure besteht darin, die Flechten in einem Verdrängungsapparate mit Aether zu behandeln. Diefs ist eine zeitraubende und kostspielige Methode. Rochleder und Heldt extrahirten die Flechten, durch Maceriren mit einer Mischung von Ammoniak und Weingeist. Diese letztere Methode ist ziemlich zweckdienlich, doch ist sie ebenfalls kostspielig, besonders in England, wo der Weingeist sehr theuer ist. Meiner Erfahrung gemäß ist die oft beschriebene Verfahrungsweise durch Ausziehen mittelst Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure, den Uebrigen weit vorzuziehen. Die *Evernia Prunastri* und die *Ramalina* Species sind für die Darstellung der Usninsäure weniger geeignet, indem die aus diesen Flechten erhaltene Säure mit einem braunen Harze verunreinigt ist, welches derselben sehr hartnäckig anhängt. Die Flechten, denen ich daher den Vorzug gebe, sind *Cladonia rangiferina* und besonders *Usnea florida*. Der Kalkauszug dieser Flechten ist dunkelgelb und der mit Salzsäure oder Essigsäure daraus erhaltene Niederschlag ist strohgelb. Durch wiederholtes Krystallisiren dieses Niederschlags aus starkem Alkohol mit Zusatz von Kohle erhält man die Säure in kleinen strohgelben glänzenden Blättchen. Die Usninsäure ist nicht leicht verbrennbar.

0,2955 Grm. der Säure bei 100° C. getrocknet, mit Kupferoxyd und mit Hülfe eines Stromes von Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,688 CO₂ und 0,134 H₂O.

	berechnet		gefunden
38 C	228	63,86	63,62
17 H	17	4,76	5,03
14 O	112	31,38	31,35
	357	100,00	100,00.

Kalisalz.

Das Kalisalz erhält man leicht nach der von Knop angegebenen Weise durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Kali in grossen blättrigen Krystallen. Sie wurden bei 100° C. getrocknet.

I. 0,407 Grm. des Salzes gaben 0,0870 KO, $\text{SO}_3 = 0,047 \text{ KO} = 11,55 \text{ pC. KO.}$

II. 0,212 Grm. gaben 0,0453 KO, $\text{SO}_3 = 0,0244 \text{ KO} = 11,50 \text{ pC. KO.}$

Die berechnete Quantität Kali in dem Salze ist = 11,66 pC.

Durch Kochen mit Alkalien wird die Usninsäure oxydirt und in ein braunes unkrystallinisches Harz verwandelt. — Durch Einwirkung von Chlor auf Usninsäure erhält man ebenfalls nur einen harzartigen Körper.

Ueber Alpha - und Beta - Orcin;

von *Demselben.*

(Gelesen vor der „Royal Society“ den 22. Mai 1848.)

Eine Abhandlung über die Bestandtheile verschiedener Flechten, welche ich etwa vor fünf Monaten der „Royal Society“ in London mitgetheilt hatte, enthielt unter Anderem einige Bemerkungen über Orcin, nebst der Beschreibung einer leichten Methode, diese interessante Substanz in vollkommen farblosem Zustande zu erhalten. In Gegenwärtigem beabsichtige ich einige