

Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;

von

O. Hesse.

(Neunte Mitteilung.)

Im Anschluß an meine vorjährige Mitteilung¹⁾ über den vorbezeichneten Gegenstand erlaube ich mir das Folgende zu berichten.

Cladonia squamosa (Hoffm.) d) *frondosa* (Nyl.)

wurde von mir im oberen Rennbachtale bei Wildbad gesammelt, wo sich diese Flechte auf einem Felsblock sehr hübsch entwickelt und in reichlicher Menge vorfand. Die Ätherextraktion der Flechte ergab das gleiche Resultat, wie solches bei der damit verwandten Flechte *Cladonia squamosa* var. *ventricosa*²⁾ erhalten wurde, nämlich als einzigen charakteristischen Bestandteil der Flechte Squamatsäure, $C_{19}H_{20}O_9$.

Als Nachtrag zu meinen früheren Angaben über diese Säure habe ich anzuführen, daß diese Säure beim Übergießen mit konzentrierter Kalilauge sich bald in zarte weiße Nadeln verwandelt, welche das Kaliumsalz derselben sind, die aber allmählich wieder verschwinden, indem offenbar die Säure durch die konzentrierte Kalilauge eine Veränderung erleidet. Dabei färbt sich die Lösung ganz unbedeutend; wird aber etwas Wasser hinzugebracht, so nimmt die Lösung alsbald eine blutrote Färbung an. Die gleiche Farbenreaktion zeigt diese Säure nach kurzer Zeit, wenn sie in einer wäßrigen, nicht zu verdünnten Lösung von Natrium- oder Kaliummonokarbonat gelöst wird. Auch ihre Auflösung in wäßriger Natriumbikarbonatlösung zeigt bei 15°—20° allmählich Dunkel- färbung, welche Erscheinung darauf beruht, daß Natrium-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 68, 1.

²⁾ Das. [2] 62, 450.

bikarbonat in wäßriger Lösung über 10° zum Teil in Monokarbonat übergeht. In Ammoniak löst sich die Squamatsäure, wie früher schon erwähnt, farblos, allein diese Lösung wird bald blutrot. Die frisch bereitete ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum einen weißen voluminösen flockigen Niederschlag von Baryumsquamat. Kochende konzentrierte Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf die Squamatsäure; letztere Säure wird davon nicht einmal gelöst.

Cladonia (Cladina) dstricta Nyl.

Diese Flechte verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Zahlbruckner, der dieselbe von Hrn. Sandstede erhielt. Von letzterem erhielt auch Zopf¹⁾ diese Flechte, welcher in derselben l-Usninsäure, Dstrictinsäure und einen in farblosen Blättchen kristallisierenden Körper gefunden haben will. Letzterer Körper soll verschieden von Roccellsäure sein. Zopf extrahierte 50 g Flechte eine Stunde lang mit 1 l kochendem Äther, konzentrierte diese Lösung auf $\frac{1}{4}$ l und erhielt zunächst l-Usninsäure auskristallisiert. Die hiervon getrennte Mutterlauge wurde bis auf ein paar Tropfen abdestilliert, wobei eine gelbgrüne, durch etwas Harz verunreinigte Kristallmasse ausfiel, die im wesentlichen aus dem fraglichen farblosen Körper und etwas l-Usninsäure bestand, während die aus wenigen Tropfen bestehende Mutterlauge einen blauen Körper enthielt, den Zopf Dstrictinsäure nennt. Hiernach wäre die Dstrictinsäure eminent löslich in Äther. Im Widerspruch damit steht aber sofort die weitere Mitteilung Zopfs, wonach bei der Wiederholung dieser Auskochung der Flechte mit Äther in der oben angegebenen Weise und der Konzentration der Lösung auf $\frac{1}{5}$ l die Dstrictinsäure ausgefallen sei, welche nun als schwer löslich in Äther angesprochen wird.

Wegen dieses Widerspruchs glaubte ich, diese Untersuchung mit dem offenbar gleichen Material, welches in einer Menge von gegen 150 g vorlag, wiederholen zu sollen. Diese Menge Flechte wurde in drei gleichen Teilen mit je 250 ccm Äther 12 Stunden lang am Rückfluß extrahiert und war dann vollständig erschöpft. Die Lösung war stahlgrün, mit einem

1) Ann. Chem. 327, 335.

Stich ins Rötliche gefärbt und hatte sich aus derselben eine reichliche Kristallisation, welche *A* genannt werden mag, abgeschieden. Die Lösung wurde von dieser Abscheidung getrennt, wobei sich das in Anwendung gekommene Filter beiderseitig bläulich färbte.

Wurde diese Lösung in einem reinen, vorher mit salzsäurehaltigem Wasser ausgespülten Glasgefäß etwa 24 Stunden lang aufbewahrt, so schied sich währenddem aus derselben nichts aus, dagegen bildete sich in einem solchen Gefäß, dessen Innenwände nicht in dieser Weise behandelt, sondern durch einen Sprühregen von sehr verdünnter Natronlauge leicht angefeuchtet waren, ein indigoblauer Beschlag derselben, der nicht's anderes als eine Verbindung von Natrium mit einem in der Lösung enthaltenen Pigment war.

Um nun diese blaue Verbindung in größerer Menge zu erhalten, wurde die gesamte Ätherlösung nach den Angaben von Zopf mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Natriumbikarbonat gewaschen; jedoch schied sich, im Widerspruch mit der bezüglichen Angabe von Zopf, an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeiten nichts ab. Die basische Lösung hatte sich dabei rötlich violett gefärbt. Diese Lösung wurde sogleich getrennt, in überschüssige Salzsäure fließen gelassen und das Abgeschiedene mit Äther behandelt. Dabei blieb ein Teil (*B*) dieser Fällung ungelöst, dessen Farbe von Weiß rasch in Grau übergang, während die Ätherlösung selbst prächtig rot gefärbt war und violett fluoreszierte. Diese Lösung hinterließ nun bei der Destillation einen, von kleinen weißlichen Kristallen durchsetzten braunroten Rückstand, welcher bei der Behandlung mit wenig Chloroform, Äther oder Alkohol unter Zurücklassung jener Kristalle schön rote, violett fluoreszierende Lösungen lieferte, die beim Verdunsten amorphe Rückstände gaben, welche sich in Sodalösung rasch mit schön roter Farbe lösten. Säuren erzeugten in letzteren Lösungen einen schmutzig violetten flockigen Niederschlag. Es gelang mir nicht, diesen färbenden Körper in eine solche Form zu bringen, welche auch ein Urteil über seine Reinheit zugelassen hätte.

Was nun den mit *B* bezeichneten, in Äther schwer löslichen Teil der fraglichen Abscheidung betrifft, so wurde der-

selbe mit wenig Chloroform behandelt, wobei der färbende Anteil desselben in Lösung ging, während ein fast weißes Kristallpulver ungelöst blieb. Kleine Mengen von letzterer Substanz gingen übrigens in die Chloroformlösung über, konnten aber daraus nicht rein, sondern nur als ein schwarzgraues Kristallpulver erhalten werden. Unter dem Mikroskop erwies sich übrigens dieses Pulver als ein Gemenge von fast würfelförmigen, farblosen Kristallen und blauen Sphärökrystallen, welche letztere aber bei der Behandlung mit heißem Alkohol ihre Farbe zum großen Teil verloren.

Das erwähnte fast weiße Kristallpulver, welches bei der Behandlung von *B* mit Chloroform zurückblieb, ließ sich durch Aufkochen mit wenig Eisessig sofort rein erhalten und erwies sich als aus Squamatsäure bestehend. Der Gehalt dieser Flechte an Squamatsäure ist nicht unbedeutend. Wo diese Säure in der Zopfschen Untersuchung geblieben ist, ist nicht recht ersichtlich; ich vermute, daß diese Säure in dessen Destrictinsäure ein teilweises, wenn nicht ihr ganzes Unterkommen fand.

Ein sehr kleiner Teil der Squamatsäure befand sich übrigens auch in der mit *A* bezeichneten Abscheidung, deren Hauptanteil in l-Usninsäure bestand. Durch sukzessive Behandlung dieser Abscheidung mit Chloroform konnte die l-Usninsäure von ersterer Säure nahezu getrennt werden. Um diese Usninsäure zu reinigen, wurde dieselbe in bekannter Weise an Kalium gebunden, das schön kristallisierende Kaliumsalz in heißer wäßriger Lösung mit Essigsäure zersetzt und die Fällung aus heißem Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde zu 196° – 197° gefunden, während sich $[\alpha]_D = -495,9^{\circ}$ bei 15° und $c = 2$ in chloroformischer Lösung ergab. Zopf fand den Schmelzpunkt dieser Säure glatt bei 197° , und Salkowski¹⁾ $[\alpha]_D = -492,3^{\circ}$ bei 20° in Chloroform. Der Gehalt dieser Flechte an l-Usninsäure ist ziemlich bedeutend.

Außer diesen beiden Säuren enthält diese Flechte noch einen indifferenten kristallisierbaren Körper, den ich Cladestin nenne. Diese Substanz ist von dem von Zopf be-

1) Ann. Chem. 327, 336.

obachteten, in Blättchen von starkem Glasglanz kristallisierenden Körper total verschieden. Das Cladestin bleibt in der entsäuerten (d. h. mit Alkalibikarbonatlösung gewaschenen) Ätherlösung neben etwas Chlorophyll und Wachs, sowie l-Usninsäure, soweit solche nicht schon in *A* zur Abscheidung kam, zurück. Um diesen gelösten Anteil der Usninsäure aus dem Äther zu entfernen, empfiehlt sich, denselben wiederholt mit einer wäßrigen, mäßig konzentrierten Lösung von Kalium- oder Natriummonokarbonat zu waschen. Alsdann wird der Äther abdestilliert, wobei ein grünlichweißes Pulver zurückbleibt. Dieses Pulver wird in schwach erwärmtem Alkohol gelöst, und diese Lösung, wenn nötig, klar filtriert, aus welcher dann durch Zufügen von heißem Wasser das Cladestin abgeschieden wird. Durch wiederholtes Umlösen in heißem Alkohol und Zufügen von heißem Wasser wird das Cladestin von färbender Substanz völlig befreit und als weißes Kristallpulver erhalten. In dieser Form enthält es aber gleichwohl noch einen fremden Körper beigemengt, welcher die Eigenschaft besitzt, sich aus heißem Alkohol beim Erkalten gelatinös abzuschneiden. Zur Trennung von diesem Körper wird das Cladestin in so viel heißem Alkohol gelöst, daß sich davon beim Erkalten nichts oder kaum etwas abscheidet, was leicht daran erkenntlich ist, daß die beim Erkalten sich abscheidende Gallerte entweder homogen ist oder kaum Kristalle erkennen läßt, dann die Lösung von dieser Gallerte durch Absaugen getrennt und daraus das Cladestin durch heißes Wasser gefällt.

Das Cladestin bildet ein weißes mikrokristallinisches Pulver, welches sich gegen 240° gelblich färbt und bei 252° schmilzt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem und kaltem Alkohol, wenig löslich in Äther oder Benzol. Wird die ätherische Lösung des Cladestins durch Destillation konzentriert, so scheidet es sich erst bei starker Konzentration, und zwar als weißes Pulver ab. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral und färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid dunkelbraunrot. In Natronlauge, Sodalösung oder Natriumbikarbonatlösung, sowie in Ammoniak, ist es unlöslich und färbt sich damit auch nicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tiefgelber Farbe, welche beim Erwärmen ponceaurot wird. In heißem Eisessig löst es sich

leicht und scheidet sich daraus beim Erkalten allmählich als weißes, undeutlich kristallinisches Pulver wieder ab. Wird seine alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so wird das Cladestin in kugligen Gebilden erhalten.

Außer diesen drei Körpern, nämlich der l-Usninsäure, der Squamatsäure und dem Cladestin, enthält die *Cladina destrieta* noch das oben erwähnte Pigment, welches sich mit violettroter Farbe in Äther, Alkohol, Chloroform oder Benzol löst und mit Cellulose oder sehr kleinen Mengen Natron blau gefärbte Verbindungen bildet, während größere Mengen Natron anscheinend diese Verbindungen verändert. Auch kalte verdünnte Salzsäure wirkt verändernd auf dieses Pigment; wird seine Auflösung in Kaliumbikarbonat, welche schön violettrot gefärbt ist, mit Salzsäure gefällt, so scheiden sich braunrote Flocken ab, welche sich zwar noch mit violettroter Farbe in Äther lösen, aber nicht imstande sind, jene indigo-blauen Verbindungen zu bilden wie die anfängliche Substanz. Dieses Pigment findet sich nach meinen Beobachtungen außer in *Cladina destrieta* noch in der *Cetraria nivalis* vor, und hoffe ich, die vorstehenden Bemerkungen über dasselbe später ergänzen zu können.

Cladonia furcata (Huds.) Fr. β) *racemosa* b) *recurva* Hoffm.

wurde in den Wäldern in der Nähe der Ruine Waldeck, zwischen Eisenbahnstation Talmühle und Teinach (Württemberg) gesammelt. Die Ätherlösung hatte bei der Extraktion dieser Flechte nichts abgeschieden; sie gab beim Waschen mit wäßriger Kaliumbikarbonatlösung nur Spuren einer Säure ab, welche daraus in bekannter Weise abgeschieden, sich ziemlich schwer in Äther löste und hieraus in farblosen mikroskopisch kleinen Schuppen kristallisierte. Die alkoholische Lösung dieser Säure reagierte deutlich sauer und färbte sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid dunkel weinrot. Die erhaltene Menge, welche von dieser Säure erhalten wurde, war indes so gering, daß von einer weiteren Untersuchung; derselben abgesehen werden mußte.

Die von fraglicher Säure getrennte Ätherlösung gab bei der Destillation einen grünlichen Rückstand, welcher außer

Chlorophyll noch einen wachsartigen Körper enthielt, der nicht untersucht wurde.

Cetraria islandica (L.).

In meiner ersten Mitteilung über Flechten usw.¹⁾ wurde auf die Verschiedenheit der „Lichesterinsäuren“ hingewiesen und angegeben, daß die in letzter Zeit von Duvernoy in Stuttgart und Bernhardi in Leipzig bezogene Cetrarie ein und dieselbe „Lichesterinsäure“ enthalte, nämlich Proto- α -lichesterinsäure, $C_{18}H_{30}O_5$. Dagegen enthielt eine frühere, von Duvernoy bezogene Flechte, welche aus Tirol stammte, eine andere Lichesterinsäure. Meine weiteren Erkundigungen über die Herkunft der ersteren Flechte, welche also die Säure $C_{18}H_{30}O_5$ lieferte, haben ergeben, daß diese Flechte wahrscheinlich aus dem Fichtelgebirge stammt und daß auch die aus Leipzig bezogene ebendaher sein dürfte.

Es wurde damals nachgewiesen, daß die von Caesar und Loretz in Halle bezogene Flechte, in welcher R. Böhm²⁾ eine Säure von der Formel $C_{19}H_{32}O_4$ gefunden haben wollte, ebenfalls Proto- α -lichesterinsäure, $C_{18}H_{30}O_5$, enthalte. Böhm gibt weiter an, daß er seine Säure von der Formel $C_{19}H_{32}O_4$ auch aus dem *Lichen islandic. elect. conc.* von Theuerkauf und Scheibner in Leipzig erhalten konnte. Ich habe mich deshalb auch an die ebengenannte Firma mit der Bitte gewandt, es möchte mir dieselbe von dem gleichen Material etwas ablassen, das sie an das pharmakologische Institut in Leipzig geliefert und das zu fraglicher Untersuchung gedient habe. Darauf erhielt ich von jener Firma die Mitteilung, daß sie zwar von dem bezeichneten Material nichts mehr besitze, daß aber die mir überlassene Probe Flechte von gleicher Herkunft wie jenes Material sei, nämlich aus dem Fichtelgebirge stamme. Der Versandt von dort erfolgt, soviel mir bekannt, von der Firma Karl Schmidt in Wunsiedel (bezw. jetzt von deren Nachfolgerin), und haben die von dort gelieferten Cetrarien nach meinen bisherigen Beobachtungen nur die Säure $C_{18}H_{30}O_5$ enthalten. Auch die von Theuerkauf und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 68, 26.

²⁾ Arch. f. Pharm. 241, 3, 4.

Scheibner erhaltene Flechte macht darin keine Ausnahme. Die hieraus gewonnene Säure, welche in gleicher Art, wie früher ¹⁾ angegeben, dargestellt worden war, gab von

0,2305 g, bei 60° getrocknet, 0,558 g CO₂ und 0,1955 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₀ O ₅ :	Gefunden:
C	66,20	66,02 %
H	9,27	9,49 „.

Auch in ihren Eigenschaften stimmt diese Säure vollkommen mit Proto- α -lichesterinsäure überein.

Ich wende mich nun zu der *Cetraria islandica* vom Brocken, welche ich dort im Juni 1903 sammeln ließ. Auch die Flechte von dieser Herkunft, in der gleichen Weise untersucht wie die vorige, ergab die gleiche Säure, nämlich Proto- α -lichesterinsäure.

0,2295 g, im Exsikkator getrocknet, gaben 0,559 g CO₂ und 0,192 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₀ O ₅ :	Gefunden:
C	66,20	66,42 %
H	9,27	9,36 „.

Bei der Neutralisation der Säure mit Ammoniak ergab sich die Sättigungskapazität zu 323. Die Säure war also nicht zweibasisch, wie ich früher für die betreffende Säure der Brockenflechte ermittelte. Um jedoch ganz gewiß darüber zu sein, daß sich nicht etwa in basischer Lösung ein zweibasisches Barytsalz bilde, wurde die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure noch mit etwas Ammoniak vermischt und dann mit Chlorbaryum gefällt.

0,3245 g bei 100° getrocknetes Barytsalz gaben 0,095 g SO₄Ba.

Dieses Resultat stimmt somit befriedigend zu der Formel: (C₁₈H₂₈O₅)₂Ba.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	17,43	17,23 %.

Es bleibt nun weiteren Versuchen vorbehalten, den Grund dieser Differenz gegen meine früheren Resultate, als auch gegen die von Schnedermann und Knop zu ermitteln. Daß diese Differenz nicht durch unzuverlässige Analysen be-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 68, 28.

dingt sein kann, wie Zopf¹⁾ für seine bezüglichen Resultate geltend macht, ist hier ausgeschlossen.

In betreff der Eigenschaften der vorliegenden Säure, der Proto- α -lichesterinsäure, habe ich als Ergänzung meiner früheren Angaben noch anzuführen, daß diese Säure bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 nach dem Verfahren von Zeisel kein Jodalkyl entbindet, aber sich im Verlaufe von 3 Stunden dabei größtenteils verändert und in eine bei 70°—80° schmelzende Substanz übergeht. Ein kleiner Teil dieser Säure bleibt aber dabei unverändert. Eine Verwandlung der Proto- α -lichesterinsäure in die bei 122° schmelzende α -Lichesterinsäure findet also in diesem Falle nicht statt.

Fumarsäure.

Von Pfaff wurde aus dem isländischen Moos, wie diese Flechte früher meist genannt wurde, eine als Lichensäure bezeichnete Säure erhalten, deren Identität mit Fumarsäure später Schodler nachwies. Aus den Angaben beider Chemiker ist aber nicht ersichtlich, ob diese Säure frei oder gebunden in dieser Flechte enthalten ist. Schnedermann und Knop²⁾ scheinen der Meinung gewesen zu sein, daß diese Säure frei in fraglicher Flechte enthalten sei, denn sie führen an, daß der heiße wäßrige Auszug aus dieser Flechte wegen der Fumarsäure sauer reagiere. Da aber die Fumarsäure zweibasisch ist, so könnte die saure Reaktion dieses Auszugs ebenso gut von einem sauren Salze dieser Säure bedingt sein.

Ich habe nun früher gezeigt, daß man aus solchem Auszug erst dann Fumarsäure mittels Äther gewinnen kann, nachdem mit Salzsäure angesäuert wurde, daß somit fragliche Säure in diesem Auszug nicht frei enthalten sein kann. Die so erhaltene Menge Fumarsäure ist aber im Vergleich zu der, welche beim Kochen der Flechte mit Kalkmilch erhalten wird, sehr gering.

Bekanntlich löst sich die Fumarsäure leicht in Äther. Wird aber diese Cetrarie am Rückfluß mit reinem Äther

¹⁾ Ann. Chem. 327, 354.

²⁾ Dies. Journ. 39, 367.

extrahiert, so enthält dann die betreffende Lösung keine Spur von freier Fumarsäure gelöst, was doch beweist, daß diese Säure in der Flechte in irgend einer Weise gebunden enthalten ist. Ist freilich der Äther nicht frei von Alkohol, so enthält dann auch der betreffende Auszug fast immer etwas freie Fumarsäure, was die Folge der Einwirkung des Alkohols auf die in der Flechte enthaltenen Fumarsäureverbindung ist.

Aus diesem Grunde enthält auch die Lösung, wenn die Flechte mit Alkohol ausgekocht oder am Rückfluß durch Alkohol extrahiert wird, stets freie Fumarsäure. Auch wenn diese Extraktion durch methylalkoholhaltiges Aceton bewirkt wird, enthält die hierbei gewonnene Extraktlösung freie Fumarsäure.

Um die freie Fumarsäure in der betreffenden Lösung nachzuweisen, ist nur nötig, das Lösungsmittel (Äther, Alkohol oder Aceton) abzudestillieren und den Rückstand mit Wasser auszukochen. Die wäßrige Lösung wird sodann nach dem Erkalten abfiltriert und nun mit Äther extrahiert, der bei seiner Destillation alsdann einen kristallinischen Rückstand zurückläßt. Durch Behandlung des bei 80°—90° ausgetrockneten Rückstandes mit wenig kochendem Wasser lassen sich aus demselben kleine Mengen eines leicht schmelzbaren harzigen Körpers, welche der Rohsäure noch beigemischt sind beseitigen, während die Fumarsäure in Lösung geht und durch Verdunstung derselben für sich gewonnen wird. Übrigens ist der eben erwähnte harzige Körper wiederholt mit kleinen Mengen Wasser auszukochen, um die letzten Reste von Fumarsäure in Lösung zu bringen.

Die Bestimmung der Säure kann dann durch Wägung oder durch Titration der wäßrigen Lösung mit Kali- oder Natronlauge erfolgen.

Fumarprotocetrarsäure.

Die Fumarsäure ist nun in der fraglichen Cetrarie mit einer besondern Säure, der Protocetrarsäure, verbunden. Letztere Säure lag mir früher¹⁾ ebenfalls vor, jedoch wurde

¹⁾ Dies. Journ. [2] 57, 298.

dieselbe irrtümlich als identisch mit ihrer Fumarsäureverbindung gehalten, indem ich glaubte, daß die Differenz in der prozentischen Zusammensetzung beider Substanzen durch Wasser bedingt sei, welches in der Fumarsäureverbindung, wie sie anfänglich erhalten worden war, unzertrennbar enthalten wäre. Die Wiederholung dieser Untersuchung führte zwar zu einer gleichen Auffassung des Tatbestandes, bedingte aber gleichwohl eine wesentliche Ergänzung und Modifikation derselben.

Zur Darstellung dieser Verbindung diente durchgehends solches Material, aus welchem bei 48 Stunden dauernder Extraktion durch Äther die Proto- α -lichesterinsäure und färbende Materie, letztere in der Hauptsache, beseitigt worden war. Die nun folgende Ätherextraktion wurde wochen- und monatelang fortgesetzt. Dabei schied sich die fragliche Verbindung in Form von schmutzig grauen Krusten aus dem Äther ab. Die Verbindung wurde sodann durch Aufkochen mit Eisessig und folgendes Umkristallisieren aus heißem Eisessig gereinigt (Analyse I). Indes ist die derartige Reinigung der fraglichen Verbindung äußerst zeitraubend. Besser geht die Reinigung der Verbindung von statten bei Anwendung von Ammoniak oder Alkalibikarbonat, nur ist dafür zu sorgen, daß die Lösung hierbei nicht alkalisch wird, sondern stets sauer bleibt. Am besten gestaltet sich diese Reinigung, wenn zur Auflösung der Säure nur halb soviel von der Base genommen wird, als zur völligen Neutralisation der Säure erfordert wird. Werden diese Lösungen sogleich, nachdem sie klar filtriert sind, mit Salzsäure gefällt und die abgeschiedene Substanz sofort mit Äther ausgeschüttelt, wobei bei Anwendung von 1 g Säure mindestens 5 l Äther zu nehmen sind, so erhält man dann beim Destillieren des Äthers bis auf ein geringes Volumen (etwa 100–200 ccm) die Verbindung als ein weißes kristallinisches Pulver, das nach dem einmaligen Aufkochen mit etwas Eisessig vollkommen rein ist (Analyse II). Aus der betreffenden Mutterlauge erhält man dann noch etwas von dieser Verbindung, jedoch gelblich gefärbt, die aber nach dem Aufkochen mit Eisessig fast weiß wird (Analyse III).

Da die Extraktion mittels Äther überaus zeitraubend ist, so habe ich später diese Extraktion mit Aceton vorgenommen,

welche sehr rasch von statten geht, wenn das Aceton in der Wärme auf die zu lösende Substanz einwirken kann. In solcher Weise vollzog sich die Extraktion von 120 g Flechte binnen 6 Stunden, während zur völligen Extraktion einer gleichen Menge durch Äther mehrere Monate Zeit erforderlich waren. Dabei schied sich die gesuchte Verbindung aus dem Aceton als fast weiße lockere Masse ab, die in solcher Form sofort zur Darstellung weiterer Derivate derselben verwendet werden konnte. Indes wird die in Rede stehende Verbindung nur dann in dieser reineren Form erhalten, wenn vorher die Flechte mindestens 48 Stunden lang mit Äther extrahiert wurde.

Um nun diese Verbindung zu reinigen, kann man sie am Rückflußkühler durch Aceton umlösen und dann dieselbe noch mit etwas Eisessig aufkochen, wodurch ein etwaiger Gehalt freier Protocetrarsäure beseitigt wird, oder so verfahren, daß man die fein zerteilte Substanz mit dem zehnfachen Gewicht Aceton erwärmt, dazu allmählich $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge bringt, bis sich auf einige Flocken alles gelöst hat, diese sauer reagierende Lösung nach dem Erkalten von der flockigen Abscheidung trennt und nach dem abermaligen Erwärmen mit dem fünffachen Volum Eisessig vermischt. Allmählich scheidet sich aus der Lösung die gesuchte Verbindung in kleinen, oft kuglig gruppierten Nadeln ab, die nach 48 Stunden gesammelt und noch mit verdünntem Aceton nachgewaschen werden (Analyse IV).

In diesen Fällen wurde die fragliche Verbindung frei von Alkyloxyl erhalten. Wurde aber zur Darstellung und Reinigung derselben alkoholhaltiges Lösungsmittel oder Alkohol selbst verwendet, so enthielt dann die Substanz Äthoxyl (Analyse V).

Zur Analyse diente die bei 120° getrocknete Substanz. Über 120° hinaus, bis auf etwa 180° erhitzt, zeigte sich kein Verlust, sodaß die bei 120° getrocknete Substanz als wasserfrei anzusprechen ist.¹⁾

¹⁾ Die in dies. Journ. [2] 57, 296 gemachte Angabe: Die Säure (also Fumarprotocetrarsäure) enthalte lufttrocken ein Mol. Kristallwasser, das häufig erst bei 130° weggeht, muß heißen: . . . enthält ein Mol. Kristallwasser, das nicht bei 130° weggeht.

- I. 0,2025 g Substanz gaben 0,4155 g CO₂ und 0,069 g H₂O.
- II. 0,2050 g Substanz gaben 0,4155 g CO₂ und 0,067 g H₂O.
- III. 0,2430 g Substanz gaben 0,4925 g CO₂ und 0,0825 g H₂O.
- IV. 0,2085 g Substanz gaben 0,4225 g CO₂ und 0,068 g H₂O.
- V. 0,2265 g Substanz gaben 0,4655 g CO₂ und 0,081 g H₂O.

Aus meinen früheren bezüglichen Resultaten, welche ich des Vergleichs halber unten beifüge, hatte ich die Formel C₃₀H₂₄O₁₆ = C₃₀H₂₂O₁₅, H₂O für die Fumarprotocetrarsäure abgeleitet, welche aber auf Grund der unten angeführten Bestimmungen in C₆₂H₅₀O₃₅ = C₆₂H₄₆O₃₃ + 2H₂O abzuändern ist.

Berechnet für C₆₂H₅₀O₃₅:

C	55,78 %
H	3,77 „

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	früher:
C	55,62	55,21	55,27	55,26	56,04	55,44—56,15 %
H	3,81	3,65	3,79	3,65	4,00	3,56—3,86 „

Die zu Analyse V dienende Substanz wurde, wie oben angeführt, unter Anwendung von Alkohol gereinigt und enthielt nun 0,80 % Äthoxyl, während aus der Mutterlauge derselben ein Präparat erhalten werden konnte, welches bei einem Gehalt von 58,07 % C und 4,23 % H sogar 5,68 % Äthoxyl enthielt.

Was nun die in der neuen Formel enthaltenen 2 Mol. H₂O betrifft, so betrachte ich dieselben als accessorisch für diese Verbindung; dieses Wasser läßt es aber zu, daß sich die Verbindung unter gewissen Umständen glatt in ihre Komponenten zersetzen kann. Erhitzt man z. B. diese Substanz im Probierrohr, so tritt bald der Punkt ein, in welchem die Sublimation von Fumarsäure beginnt, nachdem vorher die Zersetzung der Substanz glatt gemäß der Gleichung C₆₂H₄₆O₃₃ + 2H₂O = 2C₄H₄O₄ + C₅₄H₄₂O₂₇ stattfand.

Die Fumarprotocetrarsäure kristallisiert in mikroskopisch kleinen weißen Nadeln, die nicht selten, konzentrisch gruppiert, kuglige Kristallaggregate bilden. Sie ist wasserfrei, beginnt sich gegen 240° zu bräunen und ist bei 260° tief schwarz ohne jedoch geschmolzen zu sein. Über diese Temperatur hinaus erhitzt, sublimiert Fumarsäure und bläht sich die Masse etwas auf. Kochendes Wasser, Äther oder Aceton entziehen der Verbindung keine Fumarsäure, lösen aber die Substanz

etwas. Die wäßrige Lösung, welche schwach sauer reagiert, schmeckt deutlich bitter, während die Substanz selbst intensiv bitter schmeckt. Die Fumarprotocetrarsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur nahezu unlöslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, sehr schwer löslich in diesen Solventien bei deren Siedetemperatur. Am besten löst noch heißes Aceton, während Chloroform, Benzol und Ligroin ohne lösende Wirkung auf diese Substanz sind. Die frisch bereitete alkoholische Lösung reagiert deutlich sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurrot. Wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzter Alkohol angewandt, so färbt sich das Ungelöste sowohl, wie die Lösung bei der Siedetemperatur des Alkohols bald unter Entwicklung von Kohlensäure schön blaugrün. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Substanz rot und gibt damit bald eine dunkel braunrote Lösung, welche auf Zusatz von Wasser rotbraune amorphe Flocken niederfallen läßt.

In Ammoniak, Kaliummono- und bikarbonat, Soda, Kali- oder Natronlauge löst sich diese Verbindung leicht und wird mehr oder weniger unverändert daraus durch Essigsäure gefällt, sofern die Lösung in Basen noch sauer war. Wendet man dagegen zur Fällung Salzsäure an, so entsteht auch in diesen sauren Lösungen eine Fällung, welche im wesentlichen aus Protocetrarsäure besteht. Schüttelt man aber die frische Fällung, ohne sie von der Mutterlauge zu trennen, mit Äther, so erhält man die unveränderte Verbindung, in der Hauptsache wenigstens, zurück. Neutralisiert man die saure Lösung der Verbindung mit Kali- oder Natronlauge, so befindet sich nun in dieser gelblichen Lösung neben fumarsaurem Alkali das Alkalisalz des anderen Komponenten, der Protocetrarsäure. Letztere Säure ist außer der Fumarsäure ausschließlich in der Lösung enthalten, wenn der Zusatz von Alkali über den Neutralitätspunkt hinaus erfolgte, die Lösung somit nun basisch reagiert. Bis zur Neutralisation wurde an $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge so viel verbraucht, daß sich hieraus $M = 177 - 186$ ergab. Dieser Wert ist aber zu versiebenfachen, sodaß M zu $1239 - 1302$ gefunden wurde, während die obige Formel $M = 1334$ ergibt. Läßt man übrigens die neutralisierte Lösung kurze Zeit stehen, so nimmt sie von neuem saure Reaktion an, sodaß sich hieraus

genügend erklärt, daß bei der Titration, und zwar unter Anwendung von Lackmuspapier als Indikator, nicht ganz der berechnete Wert erhalten wurde. Ganz unbrauchbar erwies sich hierbei Phenylphtalein. Wird die verdünnte neutralisierte Lösung mit Chlorbaryum vermischt, so entsteht ein gelblicher flockiger Niederschlag, der aus protocetrarsaurem Baryum besteht, während in der Lösung fumarsaures Salz gelöst bleibt, in welcher nun die Menge der Fumarsäure bestimmt werden kann. Zu dem Zweck ist der Niederschlag gut auszuwaschen, das Filtrat und das Waschwasser zusammen auf ein kleines Volumen einzudampfen, mit Salzsäure die in Lösung sich befindliche Protocetrarsäure auszufällen, die letztere Säure abzufiltrieren und die Fumarsäure in der S. 458 angegebenen Weise zu bestimmen. Es gaben:

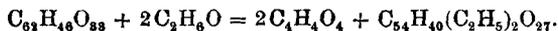
- I. 0,523 g bei 120° getrockneter Fumarprotocetrarsäure 0,0895 g Fumarsäure.
- II. 0,529 g bei 120° getrockneter Fumarprotocetrarsäure 0,090 g Fumarsäure.
- III. 0,777 g bei 120° getrockneter Fumarprotocetrarsäure 0,134 g Fumarsäure.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{62}H_{50}O_{35}$:	I.	II.	III.
$2C_4H_4O_4$	17,38	17,11	17,01	17,26 %.

Die Zersetzung der Verbindung $C_{62}H_{50}O_{35}$ erfolgt also tatsächlich im Sinne der Gleichung:



Findet dagegen die Zersetzung der Verbindung durch Alkali in Gegenwart von Alkohol statt, so entsteht, wie unten gezeigt wird, außer Fumarsäure Diäthylprotocetrarsäure:



Diese Tatsache scheint mir dafür zu sprechen, daß die 2 Mol. H_2O , welche ich als accessorisch in der Fumarprotocetrarsäure annehme, in dieser Form in der fraglichen Verbindung wirklich enthalten sind, und daß daher dieselbe nicht eine einfache, lose Anlagerung von Fumarsäure an Protocetrarsäure ist, wie Simon¹⁾ annimmt. Solange die außerhalb des Moleküls der Fumarprotocetrarsäure $C_{62}H_{46}O_{33}$

¹⁾ Arch. d. Pharm. 240, 556.

befindlichen 2 Mol. H_2O durch Neutralisation der Säure mittels Alkali nicht in Anspruch genommen werden, bleibt das Molekül dieser Säure erhalten, anderenfalls zerfällt dasselbe aber glatt in Fumarsäure und Protocetrarsäure. Die fragliche Doppelsäure vermag daher nur saure Salze zu bilden, keineswegs neutrale Salze; es ist deshalb das früher kurz erwähnte Barytsalz¹⁾ der Fumarprotocetrarsäure auch nicht ein Salz dieser Säure gewesen, sondern ein solches der Protocetrarsäure. Die sauren Alkalisalze der Fumarprotocetrarsäure sind übrigens in Wasser sehr leicht löslich und zur näheren Untersuchung nicht geeignet.

Protocetrarsäure.

Die Protocetrarsäure entsteht nun aus der Fumarprotocetrarsäure in allen den Fällen, in welchen die Doppelsäure durch freies Alkali mindestens zur Hälfte gesättigt wird. Erfolgt diese Sättigung vollständig oder wird mehr Alkali hinzugebracht, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist, so wird die Doppelsäure vollständig zersetzt und ist dann in der Lösung neben Protocetrarsäure nur Fumarsäure enthalten, indem die im Molekül der Fumarprotocetrarsäure enthaltenen 2 Mol. Wasser diesen Zerfall der Säure ermöglichen. Wenn daher Fumarprotocetrarsäure in überschüssigem Ammoniak gelöst wird, so fällt daraus einerseits Salzsäure Protocetrarsäure, andererseits Chlorbaryum protocetrarsauren Baryt. Im gleichen Sinne verläuft die Reaktion, wenn die gepaarte Säure mit Kali- oder Natronlauge neutralisiert oder in überschüssiger Kalium- oder Natriumbikarbonatlösung gelöst wird.

Zur Darstellung der Protocetrarsäure eignet sich nun am besten, entweder die gepaarte Säure in überschüssiger Kalium- oder Natriumbikarbonatlösung zu lösen und die Protocetrarsäure aus der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure auszufällen oder dieselbe mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge zu neutralisieren und die ebenfalls stark verdünnte Lösung mit Chlorbaryum so lange zu vermischen, als noch ein Niederschlag entsteht. Der sich hierbei abscheidende protocetrarsaure

¹⁾ Dies. Journ. [2] 57, 299. Das Gleiche gilt von dem dort erwähnten Silbersalz.

Baryt wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und noch feucht durch Salzsäure zersetzt. Durch Umlösen der feuchten Säure in der zur Lösung geringsten erforderlichen Menge heißen Eisessigs und Zufügen von etwas Tierkohle wird dieselbe gereinigt; zweckmäßig wird der klar filtrierten heißen Lösung bis zu beginnender Trübung heißes Wasser hinzugemischt. Es scheidet sich dann die Protocetrarsäure in hyalinen Kristallaggregaten ab, welche bei dem Trocknen an der Luft undurchscheinend, weiß werden. Die Protocetrarsäure, in dieser Weise dargestellt, enthält kein Kristallwasser.

- I. 0,2605 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5515 g CO₂ und 0,0865 g H₂O.
 II. 0,192 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,407 g CO₂ und 0,0685 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₆₄ H ₄₂ O ₂₇ :	I.	II.
C	57,73	57,73	57,81 %
H	3,77	3,71	3,98 „

Die Protocetrarsäure löst sich ziemlich gut in heißem Alkohol, Aceton oder Eisessig und scheidet sich daraus beim Erkalten eventuell Verdunsten des Lösungsmittels in sphärischen hyalinen Kristallaggregaten ab, löst sich aber sehr schwer in Äther, nicht in Chloroform, Benzol oder Ligroin. Frisch gefällt ist sie in kaltem und heißem Wasser etwas löslich, erteilt demselben bitteren Geschmack und saure Reaktion. In alkoholischer Lösung gibt sie mit wenig Eisenchlorid purpurrote Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe und erzeugt Wasser in dieser Lösung die Fällung von rotbraunen amorphen Flocken. Wird die Säure mit Alkohol erhitzt, der mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert ist, so färbt sich die Lösung anfänglich rosa, dann violett und schließlich schön dunkelblau.

Etwas über 200° erhitzt, beginnt die Säure sich zu färben und wird gegen 250° ganz schwarz, ohne zu schmelzen. Wird die Säure im Probierglas über der freien Flamme rasch erhitzt, so schwärzt sich dieselbe, bläht sich dann erheblich auf, ohne jedoch ein Sublimat zu geben.

Kali- oder Natronlauge, Kali- oder Natriummonokarbonat, sowie die betreffenden Bikarbonate und Ammoniak lösen die Säure sehr leicht, welche sich damit neutralisieren läßt. Bei

Anwendung von $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge ergab sich in alkoholischer Lösung als einfachster Wert für $M = 372-380$. Die neutralen Lösungen sind gelblich gefärbt. Wurde zu der mit Wasser vermischten Säure nur halb so viel Kalilauge hinzugesetzt, als zur vollständigen Sättigung derselben nötig war, so blieb zwar ein ansehnlicher Teil der Säure ungelöst, gleichwohl nahm die Lösung saure Reaktion an; es scheint also, daß sich die Säure im protocetrarsauren Kalium etwas löst. War Alkohol oder Aceton zugegen, so wurden allerdings bei hälftigem Zusatz von Alkali auch stark sauer reagierende Lösungen erhalten.

Die sauer reagierenden Lösungen der Protocetrarsäure, partiell durch Alkali abgestumpft, sind verhältnismäßig nur wenig gefärbt und ändern ihre gelbliche Farbe nicht merklich binnen eines Tages, während die neutralisierten und namentlich die einen Überschuß von Alkali enthaltenden Lösungen sich sehr bald dunkler färben und schließlich dunkelbraun werden. Dann erzeugt Salzsäure in solchen gefärbten Lösungen einen braunen flockigen Niederschlag von mehr oder weniger veränderter Protocetrarsäure. Wird die frisch gefällte Protocetrarsäure mit Barytwasser gekocht, so bildet sich protocetrarsaurer Baryt, der sich aber mehr und mehr rotbraun färbt. Kohlensaurer Baryt scheint sich dabei nicht zu bilden.

Was dann die Salze der Protocetrarsäure betrifft, so werden das Kalium- und Natriumsalz dieser Säure beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösungen als braune, in Wasser leicht lösliche Massen erhalten. Das Kaliumsalz scheint übrigens aus Aceton in weißen körnigen Kristallen anschießen zu können.

Wird die mit Kalilauge oder Ammoniak neutralisierte Lösung der Protocetrarsäure mit Chlorbaryum vermischt, so fällt das Barytsalz der Säure in weißlichen amorphen Flocken nieder, die sich mit kaltem Wasser gut auswaschen lassen. Das Barytsalz löst sich sehr wenig in Wasser und bildet nach dem Trocknen an der Luft dunkle Brocken, welche, ohne zu schmelzen oder sich aufzublähen, über der Flamme an der Luft zu kohlen-saurem Baryt verbrennen.

Dieses Barytsalz wird auch erhalten, wenn die mit Alkali neutralisierte verdünnte wäßrige Lösung der Fumarprotocetrarsäure mit Chlorbaryum gefällt wird, wie oben ausgeführt wurde.

Die Analysen II—IV beziehen sich auf Material von solcher Darstellung.

	Berechnet für (C ₅₄ H ₃₀ O ₂₇) ₂ Ba ₃ :	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	48,89	48,67	48,02	48,62	48,71 %
H	2,96	3,01	2,99	3,03	2,83 „
Ba	15,54	15,99	15,71	15,33	15,71 „.

Wird die Protocetrarsäure in einem Überschuß von Ammoniak gelöst und nun mit Chlorbaryum gefällt, so resultiert ein Niederschlag, der zwar dem des vorbezeichneten Salzes gleicht, allein der nach der Formel C₅₄H₃₀O₂₇Ba₂ zusammengesetzt ist.

0,3098 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,103 g SO₄Ba.

	Berechnet:	Gefunden:
2 Ba	19,72	19,52 %.

Das Calciumsalz wurde direkt durch Neutralisation der Fumarprotocetrarsäure mit 1/10 n-Kalilauge und Fällung der verdünnten wäßrigen Lösung mit Chlorcalcium dargestellt. Es bildet durchscheinende amorphe Flocken, die sich sehr schwer in Wasser lösen und nach dem Trocknen an der Luft zu unansehnlichen dunklen Brocken zusammenschrumpfen.

0,3845 g bei 120° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0705 g SO₄Ca.

	Berechnet für (C ₅₄ H ₃₀ O ₂₇) ₂ Ca ₃ :	Gefunden:
Ca	5,08	5,38 %.

Das Silbersalz ist ein gelblicher amorpher Niederschlag, der nicht weiter untersucht wurde.

Dagegen wurde noch geprüft, ob die Fumarprotocetrarsäure aus ihren Komponenten sich darstellen lasse. Zu dem Zwecke wurde die Protocetrarsäure in heißem Eisessig oder Aceton gelöst und dazu die berechnete Menge, ja selbst ein Überschuß von Fumarsäure, in dem gleichen Solvens gelöst, hinzugebracht. Allein in keinem Falle resultierte die gesuchte Fumarprotocetrarsäure, sondern es schied sich zuerst Protocetrarsäure, dann Fumarsäure aus. Letztere ließ sich durch Äther leicht wegnehmen, während Äther aus Fumarprotocetrarsäure keine Spur Fumarsäure aufnimmt. Damit dürfte wohl dargetan sein, daß in der Fumarprotocetrarsäure keine

lose Verbindung von Fumarsäure mit Protocetrarsäure vorliegt, wie von anderer Seite behauptet wurde.

Die Protocetrarsäure wird durch Methyl- oder Äthylalkohol leicht alkylirt, und es entstehen Verbindungen, von denen die eine unter dem Namen „Cetrarsäure“ seit mehr als fünf Dezennien bekannt ist.

Trimethylprotocetrarsäure.

Diese Säure wird erhalten, wenn fein gepulverte Fumarprotocetrarsäure (1 g) mit 15 ccm Methylalkohol in geschlossenem Rohr so lange (etwa 48 Stunden lang) auf 100° erhitzt wird, bis an Stelle der pulverigen Säure sich kleine glänzende Kristalle gebildet und abgeschieden haben. Die erkaltete Lösung wird sodann von diesen Kristallen getrennt und die Kristallmasse noch mit wenig Eisessig aufgekocht. Nach dem Erkalten wird filtrirt, mit Wasser gut nachgewaschen, dann die lufttrockne Masse mit der zwanzigfachen Menge Methylalkohol erwärmt und darein $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge bis zur Neutralisation der Lösung eingetragen. Als bald scheidet sich nun trimethylprotocetrarsäures Kalium aus. Dasselbe wird nach Beseitigung der Mutterlauge mit Hilfe einer wäßrigen Lösung von Kaliummonokarbonat gelöst, daraus die Säure mittels Salzsäure abgeschieden und diese durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Eisessig gereinigt.

Die Trimethylprotocetrarsäure enthält kein Kristallwasser; zur Analyse diente bei 120° getrocknete Substanz. Davon gaben:

0,132 g 0,285 g CO₂ und 0,0515 g H₂O.

0,1925 g nach Zeisels Verfahren 0,1095 g AgJ.

	Berechnet für C _{6,4} H _{8,0} O _{3,4} ·(OCH ₃) ₃ :	Gefunden:
C	58,75	58,88 %
H	4,17	4,16 „
OCH ₃	7,96	7,56 „.

Die Trimethylprotocetrarsäure bildet farblose kurze Prismen und Rhomboëder. Indes hält es sehr schwer, diese Säure vollkommen farblos zu erhalten; meistens erscheinen die Kristalle derselben gelblich. Die Kristalle beginnen gegen 200° sich zu bräunen und sind bei 240° tief schwarz, ohne ge-

schmolzen zu sein. Die Säure löst sich am besten in heißem Eisessig, weniger gut in heißem Alkohol und Aceton, kaum in Äther, nicht in Benzol, Ligroin, Chloroform und Wasser. Ihre alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid purpurrote Färbung. Wird die alkoholische Lösung mit etwas Schwefelsäure vermischt und erhitzt, so bildet sich Trimethylcetrol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelblicher Farbe, jedoch wird die Lösung rasch blutrot, dann dunkel rotbraun. In Kali- oder Natronlauge löst sich diese Säure mit gelblicher Farbe und erzeugt Salzsäure in diesen Lösungen weiße amorphe Niederschläge der unveränderten Säure, die sich aber bald in kleine Nadeln umsetzen. Weniger leicht löst sich die Trimethylprotocetrarsäure in Ammoniaklösung, selbst beim Erwärmen, und erzeugt auch in dieser Lösung Salzsäure eine Fällung der Säure. Wird dagegen die Säure mit ammoniakalischem Alkohol erwärmt, so scheiden sich dann aus der Lösung kleine gelbliche Nadeln ab, welche wohl das Ammoniaksalz der Trimethylprotocetrarsäure sind.

Das Kaliumsalz dieser Säure wird erhalten, wenn dieselbe mit Alkohol erwärmt und dazu $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge bis zur Neutralisation gebracht wird. Sogleich scheidet sich das Kaliumsalz in Kristallen ab, das nach der Trennung von der Mutterlauge ein weißes Pulver darstellt, welches aus kleinen weißen Nadeln besteht. Es löst sich sehr schwer in heißem Wasser und bildet eine blaues Lackmuspapier stark rötende Lösung. Es enthält kein Kristallwasser.

0,2695 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0545 g SO_4K_2 .

Berechnet für $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{O}_{27}\text{K}_3$:		Gefunden:
K	9,18	9,07 %.

Wurde dieses Salz mit Alkohol erwärmt und die gleichberechnete Menge $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge hinzugegeben, so schieden sich nun beim Verdunsten der Lösung im Exsikkator schöne, weiße Nadeln ab, die sich leicht in Alkohol und in heißem Wasser lösten, jedoch mit letzterem eine basisch reagierende Lösung gaben.

0,3115 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1065 g SO_4K_2 .

Dieses Resultat würde annähernd einer Verbindung von

der Formel $C_{67}H_{43}O_{27}K_5$ entsprechen (ber. 14,5% K, gef. 15,0%). Aus dieser Verbindung ließ sich die Säure durch Salzsäure unverändert wieder abscheiden.

Trimethylcetrol.

Wird 1 g der Trimethylprotocetrarsäure oder Fumarprotocetrarsäure mit 15 ccm Methylalkohol, welcher mit 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt ist, in ein Glasrohr eingeschlossen und die Mischung mehrere Stunden lang auf 100° erbitzt, so färbt sich die Lösung erst rosa, dann violett und schließlich dunkelblau, auch hat sich in der Lösung nach 6 Stunden ein dunkelblauer Niederschlag abgeschieden. Beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlensäure, in Lösung befindet sich dann Trimethylcetrol, während der dunkelblaue Niederschlag im wesentlichen aus Polytrimethylcetrol besteht. Letzterer Körper ist in Alkohol, Aceton oder Eisessig nahezu unlöslich; er wurde, da er nicht von Unreinigkeiten befreit werden konnte, nicht weiter untersucht.

Was das Trimethylcetrol betrifft, so wurde die alkoholische Lösung desselben in kaltes Wasser eingetragen und dadurch der Farbkörper ausgefällt, dieser gut mit Wasser ausgewaschen, dann von neuem in Methylalkohol gelöst und abermals durch Wasser ausgefällt. Der Farbkörper bildet nach dem Trocknen im Exsikkator grünlichblaue Brocken, hält dann aber noch Wasser zurück, das jedoch bei 100° vollständig entweicht.

0,187 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,1275 g AgJ.

	Berechnet für $C_{64}H_{46}O_{30}$:	Gefunden:
$3OCH_3$	9,16	9,00 %.

Das Trimethylcetrol gleicht in seinen Eigenschaften dem Diäthylcetrol (s. unten) und entsteht aus der Trimethylprotocetrarsäure nach der Gleichung:



Dimethylprotocetrarsäure

entsteht beim einstündigen Kochen von 2 g Fumarprotocetrarsäure, 1,2 g fein gepulvertem Kaliumbikarbonat und 200 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten der

Lösung wird diese vom Ungelösten abgessen, der Methylalkohol bis auf etwa 30 ccm abdestilliert, worauf nun beim Erkalten das dimethylprotocetrarsäure Kalium in kleinen Nadeln kristallisiert. Diese Kristalle werden von der Mutterlauge getrennt, noch mit wenig Methylalkohol nachgewaschen und dann nach dem Trocknen an der Luft mit Hilfe von Kaliummonokarbonat in Wasser gelöst. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen weißen flockigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen an der Luft in heißem Eisessig gelöst wird, aus welchem sich nun die fragliche Säure in kleinen Kristallen abscheidet, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Eisessig vollkommen rein erhalten wird. Diese Säure kristallisiert ebenfalls wasserfrei.

0,181 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,387 g CO₂ und 0,066 g H₂O.

0,196 g, bei 100° getrocknet, gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,0835 g AgJ.

	Berechnet für C ₅ H ₄ O ₂₅ (OCH ₃) ₂ :	Gefunden:
C	58,42	58,31 %
H	4,01	4,08 „
OCH ₃	5,36	5,62 „

Die Dimethylprotocetrarsäure löst sich leichter in heißem Eisessig und Alkohol als die vorige Säure, nicht in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform, und gibt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid purpurrote Färbung. Die Säure bildet kurze gelbliche Prismen, welche gegen 240° sich zu bräunen beginnen und bei 260° ganz schwarz werden, ohne zu schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure mit gelblicher Farbe, die aber bald blutrot wird. In Kali- oder Natronlauge löst sich die Säure ebenfalls mit gelblicher Farbe; jedoch fällt Salzsäure daraus die unveränderte Säure in weißen amorphen Flocken. Wird die Säure mit schwefelsäurehaltigem Methylalkohol auf 100° erhitzt, so nimmt die Lösung eine dunkelblaue Färbung an. Ob sich hierbei Dimethylcetroil bildet oder vielleicht Trimethylcetroil ist noch nicht ermittelt worden.

Mit Kalium bildet die gereinigte Säure ein in Alkohol schwer lösliches, in kleinen farblosen Prismen kristallisierendes Salz, welches nach der Titration auf 1 Mol. Säure 3 At. K

enthält, jedoch in wäßriger Lösung blaues Lackmuspapier stark rötet.

Triäthylprotocetrarsäure (Cetrarsäure).

Die Cetrarsäure wurde von Schnedermann und Knop¹⁾ durch Einwirkung von Alkohol auf die mit etwas Kaliumkarbonat vermischte Flechte, von Simon²⁾ durch Einwirkung von Alkohol auf die vorher längere Zeit mit Äther behandelte Flechte erhalten. In letzterem Falle blieb bei der Ätherbehandlung über 1% Fumarprotocetrarsäure in der Flechte ungelöst zurück, aus welcher sich dann die besagte Cetrarsäure bildete.

Die gleiche Säure wurde früher von mir³⁾ durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Fumarprotocetrarsäure erhalten, allerdings nicht rein, da die Überführung des Materials in das betreffende Kaliumsalz unterlassen wurde. Die nachträgliche Bestimmung des Äthoxyls in dem originalen Material ergab 7,19%. Bei der Titration der Substanz mit $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge ergab sich $M = 398$ und schied sich dann ein Kaliumsalz ab, dessen Eigenschaften, mit Ausnahme der Reaktion der wäßrigen Lösung desselben gegen Lackmuspapier, befriedigend mit den bezüglichen Angaben von Simon übereinstimmten. In der Mutterlauge von diesem Salze war noch eine amorphe bräunliche Substanz enthalten, die ohne Zweifel die Resultate, welche bei der Analyse der Originalsubstanz erhalten wurden, beeinflusste. Aus dem genannten Kaliumsalze wurde die Säure durch direkte Lösung in heißem Eisessig erhalten und so in kleinen farblosen Nadeln gewonnen, denen freilich der seidenartige Glanz fehlte, den Schnedermann und Knop, sowie Simon an den Kristallen der Cetrarsäure beobachteten. Nach Simon wird diese Säure von E. Merck unter dem Namen Cetrarin in den Handel gebracht. Indes hatten die Kristalle vom Cetrarin, welche ich zum Vergleich von E. Merck bezog, keinen Seidenglanz. Diese Substanz bildete vielmehr

¹⁾ Ann. Chem. 55, 144.

²⁾ Archiv d. Pharm. 240, 321.

³⁾ Dies. Journ. [2] 57, 300. Seite 301, Zeile 18 von oben muß es heißen: Ätzkali statt Ammoniak.

weiße glanzlose Brocken, die aus mikroskopisch kleinen platten Nadeln bestanden. Auch nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol fehlte der weißen Kristallmasse der bezeichnete Glanz. Das originale Präparat war wasserfrei und verbrannte im Sauerstoffströme ohne Hinterlassung von Asche.

0,1815 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,397 g CO₂ und 0,0745 g H₂O.

0,2075 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,105 g AgJ.

0,225 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,119 g AgJ.

	Berechnet für	Gefunden:			
	C ₆₄ H ₃₉ O ₂₄ ·(OC ₂ H ₅) ₃ :	Hesse		Simon	
C	59,81	59,65	—	59,81	60,45 %
H	4,49	4,59	—	5,25	5,11 „
OC ₂ H ₅	11,17	9,70	9,86	—	11,09 „.

Die Zusammensetzung meines von Merck bezogenen Präparates stimmt mit Ausnahme des Äthoxylgehaltes gut zu der beigegebenen Formel. Der etwa 1 % minder betragende Gehalt an Äthoxyl deutet auf einen Gehalt des Präparates an Diäthylprotocetrarsäure hin, wodurch wohl bedingt wurde, daß den betreffenden Kristallen der Seidenglanz fehlte. Die Substanz färbt sich gegen 230° und wird bei 260° ganz schwarz, ohne zu schmelzen. Wurde diese Substanz in heißer alkoholischer Lösung mit 1/2 n-Kalilauge neutralisiert, so ergab sich $M = 396$. Das Kaliumsalz schied sich sofort in kleinen weißen Nadeln ab bis auf kleine Mengen, welche durch Verdunsten der Mutterlauge erhalten wurden. Das Salz war wasserfrei und ergab von

0,200 g, bei 100° getrocknet, 0,0395 g SO₄K₂.

0,2115 g, bei 100° getrocknet, nach Zeisels Verfahren 0,0995 g AgJ.

	Ber. für C ₆₄ H ₃₆ O ₂₄ ·K ₃ ·(OC ₂ H ₅) ₃ ·	Gefunden:
K	8,88	8,86 %
OC ₂ H ₅	10,22	9,02 „.

Der Ausfall im Äthoxylgehalt wiederholt sich bei dem Kaliumsalz in derselben Größe wie bei der sauren Substanz. Immerhin ergibt sich hieraus, daß das fragliche Cetrarin im wesentlichen aus Triäthylprotocetrarsäure bestand. Simon gibt nun für das betreffende Kaliumsalz an, das er als das saure Salz anspricht, daß sich dasselbe in warmem Wasser

mit neutraler Reaktion löse. Dies beruht entschieden auf einem Irrtum, denn in Wasser löst sich dieses Salz, trotzdem daß es in alkoholischer Lösung der Säure durch Neutralisation mit Alkali erhalten wurde, mit saurer Reaktion. Um diese Reaktion bei 0,834 g Kaliumsalz aufzuheben, war ein Zusatz von 0,05839 g KOH nötig, also auf 1 Mol. Salz (mit 3 At. K) 1,64 At. K. Die so neutralisierte Lösung wurde mit Chlorbaryum gefällt, wodurch ein weißer flockiger, amorpher Niederschlag entstand, der sich mit kaltem Wasser gut auswaschen ließ und nach dem Trocknen im Exsikkator unansehnliche Brocken darstellte.

0,440 g bei 120° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,156 g SO_4Ba = 20,35% Ba.

Dieses Resultat stimmt gut zu der eben angeführten Sättigungsmenge der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes.

Von Schnedermann und Knop wurde angeführt, daß sich die Cetrarsäure, also die Triäthylprotocetrarsäure, mit Salzsäure oder Schwefelsäure befeuchtet und dann mit Alkohol erhitzt, in einen blauen Körper verwandelt. Wird die fragliche Substanz, welche von E. Merck geliefert wurde, in dem oben angegebenen Verhältnis mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erhitzt, so wird rasch damit eine dunkelblaue Lösung erzielt, welche als färbenden Bestandteil Triäthylcetrolole enthält, während Kohlensäure entweicht.

Ich habe nun versucht, selbst die fragliche Säure aus der betreffenden Flechte darzustellen, und zwar diente dazu Material, das wie oben angegeben, zunächst mit Äther behandelt worden war. 120 g dieser mit Äther behandelten Flechte gaben, mit Aceton am Rückflußkühler extrahiert, 3,2 g Fumarprotocetrarsäure. Darnach wurde die Flechte noch sechs Stunden lang in der Wärme am Rückflußkühler mit Alkohol behandelt, wobei nur eine sehr geringe Menge von gefärbten Schmierchen erhalten wurde. Hierauf wurde die gleiche Menge Flechte von derselben Ätherbehandlung anstatt mit Aceton, mit Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler behandelt, dann diese Lösung, welche beim Erkalten nichts abgeschieden hatte, durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht und so 2,5 g einer Kristallisation erhalten, welche durch wiederholtes Umlösen aus heißem Alkohol gereinigt wurde.

Diese Substanz bildete farblose glanzlose Nadeln und verhielt sich dem von Merck bezogenen Cetrarin ganz ähnlich.

0,2265 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,4955 g CO₂ u. 0,102 g H₂O.

0,2345 g, bei 100° getrocknet, gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,107 g AgJ.

	Ber. für C ₆₄ H ₉₀ O ₂₄ ·(OC ₂ H ₅) ₃ :	Gefunden:
C	59,81	59,66 %
H	4,49	5,03 „
OC ₂ H ₅	11,17	8,75 „

Das fragliche Derivat stimmt im Ganzen genommen mit der Cetrarsäure von Schnedermann und Knop überein, enthält aber selbst etwas weniger Äthoxyl als das Mercksche Präparat. Ich hoffe indes, diese Differenz in den weiter in dieser Richtung vorzunehmenden Versuchen noch beseitigen zu können.

Diäthylprotocetrarsäure

bildet sich, wenn 4 g Fumarprotocetrarsäure mit 1,6 g fein gepulvertem Kaliumbikarbonat und 250 ccm 97 procent. Alkohol eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt werden. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung von dem Ungelösten, das in der Hauptsache aus fumarsaurem Kalium besteht, abgossen und die Lösung bis zur beginnenden Abscheidung von diäthylprotocetrarsaurem Kalium abdestilliert. Eine weitere Konzentration der Lösung durch Destillation empfiehlt sich nicht, da das abgeschiedene Salz heftig stößt. Es wird daher zweckmäßig die Lösung in ein flaches Gefäß ausgegossen und in demselben bei 50°—60° bis auf wenige Kubikzentimeter weiter konzentriert. Das abgeschiedene Salz wird sodann gesammelt, mit etwas Alkohol abgespült und nun entweder mit Hilfe von Kaliummonokarbonatlösung in Wasser gelöst und daraus die Säure durch Salzsäure gefällt oder direkt in heißem Eisessig gelöst, aus dem dann die organische Säure kristallisiert. In allen Fällen wurde die fragliche Säure durch wiederholte Kristallisation aus heißem Eisessig gereinigt. Dieselbe enthält kein Kristallwasser.

I. 0,2205 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4755 g CO₂ und 0,097 g H₂O.

0,226 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,0975 g AgJ.

II. 0,2045 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,443 g CO₂ und 0,0795 g H₂O.

0,2115 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,084 g AgJ.

	Berechnet für C ₅₄ H ₄₀ O ₂₅ ·(OC ₃ H ₆) ₂ :	Gefunden:	
		I.	II.
C	59,06	58,81	59,09 %
H	4,32	4,92	4,34 „
OC ₂ H ₅	7,64	8,27	7,62 „.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde die Säure in Aceton gelöst, von welchem 17,24 g angewandt wurden. 0,095 g Substanz ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0,12°, ferner 0,197 g Substanz eine solche von 0,25°. Daraus folgt im ersteren Falle $M = 1224$, im zweiten = 1213, während die obige Formel 1178 verlangt.

Die Diäthylprotocetrarsäure bildet kleine weiße, konzentrisch gruppierte glanzlose Nadeln, welche sich bei etwa 220° zu bräunen beginnen, bei 250° aber ganz schwarz werden, ohne geschmolzen zu sein. Diese Säure löst sich ziemlich leicht in heißem Aceton, Alkohol oder Eisessig und scheidet sich daraus in weißen, meist kugligen Kristallaggregaten ab; sie löst sich auch etwas in Äther, nicht dagegen in Benzol, Ligroin oder Chloroform. In Wasser ist sie kaum merklich löslich, jedoch nimmt dasselbe damit bitteren Geschmack an, den die Säure in hervorragendem Maße besitzt. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurrot. Wird die Säure mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erhitzt, so geht dieselbe unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser hauptsächlich in Diäthylcetrol über.

Mit Kalium bildet die Säure ein schwer lösliches Salz, das erhalten wird, wenn die Säure in alkoholischer Lösung mit $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge neutralisiert wird. Dasselbe bildet kleine weiße Nadeln, welche sich sehr schwer in heißem Alkohol, etwas besser in heißem Wasser, lösen. Jedoch reagiert die wäßrige Lösung sauer und bedarf dann zur Neutralisation auf 1 Mol. Salz $2\frac{1}{2}$ At. K, also mehr als die wäßrige Lösung des triäthylprotocetrarsauren Kaliums. Diese Differenz scheint durch den Äthoxylgehalt beider Salze bedingt zu sein. Das diäthylprotocetrarsaure Kalium enthält kein Kristallwasser.

0,2895 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0385 g SO_4K_2 .
 0,2715 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0550 g SO_4K_2 .
 0,2495 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,095 g Ag J.

	Ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{37}\text{O}_{25}\cdot\text{K}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$:	Gefunden:	
K	9,09	9,08	9,09 %
OC_2H_5	6,97	—	7,30 „.

Wird die mit Kalihydrat gesättigte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum vermischt, so resultiert ein weißer, amorpher, flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser, von welchem

0,2605 g, bei 120° getrocknet, 0,103 g $\text{SO}_4\text{Ba} = 23,27\%$ Ba gaben.

Die Neutralität des Kaliumsalzes findet hier wie oben bei dem triäthylprotocetrarsaurem Kalium auch im Baryumgehalt des betreffenden Niederschlags den entsprechenden Ausdruck.

Diäthylcetrol.

Wird Diäthylprotocetrarsäure oder Fumarprotocetrarsäure in Mengen von je 1 g mit 15 ccm 97 procent. Alkohol, der mit 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt ist, in geschlossenen Röhren auf 100° erhitzt, so färbt sich der Alkohol erst rötlich, dann violett und schließlich schön dunkelblau. Gleichzeitig scheidet sich, namentlich bei Anwendung von Fumarprotocetrarsäure, ein dunkelblauer, in Alkohol nahezu unlöslicher Körper, nämlich Polydiäthylcetrol, ab. Beim Öffnen der Röhren entweicht lebhaft Gas, bestehend in Kohlendioxyd, das durch sein Verhalten zu Barytwasser erkannt wurde. Die klar filtrierte Lösung wird in kaltes Wasser eingetragen, wobei sich der Farbkörper in amorphen Flocken abscheidet. Die gut mit kaltem Wasser ausgewaschene Substanz wurde von neuem in Alkohol gelöst, abermals mit Wasser ausgefällt und war nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser analysenrein.

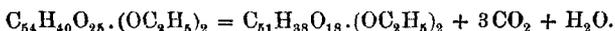
0,213 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4995 g CO_2 und 0,0975 g H_2O .

0,207 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4855 g CO_2 und 0,0945 g H_2O .

0,2895 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,1325 g AgJ.

	Ber. für $C_{51}H_{88}O_{18} \cdot (OC_2H_5)_2$:	Gefunden:	
C	64,17	63,95	63,96 %
H	4,70	5,13	5,10 „
OC_2H_5	8,75	—	8,72 „.

Dieser Körper entsteht nun aus der Diäthylprotocetrarsäure nach der Gleichung:



Bei Anwendung von Fumarprotocetrarsäure entsteht offenbar erst Diäthylprotocetrarsäure, welche dann in vorbezeichneter Weise weiter zerfällt.

Das Diäthylcetrol, welches ebenfalls bitter schmeckt, löst sich leicht in Alkohol, Aceton oder Eisessig, namentlich in der Wärme, kaum in Äther und Benzol, nicht in Ligroin. Dagegen löst Chloroform diese Substanz erheblich. Die alkoholische Lösung des Diäthylcetrals ist tief dunkelbraunrot gefärbt, färbt sich aber auf Zusatz von wenig Schwefel- oder Salzsäure intensiv dunkelblau, durch wenig Eisenchlorid tintenartig schwarz. In Natronlauge löst sich das Diäthylcetrol mit grünlich gelber Farbe und erzeugt Salzsäure darin die Fällung von grünlichblauen Flocken von anscheinend unveränderter Substanz. Konzentrierte Schwefelsäure löst diese Substanz mit blutroter Farbe, die aber bald braunrot wird, und wird dann die Lösung in kaltes Wasser eingetragen, so scheiden sich grünliche amorphe Flocken ab. Das Diäthylcetrol besitzt keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen auf etwa 250° bückt es lose zusammen und zersetzt sich allmählich.

Polydiäthylcetrol.

Als ein Polymeres des vorigen Körpers betrachte ich das dunkelblaue Pulver, das sich namentlich bei Anwendung von Fumarprotocetrarsäure und schwefelsäurehaltigem Alkohol bildet. Diese Substanz wird von der dunkelblauen Lösung abfiltriert, mit Alkohol und später mit Wasser nachgewaschen, dann, nachdem sie lufttrocken geworden ist, von neuem der Einwirkung von schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgesetzt, um etwa noch eingeschlossenes Ausgangsmaterial zu verändern. Eine bemerkenswerte Veränderung dieser Substanz fand übrigens in keinem Falle statt. Die Menge der so erhaltenen Substanz betrug bei Anwendung von 2 g Fumarprotocetrar-

säure gegen 0,5 g. Ehe diese Substanz zur Analyse gebracht wurde, wurde sie noch mit Eisessig aufgeköcht, worin sie sich nur spurenweise löste.

0,2165 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,508 g CO₂ und 0,097 g H₂O.

0,2595 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,0955 g AgJ.

Diese Substanz hat also die gleiche procentische Zusammensetzung wie das Diäthylcetro, und dürfte wohl durch Anlagerung von 2 Mol. Diäthylprotocetrarsäure an einander und folgender Abspaltung von Kohlensäure und Wasser entstanden sein.

	Ber. für 2C ₅₁ H ₈₈ O ₁₈ ·(OC ₂ H ₅) ₂ :	Gefunden:
C	64,17	63,99 %
H	4,70	4,99 „
OC ₂ H ₅	8,75	7,06 „

Das Polydiäthylcetro ist in Äther, Benzol und Ligroin unlöslich, im heißem Eisessig, Alkohol, Aceton oder Chloroform kaum löslich. Dagegen löst es sich leicht und mit gelblich grüner Farbe in Natronlauge, und erzeugt Salzsäure in dieser Lösung die Fällung von grünlich blauen amorphen Flocken von anscheinend unveränderter Substanz. Das Polydiäthylcetro bildet ein grünlich blaues Pulver, das bei sehr hoher Temperatur verbrennt, ohne vorher zu schmelzen.

Bei der Behandlung dieser Alkylcetrole mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. bleibt im Reaktionsgefäß eine braune amorphe Substanz suspendiert, welche nach dem Abfiltrieren der Jodwasserstoffsäure und der Behandlung mit Natriumbisulfit lufttrocken eine schwarze Masse darstellt, die sich in heißem Alkohol, Aceton oder Eisessig mit dunkelbrauner Farbe auflöst. Wasser erzeugt in diesen Lösungen die Abscheidung von dunkelbraunen Flocken. Obgleich in diesen Fällen immer die gleiche Substanz erhalten wird, so kann dieselbe doch nicht wohl die Grundsubstanz dieser Alkylverbindungen, das Cetro, sein, sondern ein Veränderungsprodukt desselben, weil bei der fraglichen Reaktion neben dem Alkyljodid auch freies Jod auftritt. Da indes die Eigenschaften dieser Substanz zur Untersuchung derselben nicht einladend waren, habe ich von deren weiterer Untersuchung abgesehen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich nun, daß die *Cetraria islandica* keine Spur von Cetrarsäure enthält, daß sich diese Säure aber bei der Extraktion dieser Flechte mit Alkohol erst bildet, und daß diese „Cetrarsäure“, je nach den Umständen, unter welchen der Alkohol wirkte, verschieden sein kann. So könnte z. B. die von Zopf¹⁾ aus der *Cladonia rangiferina* var. *vulgaris* erhaltene Cetrarsäure, welche er zunächst durch Umkristallisieren aus Alkohol eines darin schwer löslichen Körpers gewonnen haben will, recht wohl die ihr ähnliche Diäthylprotocetrarsäure sein, müßte man nicht aus dessen weiteren Angaben schließen, daß er vorzog, seine Cetrarsäure nach einem Verfahren darzustellen, das im wesentlichen mit dem bezüglichen Verfahren von Schnedermann und Knop übereinstimmt und daß er somit wahrscheinlich Triäthylprotocetrarsäure vor sich hatte.

Aus fraglicher Flechte wurde früher von mir tatsächlich Protocetrarsäure erhalten, wie aus ihrer procentischen Zusammensetzung hervorgeht.²⁾ Nicht ausgeschlossen ist aber, daß anfänglich Fumarprotocetrarsäure vorlag. In Wirklichkeit wurde aus einer mit jener Flechte verwandten Flechte, der *Cladonia rangiferina* var. *silvatica* eine als Protocetrarsäure angesprochene Säure erhalten³⁾, die bei der nachträglichen Prüfung Fumarprotocetrarsäure war und daher beim Erhitzen ein Sublimat von Fumarsäure gab.

Während aus obigem hervorgeht, daß der Protocetrarsäure nicht die Formel $C_{18}H_{14}O_9$, sondern $C_{54}H_{42}O_{27}$ zukommt, ist es natürlich nicht ausgeschlossen, daß das Molekül der Protocetrarsäure unter dem Einfluß von Reagentien in 3 Mol. $C_{18}H_{14}O_9$ zerfallen kann. Das würde erklären, daß Simon in seiner schönen Untersuchung über Cetrarsäure für den Methyl ester dieser Säure $M = 404$ fand. Von der Darstellung und näheren Prüfung dieses Esters mußte ich leider absehen, da eine Cetrarsäure, deren Zusammensetzung in jeder Weise mit der Formel $C_{20}H_{18}O_9$ übereinstimmte, noch nicht zu erhalten war.

Weiter geht aus den oben niedergelegten Beobachtungen

¹⁾ Ann. Chem. **300**, 323.

²⁾ Dies. Journ. [2] **58**, 468.

³⁾ Daselbst, 470.

hervor, daß die Triäthylprotocetrarsäure (Cetrarin von Merck) sowohl wie die Diäthylprotocetrarsäure in ihren Verbindungen mit Kalium, welche 3 At. dieses Metalls enthalten, in wäßriger Lösung noch mit $2\frac{1}{2}$ bzw. rund $1\frac{1}{2}$ At. K verbinden können. Diese Verhältnisse deuten an, daß sich in den bezüglichen Lösungen das Molekül der Protocetrarsäure verdoppelt hat. Ein gleiches Verhältnis scheint nun auch zwischen dem Diäthylcetrin und Polydiäthylcetrin, zwischen dem Trimethylcetrin und dem S. 470 kurz angedeuteten Polytrimethylcetrin zu bestehen, sodaß die in Alkohol schwer löslichen bzw. unlöslichen Farbkörper durch Aneinanderlagerung von zwei Molekülen der betreffenden Alkylprotocetrarsäure entstanden sein dürften.¹⁾

Parmelia saxatilis (L.).

In den beiden Varietäten: *sulcata* und *panniformis* dieser Spezies²⁾ wurde eine Säure gefunden, welche in ihrer prozentischen Zusammensetzung und ihren Eigenschaften, soweit solche verglichen werden konnten, mit der Fumarprotocetrarsäure (am zit. Orte Protocetrarsäure genannt) übereinstimmte. Nachdem ich mich mit der Fumarprotocetrarsäure, wie aus obigem hervorgeht, näher befaßte, habe ich natürlich auch jene Säure nachträglich mit der genannten Säure verglichen und dabei gefunden, daß sie weder beim Erhitzen für sich Fumarsäure sublimieren läßt, noch beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol Alkylcetrin liefert. Im letzteren Falle färbt sich die Lösung schwach gelblich. Die fragliche Säure ist also verschieden von Fumarprotocetrarsäure; dieselbe gibt auch nicht zur Bildung von Protocetrarsäure bzw. Alkylcetrin Veranlassung und ist augenscheinlich neu. Ich bezeichne diese Säure mit dem Namen Parmatsäure (zusammengezogen aus „*Parmelia*“ und „*saxatilis*“) und werde, wenn irgend möglich, später auf dieselbe zurückkommen.

¹⁾ Die dies. Journ. [2] 58, 502, aus *Pertusaria communis* erhaltene und als Cetrarsäure angesprochene Säure gedenke ich gelegentlich von neuem zu untersuchen.

²⁾ Dies. Journ. [2] 62, 457.

Parmelia Borreri, Turn.

Diese Flechte wurde schon von Zopf¹⁾ untersucht und darin 5,7 % Lecanorsäure gefunden. Zopf gibt ausdrücklich an, daß diese Flechte kein Atranorin enthalte. Die größere Menge (334 g) der von mir untersuchten Flechte wurde auf *Castanea vesca* bei Baden-Baden gesammelt, kleinere Mengen auch auf Eichen in der Lichtentaler Allee (bei Baden-Baden) und auf Weißbuchen bei Schloß Solitude bei Stuttgart. Sämtliche Proben enthielten Lecanorsäure. Die genauere Untersuchung dieser Flechte konnte jedoch nur mit der von *Castanea vesca* durchgeführt werden, und da ergab sich, daß die ätherische Lösung, welche bei der Extraktion dieser Flechte erhalten wurde, nach der sorgfältigen Behandlung mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat noch kleine Mengen Atranorin enthielt. Da die Flechte von bezeichnetem Standort absolut rein war, so ergibt sich hieraus, daß die *Parmelia Borreri* ebenfalls fähig ist, Atranorin zu produzieren, wenn auch in relativ sehr kleiner Menge. Die Bestimmung beider Stoffe ergab in 30 g lufttrockner Flechte 0,039 = 0,13 % Atranorin und 1,47 g = 4,37 % Lecanorsäure.

Parmelia tinctorum, Despreaux, Nyl.

Auf Rinden von *Cinchona*, namentlich von *Cinch. officinalis*, Hooker, welche aus auf der Ostküste von Madras gelegenen Plantage Sothupara der Gesellschaft „Elephant“ stammen, befinden sich häufig Blattflechten, welche im Ganzen dem Charakter der *Parm. perlata* entsprechen. Nur ganz wenige Exemplare befinden sich unter diesen Flechten, deren Thallus sich durch ein matteres Grün von dem der Hauptmasse unterscheiden. Ritzt man indes diese Flechten mit einem mit Chlorkalklösung gefüllten und zu einer Spitze ausgezogenen, aber nicht verschlossenen Glasrohre an, so färben sich diese Flechten an der angeritzten Stelle blutrot, die anderen dagegen nicht im geringsten. Es gelang mir so, von der Gesamtmenge gegen 5 % abzusondern, welche sich mit Chlorkalklösung stark röteten.

¹⁾ Ann. Chem. 313, 331.

Diese sich rotfärbende Flechte war nun nichts anderes als *Parm. tinctorum*, freilich der *P. perlata* so überaus ähnlich, daß sie nur durch die eben angegebene Reaktion davon unterschieden werden konnte.

In dieser Flechte wurden 22—24 % Lecanorsäure und eine ansehnliche Menge Atranorin gefunden, deren Trennung in ätherischer Lösung durch wäßrige Kalium- oder Natriumbikarbonatlösung leicht bewerkstelligt werden konnte.

Ich bemerke noch, daß die gleiche Flechte auch auf Chinarinden angetroffen wurde, welche von der portugiesischen Insel San Thomé stammten.

Parmelia perlata (L.).

Die im vorigen Abschnitt erwähnte Flechte, deren Markschicht sich mit Chlörkalklösung nicht rot färbte, wurde am Rückfluß mit Äther extrahiert und war nach 10 Stunden vollständig erschöpft. Die Ätherlösung wurde sodann mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen, welche sich dabei rotbraun färbte. Die hiervon getrennte Ätherlösung hinterließ, nachdem sie nochmals mit vorbezeichneter Bikarbonatlösung gewaschen worden war, bei der Destillation eine reichliche Kristallisation von Atranorin, dessen Schmelzpunkt wie früher auch in diesem Falle zu 187° gefunden wurde.

Da die Kaliumbikarbonatlösung sich sehr rasch dunkler färbte, so wurde sie alsbald nach Aufnahme der organischen Säuren mit Salzsäure übersättigt und die reichliche Abscheidung in Äther aufgenommen. Bei der Destillation des Äthers hinterblieb ein halbkristallinischer Rückstand, welcher durch Erwärmen mit wenig Alkohol und dann wieder Erkaltenlassen der Lösung in einen in Alkohol leicht löslichen und einen darin weniger löslichen Anteil zerlegt wurde. Der von der Lösung getrennte weniger lösliche Anteil wurde sodann in heißem Alkohol gelöst und hierzu bis zu beginnender Kristallisation heißes Wasser gebracht. Nach 24 Stunden wurde die noch bräunlich gefärbte Lösung von dem Abgeschiedenen, das fast weiß war, getrennt und letztere Substanz durch wiederholte Kristallisation aus verdünntem heißem Alkohol gereinigt. Auch in der Weise läßt sich diese Substanz, eine Säure, reinigen, daß sie an Kalium gebunden und das gut

kristallisierende Kaliumsalz aus heißem Wasser umkristallisiert wird. Die betreffende Säure wird dann mittels Salzsäure und Äther abgeschieden und nach dem Abdestillieren des Äthers aus verdünntem heißen Alkohol umkristallisiert.

Diese Säure, für welche ich den Namen Perlatsäure in Vorschlag bringe, bildet kleine weiße Nadeln, welche Kristallwasser enthalten, das sie weder bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, noch im Exsikkator, noch bei 60° abgeben. Erst beim längeren Erhitzen auf 80° verlieren diese Kristalle etwas Wasser und backen zusammen. Wird die Temperatur dann auf 90°—95° gesteigert, so schmelzen schließlich die Kristalle und in dieser Form gibt nun die Säure äußerst träge Wasser ab, jedoch nicht ihren sämtlichen Wassergehalt. Erst wenn die Temperatur auf 110° gesteigert wird, entweicht das Wasser vollständig, wenn auch etwas langsam; es bildet nun die Säure einen farblosen Firniß, der beim Erkalten fest wird. Wenn die kristallisierte Säure im Kapillarrohr erhitzt wird, zeigt sie keinen konstanten Schmelzpunkt. Beim langsamen Erhitzen wird der Schmelzpunkt der Perlatsäure bei 100°—105° beobachtet, bei raschem Erhitzen bei 125°—130°, wobei die Schmelze durch Bläschen durchsetzt wird.

Die Perlatsäure löst sich ziemlich leicht in Äther, in heißem Eisessig, weniger in kaltem Eisessig, in Aceton und Alkohol, und färbt in letzterer Lösung blaues Lackmuspapier rot. Die alkoholische Lösung wird von wenig Chlorkalklösung schön rot gefärbt, jedoch nicht intensiv blutrot, wie z. B. Lecanorsäurelösung; mit wenig Eisenchlorid entsteht dunkelblaue Färbung. Bei der Titration der kristallisierten Säure in alkoholischer Lösung mit $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge wurde bei Anwendung von 4,69 g Substanz $M = 568$, bei Anwendung von 2,45 g $M = 559$ gefunden, im Mittel also $M = 563,5$.

Bei der Analyse der kristallisierten Säure wurden ferner erhalten von:

0,248 g Subst. beim allmählichen Erhitzen bis auf 110° 0,0155 g H₂O.

0,2035 g Substanz 0,4465 g CO₂ und 0,1135 g H₂O.

0,229 g Substanz nach Zeisels Verfahren 0,0875 g AgJ.

Hieraus folgt für die kristallwasserhaltige Säure die Formel $C_{28}H_{30}O_{10} + 2H_2O = C_{27}H_{27}O_9 \cdot OCH_3 + 2H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
2H ₂ O	6,41	6,25 %
C	59,75	59,83 „
H	6,09	6,24 „
OCH ₃	5,51	4,85 „
M	562,3	563,5.

Die bei 115° geschmolzene wasserfreie Perlatsäure ergab von:

0,2537 g Substanz 0,5955 g CO₂ und 0,1335 g H₂O.

0,2495 g Substanz 0,5855 g CO₂ und 0,1320 g H₂O.

0,1850 g Substanz nach dem Verfahren von Zeisel 0,082 g AgJ.

	Berechnet für C ₂₇ H ₂₇ O ₉ .OCH ₃ :	Gefunden:	
C	63,84	64,02	64,00 %
H	5,74	5,85	5,92 „
OCH ₃	5,89	—	5,85 „.

Die Perlatsäure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur farblos in konzentrierter Schwefelsäure, beim Erwärmen wird aber diese Lösung grünlichbraun.

Sie löst sich auch leicht in Alkalien, ist einbasisch und gibt mit Basen Salze, welche zum Teil recht gut kristallisieren.

Das Kaliumsalz wird am besten durch Zusatz von äquivalenten Mengen Kalilauge zur alkoholischen Lösung der Säure erhalten, und kristallisiert beim Verdunsten dieser Lösung in hübschen weißen Prismen, welche sich träge in kaltem Wasser lösen. Aus verdünntem heißem Alkohol läßt sich dieses Salz gut umkristallisieren, weniger gut aus heißem Wasser, weil im letzteren Falle eine partielle Zersetzung des Salzes unter Abscheidung von etwas Säure statthat. Dieser Zersetzung läßt sich indes durch Zufügen von ganz wenig Kalilauge leicht vorbeugen. Das Kaliumsalz löst sich leicht in Alkohol, nicht in Äther.

0,2555 g lufttrockene Substanz gaben bei 120° 0,0165 g H₂O und beim Verbrennen 0,0365 g SO₄H₂.

	Ber. für C ₂₉ H ₂₉ O ₁₀ K + 2H ₂ O:	Gefunden:
K	6,51	6,41 %
2H ₂ O	6,00	6,45 „

Das Baryumsalz wird durch Vermischen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum als ein weißer flockiger Niederschlag erhalten, der sich indes bald zu einer dichten Masse zusammenzieht. Das Baryumsalz löst sich etwas in reinem Wasser.

Das Kupfersalz, durch Vermischen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfatlösung erhalten, bildet einen grünlich gelben, flockigen, amorphen Niederschlag, der ganz unlöslich in Wasser ist.

0,3275 g bei 120° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0235 g CuO.

	Berechnet für $(C_{28}H_{29}O_{10})_2Cu$:	Gefunden:
Cu	5,70	5,73 %.

Das Silbersalz in analoger Weise wie das vorstehende Salz erhalten, fällt fast gelatinös aus, wird aber bald weiß und dicht. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und schmilzt wenige Grade über 100° unter Zersetzung.

0,363 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,062 g Ag.

	Berechnet für $C_{28}H_{29}O_{10}Ag$:	Gefunden:
Ag	17,04	17,07 %.

Das Bleisalz wird durch Vermischen der schwach erwärmten¹⁾ wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit essigsäurem Blei als ein weißer flockiger, amorpher Niederschlag erhalten, der unlöslich in Wasser ist. Das Salz wurde wiederholt dargestellt und mit gleichem Bleigehalt erhalten, wie sich aus Folgendem ergibt.

0,378 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1045 g SO_4Pb .

0,363 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1005 g SO_4Pb .

Diese Resultate entsprechen nun nicht einem neutralen Salze, sondern einem basischen Salze etwa von der Formel $5[(C_{28}H_{29}O_{10})_2Pb] + PbO$.

	Berechnet für	Gefunden:
	$(C_{28}H_{29}O_{10})_2Pb: 5[(C_{28}H_{29}O_{10})_2Pb] + PbO$:	
Pb	16,4	18,88 18,90 %.
	19,07	

Der Äthylester. Wird das Kaliumsalz mit Alkohol überschichtet und dazu ein Überschuß von Jodäthyl gebracht, so bildet sich, wenn die Masse längere Zeit einer Temperatur von 50°—55° ausgesetzt wird, eine gewisse Menge Äthylester der Perlsäure. Nach achttägiger Einwirkung wurde die Lösung bei niedriger Temperatur verdunstet, der Rückstand mit

¹⁾ Beim schwachen Erwärmen der wäßrigen Lösung des Kaliumperlates ließ sich keine Zersetzung desselben bemerken.

Äther extrahiert und dieser mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat behandelt, wodurch die kleine Menge freier Perlatsäure, welche bei dieser Reaktion sich gebildet hatte, entfernt werden konnte. Beim Verdunsten der gereinigten Ätherlösung blieb nun der Ester als ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl zurück, das sich bei niederer Temperatur, allerdings erst im Laufe mehrerer Monate, in hübsche weiße nadelförmige Kristalle umsetzte. Der Ester löst sich leicht in Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol und Benzol, sehr wenig in Benzin, und gibt in alkoholischer Lösung mit wenig Chlorkalklösung intensiv rote, mit wenig Eisenchlorid dunkelblaue Färbung. Der Ester löst sich nicht in doppeltkohlensaurem Kalium, etwas dagegen in einfachkohlensaurem Kalium oder Natrium, namentlich beim Erwärmen, leicht in Alkali, schmilzt bei 56° — 58° zur farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit und zersetzt sich in bedeutend höherer Temperatur.

0,2525 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,596 g CO_2 und 0,1405 g H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_8 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$:	Gefunden:
C	64,95	64,33 %
H	6,18	6,22 „

Wird die Perlatsäure nach vorheriger Entwässerung vier Stunden lang mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid auf 85° erhitzt, so bildet sich das Anhydrid dieser Säure, während gleichzeitig eine Substitution von Wasserstoff durch Acetyl stattfindet. 0,565 g $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$ ergaben in solcher Weise 0,601 g = 106,3 % bei 100° ausgetrockneten Rückstand. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn die Acetylierung bei Gegenwart von Natriumacetat erfolgt. Der Verdampfungsrückstand wurde in beiden Fällen mit Äther behandelt, dieser mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen, wodurch eine minimale Menge von Säure entfernt wurde, und dann verdunstet, wobei das Anhydrid als ein farbloser Rückstand zurückblieb, der sich nach dem völligen Austrocknen im Exsikkator zu einem weißlichen, bei 55° schmelzenden Pulver zerreiben ließ. Es gelang nicht, diese Verbindung kristallisiert zu erhalten. Diese Verbindung löst sich leicht in Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol und Aceton; ihre alkoholische Lösung reagiert kaum merklich sauer und färbt sich mit Chlorkalklösung nur schwach gelblich, mit wenig

Eisenchlorid dagegen schwach grünlich. In Sodalösung und in verdünnten Alkalien löst sich das Anhydrid nicht bei gewöhnlicher Temperatur, allein beim Erwärmen löst es sich allmählich, namentlich rasch bei Anwendung stärkerer Alkalien.

0,2527 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,6005 g CO₂ und 0,126 g H₂O.

Aus diesen Bestimmungen folgt für dieses Anhydrid die Formel C₂₈H₃₀O₁₀:

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,05	64,80 %
H	5,46	5,57 „

Die Bildung dieses Anhydrids, das als Diacetylperlatsäureanhydrid oder abgekürzt als Diacetylperlatid anzusprechen ist, erfolgt nach der Gleichung:



Darnach hätten C₂₈H₃₀O₁₀ + 2H₂O 105,1% Anhydrid geben sollen, während 106,3% erhalten wurden.

Wird die Perlatsäure mit der vierfachen Menge Barythydrat in Wasser gelöst, gekocht, so bildet sich kohlen-saurer Baryt, der sich abscheidet, während eine neue Substanz in Lösung bleibt. Indes enthält der kohlen-saure Baryt, wenn auf solche Weise die Zersetzung der Perlatsäure bewirkt wird, noch ansehnliche Mengen von perlatsaurem Baryt beigemischt, sodaß die Bestimmung der hierbei gebildeten Kohlensäure nicht mit der gewünschten Sicherheit auszuführen war. Dagegen führte folgender Versuch leicht zum Ziele. 1,783 g kristallisiertes perlatsaures Kalium wurden in 200 g heißen Wassers gelöst, dazu die äquivalente Menge Chlorbaryum, in Wasser gelöst, gebracht und endlich noch die zweifache Menge Barythydrat, ebenfalls in Wasser gelöst, hinzugegeben. Diese Mischung wurde nun unter Luftabschluß eine halbe Stunde lang gekocht. Dabei färbte sich die Mischung anfänglich, offenbar infolge eines kleinen Rückhaltes von Luft, grünlich-blau, und färbte sich der kohlen-saure Baryt schließlich bräunlich; gleichwohl entsprach die Menge desselben genau der Berechnung, indem nach Überführung desselben in Sulfat von obiger Menge 0,706 g SO₄Ba = 39,6% erhalten wurden.

Wird sodann die basische Lösung mit Salzsäure übersättigt, so nimmt nun Äther daraus das aus der Perlatsäure entstandene Zersetzungsprodukt auf. Zweckmäßig wird die

Ätherlösung zunächst mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat behandelt, wodurch Spuren einer organischen Säure entfernt werden und dann verdunstet, wobei das fragliche Zersetzungsprodukt als ein amorpher Firnis zurückbleibt, der sich nach seinem Austrocknen im Exsikkator zu einem weißlichen Pulver zerreiben läßt. Die bei 100° getrocknete Substanz gab von:

0,210 g 0,5165 g CO₂ und 0,1295 g H₂O.

0,204 g 0,4935 g CO₂ und 0,117 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₇ H ₈₀ O ₈ :	Gefunden:	
C	67,18	67,02	66,37 %
H	6,27	6,90	6,41 „

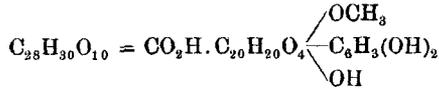
Diese Substanz, welche ich Perlatol nenne, entsteht nach der Gleichung:



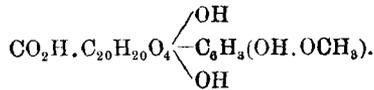
Das Perlatol reagiert neutral und enthält noch die Methoxylgruppe der Perlatsäure, löst sich aber gleichwohl in verdünnter Kalilauge, damit eine anfänglich wenig gefärbte Lösung bildend. Indes färbt sich diese Lösung bald dunkler und hinterläßt, wenn die Kalilösung mit einem Überschuß von Perlatol behandelt war, beim Verdunsten im Exsikkator einen schwarzbraun gefärbten öligen Rückstand, welcher sich auf Zusatz von Wasser in der Hauptsache in Perlatol, das nun gefärbt erscheint, und Kalilauge zersetzt. Nur wenig Perlatol bleibt dann gelöst. Die alkoholische Lösung von Perlatol färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid oder Chlorkalklösung gelblich und reagiert kaum auf blaues Lackmuspapier. Andererseits reagiert Phenolphthaleïn, zur alkoholischen Perlatollösung gebracht, nicht auf Alkalien. In Chloroform, Äther, Aceton oder Alkohol löst sich das Perlatol leicht, nicht in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 80°, jedoch sintert es bei etwa 60° schon bedeutend.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Perlatsäure eine Carbohydroxylgruppe enthält, welche bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid mit einer Hydroxylgruppe reagiert, daß diese Säure ferner noch zwei Hydroxylgruppen enthält, deren Wasserstoff durch Acetyl vertreten werden kann, sowie eine Phenylhydroxylgruppe, welche unter den angegebenen Verhältnissen angegriffen wird, und eine Methoxylgruppe. Als

Kern wird man bei der Perlatsäure wohl ein Dioxybenzol anzunehmen haben. In welcher Weise bei der Einwirkung von Barytwasser auf die Perlatsäure die Aufnahme von einem Molekül Wasser erfolgt, läßt sich noch nicht erkennen. Immerhin wird man die Formel der Perlatsäure zunächst wie folgt aufzulösen haben:



oder



Die Perlatsäure wird in fraglicher Flechte noch von einer zweiten Säure begleitet, welche sich sehr leicht in Äther, Alkohol oder Aceton löst und daher bei der Gewinnung der Perlatsäure in den betreffenden Mutterlaugen gelöst bleibt. Diese Säure kristallisiert ebenfalls in kleinen weißen Nadeln, welche etwas über 100° schmelzen und in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid blaviolette Färbung geben. Das Kaliumsalz dieser Säure ist indes amorph und bleibt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als schwarzbraune amorphe Masse zurück. Die alkoholische Lösung dieser Säure färbt sich mit wenig Chlorkalklösung ebenfalls rot; diese Säure ist daher, wie auch die Perlatsäure von der Imbricansäure von Zopf¹⁾, welche derselbe in der auf Buchen gewachsenen *P. perlata* auffand, verschieden, da letztere mit Chlorkalklösung keine Rotfärbung zeigt. Auch paßt die von Zopf gegebene Abbildung der Kristalle der Imbricansäure in keiner Weise weder zu den Formen der Kristalle der Perlatsäure, noch zu den der sie in der oben bezeichneten Flechte begleitenden leicht löslichen Säure.

Parmelia caperata, L.

Diese Flechte wurde teils auf einer Mauer (Buntsandstein) und auf *Castanea vesca* beim Neuen Schloß in Baden-Baden, teils auf Weißbuchen in der Nähe der Solitude (bei Stuttgart)

¹⁾ Ann. Chem. 321, 58.

gesammelt, und enthielt in beiden Fällen neben d-Usninsäure Caprar- und Caperatsäure, und zwar letztere Säure vorwiegend. Caperin und andere kristallisierende Stoffe, wie in der früher¹⁾ auf Eichen gesammelten Flechte gefunden, wurden hier nicht beobachtet.

Sticta Pulmonaria (L.) Schaerer.

Über diese Flechte wurde von mir schon früher²⁾ berichtet und angegeben, daß diese Flechte die gleiche in Äther schwer lösliche Substanz enthalte wie die *Cetraria islandica*, welche also bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung Fumarsäure liefere. Diese Substanz, Fumarprotocetrarsäure, müßte dann auch beim Erhitzen für sich Fumarsäure sublimieren lassen. Indes spricht schon gegen die Identität die früher ermittelte Zusammensetzung dieser Säure, als auch der Umstand, daß eine Probe von dieser Säure, welche von jener Untersuchung noch vorlag, beim Erhitzen auch nicht die geringste Spur von Fumarsäure gab. Es beruht daher auch meine frühere gegenteilige Angabe (a. a. O. S. 442) auf einem Versehen, anscheinend bedingt durch irrtümlichen Eintrag in dem betreffenden Protokoll. Dieser Umstand veranlaßte mich, die Untersuchung der fraglichen Flechte zu wiederholen.

Bekanntlich gaben Knop und Schnedermann³⁾ an, daß sie in der Lungenflechte eine besondere Säure gefunden hätten, die große Ähnlichkeit mit ihrer Cetrarsäure habe. Sie nannten diese Säure Stictinsäure und gaben von ihr an, daß sie beim Kochen der weingeistigen Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure keine blaue Färbung gebe, daß ihr Kaliumsalz viel schwerer löslich als das cetrarsaure Kalium sei, und daß deren Zusammensetzung nach einer vorläufigen Analyse derjenigen der Cetrarsäure sehr nahe komme. Die Gewinnung der Stictinsäure erfolgte, wie Knop und Schnedermann angeben, auf dieselbe Weise wie die der Cetrarsäure. Es ist dies alles, was diese Chemiker über fragliche Säure berichten.

Meine erneute Untersuchung dieser Flechte ergab nun, daß tatsächlich diese Säure von Cetrarsäure verschieden ist.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 57, 423.

²⁾ Das. 57, 441.

³⁾ Das. 39, 367.

Jedoch werde ich dieselbe nicht Stictinsäure nennen, wie die genannten Chemiker vorschlagen, sondern mit bezug darauf, daß man gegenwärtig neben der Gattung „Sticta“ noch eine Gattung „Stictina“ hat, Stictasäure.

Zur Darstellung der Stictasäure wird die Lungenflechte am Rückflußkühler mit Äther extrahiert, dieser mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen und aus letzterer Lösung die Säure mittels Salzsäure und Äther abgeschieden. Auch läßt sich die Stictasäure direkt durch Destillation der anfänglichen Ätherlösung erhalten; jedoch ist sie in diesem Falle mit grünem Harz gemischt, von welchem sie durch Erwärmen mit etwas Eisessig, Chloroform oder Benzol befreit werden kann, wobei die Stictasäure ungelöst zurückbleibt.

In beiden Fällen wird die Stictasäure durch Auflösen in heißem Eisessig und Vermischen der Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung fast rein erhalten, ganz rein aber nur durch schließliche Überführung in ihr Kaliumsalz und Abscheidung daraus durch Salzsäure. Zu diesem Zwecke wird die Säure mit Alkohol erwärmt und dazu $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge bis zur Neutralisation gebracht. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich sodann gelblichweiße Nadeln des Kaliumsalzes ab, während die Verunreinigungen der Säure in Lösung bleiben. Aus dem Kaliumsalze wird hierauf die Stictasäure durch Salzsäure abgeschieden und dieselbe aus heißem Eisessig unter späteren Zusatz von heißem Wasser umkristallisiert. Aus 1 kg Flechte wurden nach diesem Verfahren 1,6 g = 0,16 % Stictasäure gewonnen.

Die Stictasäure bildet kleine, sehr schwach gelblich gefärbte Nadeln, welche einen wechselnden Gehalt (2—6 %) von Kristallwasser enthalten, das bei 100° unter Mattwerden der Kristalle entweicht. Wird die Säure langsam höher erhitzt, so fängt sie an, sich gegen 240° zu färben und schmilzt schließlich bei 264° unter Schäumen. Die Stictasäure schmeckt sehr schwach bitter; sie löst sich ziemlich leicht in heißem Eisessig, wenig in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, nicht in Chloroform, Benzol oder Ligroin. Ihre sauer reagierende alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid purpurrot gefärbt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. entwickelt die Stictasäure Jodalkyl; in dem

betreffenden Rückstand ist indessen Orcin oder ein sonstiges kristallisierbares Phenol nicht nachzuweisen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkel orange-gelber Farbe, und wird nun diese Lösung mit 5—10 fachen Volumen Wasser vermischt, so scheiden sich neben einigen gelblichen Nadeln, welche wohl in unveränderter Säure bestehen, tief orangerot gefärbte amorphe Flocken ab.

Zur Analyse wurde die bei 100° getrocknete Säure verwendet. Davon gaben:

0,209 g 0,4475 g CO₂ und 0,0715 g H₂O.
 0,2095 g 0,4495 g CO₂ und 0,0690 g H₂O.
 0,215 g 0,4625 g CO₂ und 0,0710 g H₂O.
 0,2225 g nach dem Verfahren von Zeisel 0,120 g AgJ.

Bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge wurde das Äquivalent der Säure zu 351,5 ermittelt. Aus diesen Resultaten ergibt sich nun für die Stictasäure die Formel C₁₈H₁₄O₉ = C₁₇H₁₁O₈·OCH₃.

	Berechnet:		Gefunden:	
C	58,27	58,39	58,51	58,66 %
H	3,76	3,77	3,64	3,69 „
OCH ₃	8,29	—	—	7,12 „.

Die Stictasäure ist einbasisch; eine Vervielfachung der vorbezeichneten Formel ist ausgeschlossen.

Das Kaliumsalz der Stictasäure wird in der oben angegebenen Weise in kleinen blaßgelben Nadeln erhalten, während wenn die Säure bei Gegenwart von Wasser in der Wärme mit Kalilauge neutralisiert wird, das Kaliumsalz beim Erkalten nur als eine gelatinöse Masse resultiert. Das kristallisierte Salz enthält kein Kristallwasser.

0,283 g bei 120° getrocknetes Salz gaben beim Verbrennen 0,058 g SO₄K₄.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₃ O ₉ K:	Gefunden:
K	9,47	9,20 %.

Das Baryumsalz ist ein flockiger, fast gelatinöser, gelblicher Niederschlag, welcher beim Vermischen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum entsteht. Es ist unlöslich in Wasser.

0,3107 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,0837 g SO₄Ba.

	Berechnet für (C ₁₈ H ₁₃ O ₉) ₂ Ba:	Gefunden:
Ba	15,55	15,85 %.

Die Stictasäure hat somit die gleiche prozentische Zusammensetzung wie die Protocetrarsäure und steht zu jener Säure vielleicht in naher Beziehung. Indes färbt sich die alkoholische, mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung der Stictasäure beim Erhitzen nicht dunkelblau, sondern braun.

Aspicilia gibbosa (Kbr.)

wurde auf Porphyrfelsen bei der Fischkultur bei Baden-Baden gesammelt und bestand zum Teil in der Form *poroidea*, Flw. Eine Trennung war indes nicht möglich, allein auch nicht angezeigt, weil die bezeichnete Form die gleichen Bestandteile enthielt wie die Hauptform. Die Sporenschläuche enthielten meist 4 Sporen; diese waren eirund, 14—16 μ breit, 20—24 μ lang. Die Farbe des Thallus war weißgrau, die Kruste dick, rissig gefeldert, die Paraphysen oben olivenfarbig, Spermastien nadelförmig gerade. Diese Flechte stimmt indes nicht ganz mit den gleichnamigen Exemplaren im Herbarium von v. Ahles.

Die Ätherlösung, welche bei der Extraktion dieser Flechte erhalten wurde, hatte beim Erkalten nichts abgeschieden; sie wurde mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat behandelt, wobei aus derselben zwei Säuren abgeschieden wurden, die nach dem Ansäuern der basischen Lösung und Ausäthern beim Verdunsten des Äthers kristallinisch zurückblieben. Verdünnter Alkohol nahm aus diesem Rückstand eine Säure auf, welche nur in sehr geringer Menge vorhanden war und deren alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid eine schön blaue Färbung gab. Über das Wesen dieser Säure konnte wegen Mangel an Material leider nichts weiter ermittelt werden. Ungelöst blieb bei dieser Alkoholbehandlung die andere Säure, welche ich *Aspicilsäure* nenne. Dieser Rückstand wurde in heißem verdünnten Alkohol gelöst, aus welchem sich nun die *Aspicilsäure* in schönen, farblosen, flachen, bei 119° schmelzenden Nadeln abschied, leicht löslich in Äther, Benzol, weniger löslich in Benzin. Ihre alkoholische Lösung gibt weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung irgend

welche Färbung. Die Aspicilsäure löst sich farblos in Natron- oder Kalilauge, in Soda, Kalium- oder Natriumbikarbonatlösung, in Ammoniak, nicht in konzentrierter Schwefelsäure. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum einen weißen flockigen Niederschlag. Die Aspicilsäure ist anfänglich geschmacklos; später macht sich ein schwaches Kratzen im Schlunde bemerkbar.

Der Gehalt der Flechte an Aspicilsäure ist übrigens sehr gering. Der Hauptbestandteil dieser Flechte ist jedoch ein indifferenten Körper, den ich Aspicilin nenne und der in der mit Kaliumbikarbonat gewaschenen Ätherlösung gelöst bleibt. Bei der Destillation dieser Lösung bleibt ein bedeutender Rückstand, der aus farblosen Blättchen besteht, die von einer grünen Mutterlauge durchtränkt sind. Letztere Mutterlauge ließ sich nach dem Zufügen von ganz wenig verdünntem Alkohol gut beseitigen; der Rückstand wurde sodann aus verdünntem heißem Alkohol umkristallisiert. Indes schied sich bei der Kristallisation dieses Körpers immer zuerst eine flockige Substanz ab, die, sobald die Kristallisation des Aspicilins begann, abfiltriert wurde. Die von dieser Substanz ganz befreite Lösung schied dann bei der Verdunstung im Exsikkator das Aspicilin in prächtigen, langgestreckten, farblosen, atlasglänzenden Blättern ab.

Das Aspicilin löst sich leicht in Alkohol und gibt diese neutral reagierende Lösung weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung irgend welche Färbung. Es löst sich auch leicht in kochendem Wasser und kristallisiert daraus beim Erkalten in schönen, glänzenden Blättchen. Ingleichen löst es sich auch leicht in Chloroform, heißem Eisessig, Aceton, Benzol, weniger in heißem Ligroin oder Petroläther. Es schmilzt bei 150° und destilliert in höherer Temperatur unverändert. Konzentrierte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur farblos, wird aber beim Erwärmen gelblich und schließlich braun gefärbt.

In konzentrierter Salpetersäure löst es sich beim Kochen nur in geringer Menge und kristallisiert daraus beim Erkalten unverändert. In Natronlauge und Sodalösung löst es sich nicht, auch färbt es sich nicht beim Kochen damit. Es ist geschmacklos.

Urceolaria scruposa var. *vulgaris*, Ach.

In dieser Flechte habe ich bislang Lecanorsäure gefunden, während sie nach Zopf¹⁾ Patellarsäure enthalten soll. Wie ich an anderem Orte schon hervorgehoben habe, sprechen mehrere Angaben von Zopf dafür, daß derselbe es bei dieser Flechte ebenfalls mit Lecanorsäure zu tun hatte.

Die zu der gegenwärtigen Untersuchung dienende Flechte wurde bei Baden-Baden am Fußwege vom neuen Schloß nach der Gernsbacher Straße gesammelt. Hier tritt aus dem Wiesengelände eine kleine, aus Buntsandstein bestehende Felspartie hervor, auf welcher sich diese Flechte sehr hübsch entwickelt vorfindet. Diese Flechte färbte sich beim Benetzen mit Barytwasser grün, keineswegs blau, wie Zopf von seiner Flechte angibt.

Die ätherische Lösung, welche bei der Extraktion dieser Flechte erhalten wurde, enthielt nach dem Waschen mit Kaliumbikarbonatlösung Atranorin, das in farblosen Kristallen vom Schmelzp. 187° abgeschieden wurde, grünes Harz und Wachssubstanz. Jedoch war die Menge von Atranorin, welche aus dieser Flechte erhalten wurde, sehr gering.

Die Kaliumbikarbonatlösung schied alsbald ein kristallisiertes Kaliumsalz ab. Indes wurde die ganze Masse, d. h. diese Abscheidung zusammen mit der Mutterlauge, mit Salzsäure übersättigt und die ausgeschiedene Säure an Äther übergeführt, welcher sie bei der Destillation als weißen kristallinen Rückstand zurückließ. Die Säure wurde alsdann aus verdünntem heißen Aceton umkristallisiert und erwies sich als identisch mit Lecanorsäure.

0,3245 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,019 g H₂O.

0,202 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,448 g CO₂ und 0,0875 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₇ + H ₂ O:	Gefunden:
H ₂ O	5,36	5,88 %.
	Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₇ :	Gefunden:
C	60,35	60,48 %
H	4,43	4,84 „.

¹⁾ Ann. Chem. 324, 74.

Da das Natriumsalz der Lecanorsäure bisher noch nicht bekannt ist, so habe ich es aus dem vorliegenden Material dargestellt, und zwar in der Weise, daß die alkoholische Lösung der Säure mit Natronlauge neutralisiert, diese Lösung im Exsikkator verdunstet und die sich dabei ausscheidende Kristallmasse aus wenig heißem verdünnten Alkohol umkristallisiert wurde. Das fragliche Salz wird dabei in kleinen weißen Nadeln erhalten, welche sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

0,3095 g lufttrocknes Salz, erst im Exsikkator, dann bei 120° getrocknet, gaben 0,0535 g H₂O und beim Verbrennen usw. 0,0525 g SO₄Na₂.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₂ O ₇ Na + 4H ₂ O:	Gefunden:
Na	5,59	5,50 %
4H ₂ O	17,47	17,28 „

Chiodecton sanguineum (Sw.) Wainio
= *Ch. rubrocinctum*, Ehrh.

Diese Flechte wurde auf bolivianischen Calisayarinden gesammelt, auf welchen dieselbe hin und wieder in größerer Menge anzutreffen ist. Wie mir Herr Dr. Zahlbruckner gütigst mitteilt, kommt diese Flechte in den tropischen Regionen häufig vor. Dieselbe besitzt einen scharlachroten Thallus, der an einzelnen Stellen die weißliche Markschrift erkennen läßt.

Diese Flechte gibt das rotfärbende Prinzip nur langsam und höchst unvollständig an Äther ab. Wird die rote ätherische Extraktlösung mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen, so färbt sich letztere blauviolett bis pupurn und scheidet dann auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure scharlachrote Flocken ab, während die salzsaure Lösung weinrot gefärbt erscheint. Der Farbstoff läßt sich gut mit kaltem Wasser auswaschen, jedoch löst er sich darin etwas.

0,0578 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben 0,1345 g CO₂ und 0,035 g H₂O.

Hieraus folgt für diese Substanz die einfache Formel C₁₄H₁₈O₅:

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,17	63,46 %
H	6,81	6,77 „

Diese Substanz, welche Chiodectonsäure genannt werden mag, löst sich leicht und mit blutroter Farbe in Alkohol, welche Lösung deutlich sauer reagiert und mit wenig Eisenchlorid eine tintenartige schwarze Färbung gibt. Die blutrote alkoholische Lösung der Säure wird durch Chlorkalklösung sofort entfärbt. Die Chiodectonsäure löst sich gut in Äther, wenn auch weniger leicht als in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol, aus welchem sie sich beim Erkalten in kirschroten Schüppchen abscheidet. Ligroïn löst die Säure sehr wenig, Sodalösung jedoch leicht und mit blauvioletter Farbe. Indes scheiden sich aus letzterer Lösung bald blauviolette Flocken ab.

Bei fortgesetzter, mehrere Tage lang dauernder Extraktion der Flechte mit Äther scheidet sich aus der ätherischen Lösung allmählich ein blauviolettes Pulver aus, das sich sehr wenig in Sodalösung löst, jedoch sehr leicht und mit blutroter Farbe in Alkohol. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung wurde nur ein dunkelroter amorpher Firnis erhalten. Dieser Körper bedingt vorzugsweise die lebhaft rote Färbung des Thallus dieses Chiodectons. Es scheint, daß sich die Chiodectonsäure allmählich, namentlich in schwach basischer Lösung, in diesen Körper zersetzt.

In der Ätherlösung, aus welcher die Chiodectonsäure durch Kaliumbikarbonat abgeschieden worden war, blieb noch ein anderer Körper gelöst, den ich Chiodectin nenne. Derselbe wird übrigens am besten aus dieser Flechte mittels Chloroform erhalten.

Die vorbezeichnete ätherische Lösung hinterläßt nach der Entfernung der Chiodectonsäure bei der Destillation einen halb kristallinischen Rückstand, in welchem lange Nadeln von Chiodectin bemerkt werden. Dieser Rückstand wird zwischen Fließpapier ausgebreitet und dieses wiederholt mit Alkohol befeuchtet, bis die rote amorphe Beimengung im wesentlichen herausgelöst ist. Der nunmehrige Rückstand wird mit Chloroform behandelt, das außer geringen Mengen eines farblosen amorphen Körpers das Chiodectin löst; beide Körper bleiben dann beim Verdunsten des Chloroforms als Rückstand zurück. Dieser Rückstand wird mit etwas Knochenkohle vermischt und mit verdünntem Alkohol ausgezogen, wobei der größte

Teil des amorphen Körpers von der Knochenkohle zurückgehalten wird. Die alkoholische Lösung wird wieder verdunstet und der jetzt verbleibende Rückstand mit stark erkaltetem Chloroform behandelt, der nur das Chiodectin löst und sehr geringe Mengen eines amorphen Körpers zurückläßt. Die Chloroformlösung hinterläßt nun bei ihrer Verdunstung das Chiodectin in hübschen blaßgelben Prismen.

Das Chiodectin ist ein indifferentes, bei 120° schmelzendes, nicht flüchtiger Körper. Es löst sich wenig in kochendem, kaum in kaltem Alkohol, und scheidet sich daraus in körnigen Kristallen ab, in gleichen aus heißem Eisessig. Dagegen löst es sich leicht in Aceton und in Chloroform und kristallisiert daraus sehr hübsch. Mit Eisenchlorid zeigt seine alkoholische Lösung keine Färbung, in Ammoniak oder in Sodalösung löst es sich nicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen kaum etwas, ebenso konzentrierte Salpetersäure. Wird es mehrere Minuten lang mit letzterer Säure gekocht, so ist keinerlei Einwirkung derselben auf das Chiodectin zu bemerken.

Pertusaria dealbata, Nyl.

Eine kleine Probe dieser Flechte, von Nylander selbst bestimmt, verdanke ich Herrn Dr. Zahlbruckner, welcher mir darüber schreibt, daß sich diese Flechte mit Chlorkalklösung nicht im geringsten färbt.

Bei der Ätherextraktion wurde aus dieser Flechte nichts Kristallinisches erhalten; der sehr geringe Rückstand, welcher bei der Verdunstung des Äthers blieb, gab mit Chlorkalklösung ebenfalls keine Färbung, dagegen mit vanillinhaltiger konzentrierter Schwefelsäure eine rotbraune Färbung, welche im Verlauf von etwa 2 Stunden an Intensität noch etwas zunahm. Orcin war in dieser Flechte nicht enthalten.

Dieses Resultat ist insofern bemerkenswert, als Robiquet¹⁾ in fraglicher Flechte vor etwa 70 Jahren Orcin gefunden haben will, und Gerhardt²⁾ zu dieser Entdeckung die Bemerkung macht, daß das Orcin wahrscheinlich noch in an-

¹⁾ Ann. Chim. 42, 245 (1829).

²⁾ Wagner, Organische Chemie von Gerhardt, 3, 907.

deren Flechten vorkomme. Unlängst theilte nun Ronceray¹⁾ mit, indem er an die fragliche Entdeckung Robiquets anknüpft, daß er das Orcin auch in den Reproduktionsorganen der Gattungen *Rocella*, *Dendrographa*, *Umbilicaria* und *Lecanora* gefunden und mittels vanillinhaltiger Schwefelsäure nachgewiesen habe, während deren Lager davon frei seien. Orcin färbt sich nach Ronceray, was ich bestätigen kann, mit vanillinhaltiger konzentrierter Schwefelsäure sogleich schön rot, während Lecanorsäure, Gyrophorsäure und Erythrin damit zunächst keine Färbung zeigen. Später allerdings, nach Verlauf mehrerer Stunden, nehmen auch diese Lösungen die gleiche Färbung an wie die Orcinlösung, namentlich rasch die Erythrinlösung.²⁾ Auch Stärkemehl färbt sich mit vanillinhaltiger Schwefelsäure rot, jedoch geht die Färbung bald ins Bräunliche über und wird dann schwarz. Ohne Zweifel enthalten die Flechten noch andere Stoffe, welche mit vanillinhaltiger Schwefelsäure Färbung zeigen, die bei einigen Flechtengattungen mit der Färbung, welche das Orcin unter diesen Umständen zeigt, übereinkommt, und daß gerade solche Stoffe in den Reproduktionsorganen dieser Flechtengattungen sich vorfinden. Ich erinnere in dieser Beziehung daran, daß Hue³⁾

¹⁾ Bull. des Sciences Pharm. 6, 193.

²⁾ Zum Vergleich habe ich auch die zur Erkennung eines mit Orcin nahe verwandten Phenols, des Phloroglucins, von Waage (Chem. Centralbl. 1890, II, 1017) empfohlene Vanillinsalzsäure herangezogen. Mit solcher Säure (erhalten durch Auflösen von Vanillin in konzentrierter Salzsäure) färbt sich Lecanorsäure, Gyrophorsäure und Erythrin zunächst nicht, bald aber rötlich und wird die Lösung binnen einigen Stunden schön dunkelrot. Betoreinol färbt sich dagegen sofort mit dieser Säure und löst sich mit blutroter Farbe; jedoch entfärbt ein Zusatz von Wasser diese Lösung vollständig. Orcin färbt sich mit Vanillinsalzsäure, wie Waage fand, ebenfalls rot, allein es erfolgt hier, nach meinen Beobachtungen, keine Lösung des Farbkörpers, sondern eine Abscheidung desselben in prächtig rot gefärbten amorphen Flocken. Es läßt sich der Farbkörper zwar von der Mutterlauge abfiltrieren, wobei das Filtrat völlig farblos erscheint, allein beim Auswaschen mit Wasser verändert diese Substanz ihre Farbe von Dunkelrot in Blaßrosa. Die Fällung des Orcins durch Vanillinsalzsäure läßt sich aber bei der Unterscheidung von Orcin und Betoreinol vorzüglich verwerten, da, wie oben angeführt, Betoreinol durch dieses Reagens nicht gefällt wird.

³⁾ Dies. Journ. [2] 65, 562, siehe auch Anmerkung daselbst.

auf eine ähnliche Reaktion die Abscheidung einer Flechte zu einer besonderen Form basierte, nämlich die *Ochrolechia pallescens* in *Ochrolechia pallescens f. rubescens*. Die Apothecien dieser Flechte geben mit Chlorkalklösung rote Färbung, desgleichen mit vanillinhaltiger Schwefelsäure, gleichwohl gibt diese Flechte, wie ich früher schon anführte, keine Substanz an Äther ab, die sich mit Chlorkalklösung rötet. Diese Flechte ist zweifellos frei von Orcin. Auch die von Ronceray zitierten Gattungen, deren wichtigsten Repräsentanten ich untersuchte und worüber bereits in diesem Journal berichtet wurde, haben mir niemals auch nur die geringste Spur Orcin erkennen lassen, und so dürfte die gegenteilige Behauptung Roncerays wohl nur auf Täuschung beruhen, deren er bei fraglichem Verfahren ausgesetzt war.

Ronceray zitiert in seiner Mitteilung die oben bezeichnete „Entdeckung“ Robiquets. Letzterer machte fragliche Beobachtung im Jahre 1829, also zu einer Zeit, zu welcher man das eigentümliche Verhalten der Lecanorsäure zu Alkohol noch nicht kannte. Aber auch die Kenntnis der Flechten in botanischer Beziehung war damals recht ungenügend, und so dürfte es kaum befremden können, wenn die von Robiquet untersuchte Flechte nicht das war, für welche sie ausgegeben wurde. In der Tat enthält die *Pertusaria* (oder *Variolaria*, wie man diese Flechte auch früher nannte) *dealbata* keine Spur Orcin, ja nicht einmal eine Substanz, welche eventuell bei ihrer Zersetzung Orcin liefern könnte, wie oben gezeigt wurde. Denn alle Substanzen, welche glatt Orcin abspalten können, also ohne tiefer gehende Zersetzung, wie letztere z. B. bei der Cetrarsäure von Simon¹⁾ statthat, färben sich mit Chlorkalklösung blutrot.

Sydow versteht allerdings unter *Lichen dealbatus* auch die *Pertusaria corallina* (L.), allein auch diese Flechte enthält, wie ich früher²⁾ schon zeigte, kein Orcin, und liefert, wie jetzt noch angefügt werden mag, bei der Extraktion mit Alkohol usw. kein Orcin.

¹⁾ Arch. Pharm. 240, 548.

²⁾ Dies. Journ. [2] 63, 550.

Anscheinend arbeitete Robiquet mit *Pertusaria lactea*. Diese Pertusarie, die da und dort in größerer Ausdehnung auftritt und dann leicht beschafft werden kann, enthält nach Zopf¹⁾, was ich bestätigen kann, Lecanorsäure. Wird nun diese Flechte nach dem Verfahren von Robiquet untersucht, so erhält man dann allerdings eine gewisse Menge Orcin (neben orsellinsaurem Äthyl); allein dieses Orcin ist in der Flechte nicht enthalten, sondern wird erst bei der Einwirkung des Lösungsmittels, des Alkohols, auf die in der Flechte enthaltene Lecanorsäure gebildet.²⁾

Ich weise somit die Behauptung von Robiquet und Ronceray über das Vorkommen des Orcins in einigen Flechten auf Grund meiner bisherigen Untersuchungen zurück. Im übrigen bemerke ich noch, daß ich die Untersuchung über Flechten usw. fortsetze.

Feuerbach, Ende August 1904.

¹⁾ Ann. Chem. 321, 40.

²⁾ Während des Druckes erschien eine weitere Mitteilung von Ronceray über Flechten (Pharm. J. Trans. [4] 19, in welcher derselbe das angebliche Vorkommen von Orcin in der *Pertusaria dealbata* nicht erwähnt, sondern nur sagt, daß der Thallus dieser Flechte durchaus Erythrin enthalte. Der Nachweis des Erythrins geschah unter dem Mikroskop mittels Chlorkalklösung, und da sich unter diesen Umständen Lecanorsäure ganz gleich verhält, so könnte ebensogut Lecanorsäure vorhanden gewesen sein. In keinem Falle lag Ronceray *Pertusaria dealbata* vor, wahrscheinlich aber *P. lactea*. Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch eine andere Angabe dieses Forschers richtig stellen. Ronceray leitet nämlich irrtümlich die californische Orseilleflechte von *Dendrographa leucophaea* (dies. Journ. [2] 57, 272) ab, während diese Orseilleflechte *Roccella peruensis* (a. a. O. 261) ist.
