

## 423. H. Salkowski: Ueber die Usninsäure.

(Eingegangen am 13. November.)

Wie H. Schiff in der letzten Nummer dieser Berichte (S. 1359) mittheilt, hat Paternò auf dem diesjährigen italienischen Gelehrtencongress in Palermo einen Vortrag über Usninsäure, ihre vermeintlichen Isomeren und ein Pyroderivat der ersteren gehalten. Dieser Umstand nöthigt mich, die bisherigen Resultate einer noch in keiner Beziehung abgeschlossenen Untersuchung über Usninsäure, welche mich schon seit langer Zeit beschäftigt, hier vorläufig mitzuthellen. Die Schwierigkeiten, welche die Beschaffung des nöthigen Materiales bietet, haben den Fortschritt meiner Untersuchung leider sehr verzögert.

Unsere Kenntniss der Usninsäure, der in den einheimischen Flechten, wie es scheint, am verbreitetsten vorkommenden Flechtensäure, ist trotz der Untersuchungen von Rochleder und Heldt, Knop, Knop und Schnedermann, Stenhouse und Hesse immer noch gering im Vergleich mit der Kenntniss der in den ausländischen zur Farbstoffgewinnung benutzten Flechten enthaltenen Säuren. Zwar sind schon wiederholt Versuche zur Aufstellung einer Constitutionsformel der Usninsäure gemacht worden, dieselben verloren jedoch ihre Grundlage, als Stenhouse neuerdings<sup>1)</sup> seine frühere Angabe, dass Usninsäure bei trockener Destillation Betaorcin liefere, zurückzog und die Betaorcinbildung auf die sogenannte  $\beta$ -Usninsäure oder Cladonsäure beschränkte. Aus diesem Grunde zumal schien mir eine neue Untersuchung der Usninsäure wünschenswerth.

Da die frühere irrite Angabe von Stenhouse dadurch veranlasst war, dass derselbe aus einem Gemisch mehrerer Flechten dargestellte Säure untersucht hatte, so gebot es sich, von einem durchaus einheitlichen Material auszugehen. Ich wählte hierzu *Usnea barbata* Fr. (*florida* Hoffm.), welche von beigemischten anderen Flechten so viel als irgend möglich befreit wurde. Die Gewinnung der Säure geschah durch Ausziehen mit Kalkmilch (wobei unabhängig von der sehr verschiedenen Jahreszeit des Einsammelns 2 bis 3 pCt. der Flechte an roher Säure gewonnen wurden), ihre Reinigung durch Auskochen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol. Weder die Elementaranalyse der auf diese Art, noch der nach Stenhouse vermittelst Aetznatron und Essigsäure gereinigten Säure, obwohl unter einander gut übereinstimmend, passte auf die von Hesse aufgestellte und von Stenhouse bestätigte Formel  $C_{18}H_{18}O_7$ , ergab vielmehr einen bedeutenden Mindergehalt an Wasserstoff (fast 1 pCt.) und auch zu wenig Kohlenstoff. Nun ist hier zu bemerken, dass sämtliche bisher veröffentlichten Analysen der Usninsäure weniger Wasserstoff ergeben haben, als die obige Formel verlangt, obwohl immer noch erheblich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Ph. 155, 50.

mehr als die meinigen. Der Kohlenstoffgehalt ist in früherer Zeit etwas zu hoch, später immer in Uebereinstimmung mit obiger Formel gefunden worden. Da nun der Schmelzpunkt meiner Säure (193 bis 195°) niedriger liegt, als der von den genannten Autoren beobachtete (203°), und die weiter unten zu besprechenden Derivate mehr für eine Formel mit  $C_{18}$  als für die zu meinen Analysen am besten stimmende Formel  $C_{17}H_{14}O_7$  sprechen, so bin ich vorerst geneigt anzunehmen, dass die von mir analysirte Säure noch nicht völlig rein gewesen sei.

Die für mich noch offene Frage der Formel der Usninsäure suchte ich zunächst durch Analysen von Salzen zu entscheiden, musste mich aber überzeugen, dass auf diesem Wege kein sicheres Resultat zu erhalten ist. Genauer untersucht habe ich die Salze von Kalium, Natrium, Barium und Strontium, welche sämmtlich gute, theils makroskopische, theils mikroskopische Krystalle bilden. Ihre Analyse führte zu Zahlen für das Aequivalentgewicht der Säure, die von 329.7 bis 347.1 schwanken ( $C_{17}H_{14}O_7 = 330$ ,  $C_{18}H_{18}O_7 = 346$ ). Ich übergehe daher die Details dieser Versuche sowie die Eigenschaften anderweitiger Salze und erwähne nur noch, dass die Usninsäure noch eine zweite Reihe von Salzen bildet, die doppelt so viel Metall enthalten, wie die ersteren. Eines derselben, das Calciumsalz, ist schon von Stenhouse beschrieben, jedoch nur in qualitativer Hinsicht, da die Analyse keine constanten Resultate gab. Dasselbe scheidet sich in kleinen, verwachsenen, mikroskopischen Blättchen aus, wenn man eine Lösung von Usninsäure in Kalkwasser anhaltend kocht. Das entsprechende Barium- und Strontiumsalz entstehen auf analoge Weise und besitzen gleiche Eigenschaften. Sie unterscheiden sich wesentlich durch ihre gelbe Farbe von den Salzen der ersten Reihe, welche mehr oder weniger farblos sind. Die Analyse dieser Salze, welche schwierig rein zu erhalten sind, lässt noch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob sie basische Salze der Usninsäure oder Salze einer etwa der Diaterebinsäure analogen Säure sind. Die erstere Annahme ist jedoch wahrscheinlicher, da sie bei der Zersetzung mit Säuren gewöhnliche Usninsäure geben.

Zersetzungsprodukte der Usninsäure. Die Usninsäure weicht, so weit meine Erfahrungen reichen, in hohem Grade durch ihre relative Beständigkeit von anderen Flechtensäuren ab, welche — wie Orsellsäure und Evernsäure — schon bei gemässiger Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme resp. Abspaltung von Kohlensäure in kleinere Moleküle zerfallen. Bei der Usninsäure konnte ich eine analoge Zersetzung erst durch vorsichtiges Schmelzen mit Kalihydrat<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Angabe von Knop, dass eine Lösung von Usninsäure in überschüssigem Aetzalkali an der Luft rasch roth wird, kann ich nicht bestätigen. Die gelbe Lösung bleibt unverändert, wenn die angewandte Säure rein war, wird aber in anderen Falle rasch braun. Auch die Lösung der reinen Säure in Ammoniak wird an der Luft nicht roth, sondern nur allmählig olivenfarben.

unter Zusatz von etwas Wasser bewirken. Es entsteht hierbei eine wohlcharakterisirte Säure, die sich von der Usninsäure durch ihre Farblosigkeit und die leichte Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether und Benzol, selbst siedendem, fast unlöslich, schwer löslich in Chloroform. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa  $197^{\circ}$ , lässt sich jedoch nicht genau bestimmen, da bei dieser Temperatur schon Zersetzung eintritt. Die Analyse entspricht, abgesehen von einem auch hier sich zeigenden Deficit an Wasserstoff am besten der Formel  $C_9 H_{10} O_4$  ( $C_9 H_8 O_4$ ?) und der Wassergehalt annähernd 1 Mol. Sie wäre sonach isomer mit der Everninsäure, Veratrumsäure, Umbellsäure und Hydrokaffeensäure, von denen sie sich jedoch durch die oben angegebenen Eigenschaften bestimmt unterscheidet; auch wird ihre wässrig-alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Lösungen der Säure in Alkalien und alkalischen Erden färben sich an der Luft äusserst rasch durch Sauerstoffaufnahme dunkel; aus diesem Grunde konnten bisher keine reinen Salze gewonnen werden, obwohl an ihrer Existenz nicht zu zweifeln ist. Silberlösungen reducirt sie schnell. Der Aethyläther entsteht nicht, wie wohl sonst in ähnlichen Fällen, durch anhaltendes Kochen der Säure mit Alkohol, aber durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung. Diese färbt sich dabei durch tiefere Zersetzung intensiv grün, namentlich beim Erwärmen. Trotzdem bleibt stets ein grosser Theil der Säure unangegriffen, von welcher man den entstandenen Aether, da derselbe in kohlen-saurem Natron löslich ist, nur dadurch trennen kann, dass man die Lösung beider in Sodalösung mit Aether ausschüttelt, wobei die Säure in der alkalischen Lösung bleibt. Der Aethyläther krystallisirt aus wässrigem Alkohol in feinen farblosen Nadeln, die bei  $147^{\circ}$  schmelzen. Er wurde noch nicht analysirt.

Neben der beschriebenen Säure entsteht beim Schmelzen der Usninsäure mit Kali stets mehr oder weniger Essigsäure, etwas Kohlensäure und geringe Mengen harzartiger Produkte. Weitere Körper, wie Orcin und dergl. konnten nicht aufgefunden werden. Dies scheint dafür zu sprechen, dass die neue Säure das einzige primäre Zersetzungsprodukt ist und die Usninsäure somit 18 At. C enthält ( $C_{18} H_{18} O_7 + H_2 O = 2 C_9 H_{10} O_4$ ?). Genaue quantitative Versuche müssen hierüber Aufschluss geben.

Versuche, aus der beschriebenen Säure zunächst ein weiteres Spaltungsprodukt abzuleiten, führten sehr bald zu einem schönen Körper, der im Allgemeinen das Verhalten eines Phenols zeigt. Derselbe entsteht bei vorsichtigem Erhitzen der Säure im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom und setzt sich unmittelbar hinter der erhitzten Stelle (ich bediente mich einer Verbrennungsröhre) als gelbes, zum

Theil aus langen Nadeln bestehendes Sublimat an. Die gelbe Farbe behält die Substanz — das „Sublimat“ — auch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, wodurch Spuren einer dunkler gefärbten Verunreinigung entfernt werden. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie in glänzenden, gelben, mehrere Centimeter langen Nadeln gewonnen, die bei  $176^{\circ}$  schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol, weniger in Benzol, fast unlöslich in Wasser. In ätzenden Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe und wird durch Säuren, sowie durch anhaltendes Durchleiten von Kohlensäure wieder als amorpher Niederschlag gefällt. Letzteres Verhalten kann zur Trennung von beigemischter noch unveränderter Säure dienen; oder man behandelt hierzu die zuvor in amorphen Zustand übergeführte Substanz mit kleinen Mengen von Sodalösung (grosser Ueberschuss löst auch das Sublimat). Die Analyse scheint auf die Formel  $C_8 H_{10} O_2$  (also gleich der des Betaorcins etc.) zu führen, jedoch zeigt sich auch hier wieder ein zu geringer Gehalt an Wasserstoff, so dass die Formel vielleicht auch  $C_8 H_8 O_2$  sein kann. Jedenfalls glaube ich aber schon mit einiger Sicherheit behaupten zu dürfen, dass das Sublimat zu der Säure, aus der es entsteht, in dem Verhältniss eines um  $CO_2$  ärmeren Körpers steht. Die Entwicklung von Kohlensäure bei seiner Bildung wurde qualitativ constatirt, ihre quantitative Bestimmung erschien von geringem Werth, da die Zersetzung nicht ganz glatt verläuft, sondern immer etwas aufgeblähte Kohle zurückbleibt.

Das Verhalten der Usninsäure, der daraus erhaltenen Säure und des Sublimationsproduktes würde sich am einfachsten erklären, wenn man letzteres an ein zweiatomiges Phenol  $C_8 H_8 (OH)_2$ , die neue Säure als  $C_8 H_7 (OH)_2 CO_2 H$  und die Usninsäure als deren lactidartiges Anhydrid betrachtete, wodurch sie sich den bekannteren Flechtensäuren vollkommen anschliessen würde. Allein die Unlöslichkeit des Sublimats in Wasser, der bei sämmtlichen Produkten constant beobachtete zu niedrige Wasserstoffgehalt, der vielleicht mit der gelben Färbung<sup>1)</sup> in einer Beziehung steht, scheint es mir nothwendig zu machen, diese Schlussfolgerung einstweilen noch auszusetzen. Gegenwärtig bin ich mit dem Versuch beschäftigt, ein Acetylderivat des Sublimationsproduktes darzustellen.

Von zahlreichen anderen vorläufigen Versuchen, die ich mit der Usninsäure angestellt habe, erwähne ich nur, dass sie beim Erhitzen mit Zinkstaub einen flüssigen Kohlenwasserstoff von eigenthümlichem, an Xylol und Terpene erinnerndem Geruch liefert.

Die Isomeren der Usninsäure, insbesondere die Cladonsäure habe ich bis jetzt nicht in den Kreis dieser Arbeit gezogen, da Sten-

<sup>1)</sup> Die gelbe Lösung von Usninsäure in Natronlauge wird, wie ich fand, durch Zinkstaub entfärbt. Ich habe dies Verhalten bis jetzt nicht weiter verfolgt.

house über die letztere eine genauere Untersuchung in Aussicht gestellt hat.

Die bisher nur vorliegende kurze Notiz über Paternò's Arbeit lässt leider nicht ersehen, ob und in wie weit sie mit der meinigen collidirt. Jedenfalls wäre es mir wünschenswerth, meine Untersuchung in der angedeuteten Richtung fortzusetzen.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium, d. 12. Nov. 1875.

#### 424. G. Bruylants: Ueber die Produkte der trocknen Destillation des Colophoniums.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. November.)

Die Produkte der trocknen Destillation des Colophoniums sind bis jetzt schon öfter untersucht worden.

Hr. Frémy erhielt, als er ein Gemisch von Colophonium und Kalk destillirte, mehrere Produkte. Das erste, welches gegen  $78^{\circ}$  siedete, nannte er Résinon und gab ihm die Formel  $C_{10}H_{18}O$ . Ein zweites erhielt er, dessen Siedepunkt  $148^{\circ}$  und dessen Formel  $C_{29}H_{46}O$  sein würde, und endlich noch ein sehr dichtes Oel, das Résinein ( $C_{20}H_{30}O$ ), welches über  $250^{\circ}$  siedete<sup>1</sup>).

Schiel gab den Namen Colophonon und die Formel  $C_{11}H_{20}O_2$  einer Flüssigkeit, die er durch trockene Destillation des Colophoniums allein erhalten hatte und die gegen  $97^{\circ}$  siedete. Er betrachtete als Tereben eine andere Flüssigkeit, die gegen  $165^{\circ}$  siedete<sup>2</sup>).

Ich habe diese Arbeit wieder aufgenommen, und übergebe der Gesellschaft eine vorläufige Notiz über die Resultate meiner Untersuchungen.

Ich habe in einer eisernen Röhre, an der sich ein Kühler befand, ein Gemisch von gelöschtem Kalk und Colophonium destillirt: Die aufgefangene Flüssigkeit wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Man erhält so eine ölige, gelbliche Flüssigkeit, welche, über Chlorcalcium getrocknet, gegen  $50^{\circ}$  zu sieden anfängt und vollständig bis  $240^{\circ}$  übergeht. Nach einige Rectificationen gelang es, mehrere Produkte, deren Siedepunkt beinahe constant ist, zu isoliren. Der erste Theil, welcher zwischen  $40$ – $60^{\circ}$  aufgefangen wurde, wurde mit Wasser gewaschen, welches ein wenig gewöhnliches Aceton löst. Die oben schwimmende getrocknete Flüssigkeit geht vollständig bis  $50^{\circ}$  über.

<sup>1</sup>) Annales de Chemie et de Physique.

<sup>2</sup>) Schiel, Annalen der Chemie und Pharm. CXV, 96.