

tionsprodukte roth, vermuthlich hat sich Tetramidodiphenylamin, welches spurweise entstehen konnte, darin gelöst. Extrahirt man die Krystallmasse mit Alkohol oder mit Eisessigsäure, so erhält man Produkte von sehr verschiedenem Schmelzpunkte. Aus diesen konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren eine Substanz gewonnen werden, deren Schmelzpunkt ziemlich constant bei 209—210° gefunden ward. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $\text{NC}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{Br}_3$.	Gefunden.
Br	48.38	48.63
N	8.47	8.82.

Es wäre also die Verbindung: Dinitrotribromdiphenylamin von der Formel $\text{NC}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{Br}_3$. Aus Alkohol oder Eisessiglösung krystallisirt der Körper in schön glänzenden, flimmernden, gelbgefärbten Blättchen oder in Prismen.

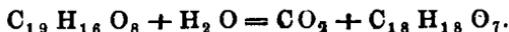
In Aether ist er mit röthlichgelber, in Benzin und Chloroform mit gelber Farbe löslich; von Ligoïn wird er nur spurweise aufgenommen. Auf dem Platinblech vorsichtig erhitzt, schmilzt die Substanz zu einer gelben Flüssigkeit, bei stärkerem Erhitzen tritt lebhaftere Verbrennung, unter Ausstossen von gelben Dämpfen, ein.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium, Polytechnikum.

345. O. Hesse: Ueber einige Flechtenstoffe.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor längerer Zeit¹⁾ schied ich aus der Bartflechte (*Usnea barbata* Hoffm.), welche auf Chinarinden gewachsen war, eine gelbe Säure ab, welche ich Carbonusninsäure nannte mit Bezug darauf, dass diese Säure vielleicht unter geeigneten Bedingungen in Kohlensäure und Usninsäure zerfallen möchte:



Inzwischen wurde aber von Paternò²⁾ und H. Salkowski³⁾ darauf hingewiesen, dass die von mir für die Usninsäure aufgestellte Formel, welche Stenhouse⁴⁾ bestätigte, nicht richtig sein könne, weil die betreffenden Analysen fast durchgehends weniger Wasserstoff ergeben hätten, als diese Formel verlange. Damit würde denn auch die Richtigkeit der obigen Gleichung beziehungsweise die Formel der Carbonusninsäure beanstandet werden.

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. 137, 241.

²⁾ Jahresbericht f. Chemie 1875, 612.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1459.

⁴⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. 155, 58.

Da nun Paternò meint, die Carbonusninsäure sei nichts weiter, als unreine Usninsäure, so sah ich mich hierdurch veranlasst, die fragliche Säure von neuem darzustellen und zu untersuchen.

Zu dem ersteren Zwecke wurde die mit Kalkhydrat vermischte Bartflechte (von bolivianischen Calisayarinden) in der Kälte mit verdünntem Alkohol ausgezogen, die Flechtensäure aus der Lösung durch Salzsäure präcipitirt und das Filtrat hiervon, nachdem es wieder mit Kalkhydrat basisch gemacht worden war, zur weiteren Extraction derselben Menge Flechte verwendet. So wurden drei Fractionen der Flechtensäure gewonnen, wovon die erste (I) und die nur wenig Material umfassende dritte (II) Partie je für sich durch Auflösen mit Kalk und verdünntem Alkohol und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt und dann analysirt wurde. Aus beiden Partien wurden hierauf die Kaliumsalze dargestellt und da dieselben weder eine Differenz im Aeusseren, noch in der Zusammensetzung ergaben, beide vereinigt und aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. Aus dem nun erhaltenen, sehr schön krystallisirtem Salze wurde die Säure wieder dargestellt und ebenfalls analysirt (III).

Die erhaltenen Resultate stelle ich im Folgenden mit den berechneten Werthen der für fragliche Säure in Anwendung gekommenen beziehungsweise in Vorschlag gebrachten Formeln zusammen:

	Carbonusninsäure		Usninsäure		I.	II.	III.
	$C_{19}H_{16}O_8$	$C_{17}H_{14}O_7$	$C_{18}H_{16}O_7$	$C_{18}H_{16}O_7$			
C	61.29	61.81	62.43	62.79	61.69	63.13	61.74
H	4.30	4.24	5.20	4.65	4.53	4.85	4.31

Hieraus ergibt sich zunächst, dass der dritten Fraction eine Substanz anhaftete, welche namhaft reicher an C und H war als die Hauptmasse und welche mittelst der Kaliumverbindung entfernt werden konnte.

Im weiteren wird aber wohl kein Zweifel darüber sein können, dass hier die von mir entdeckte Carbonusninsäure vorliegt. Doch verhehle ich mir nicht, dass derselben wahrscheinlich jetzt eine kleine Menge Usninsäure beigemischt war: wenigstens erklärt sich hieraus das Plus im Kohlenstoffgehalt. Auch der Kaliumgehalt in den betreffenden Verbindungen wurde etwas zu hoch gefunden, jedoch bedeutend niedriger, als die Formel $C_{17}H_{14}O_7$ verlangen würde. Ich glaube daher, dass die früher von mir für die Carbonusninsäure aufgestellte Formel $C_{19}H_{16}O_8$ auch fernerhin beizubehalten sein wird.

Von den Salzen der Carbonusninsäure wurde nur das gut krystallisirende Kaliumsalz untersucht. Dasselbe krystallisirt aus starkem (93 pCt.) Alkohol in gelben, platten Prismen, welche an den Enden schief abgestumpft sind, aus verdünntem Weingeist in schönen, blass-

gelben Blättern. Im ersteren Falle enthält es 1 Mol. H_2O , im letzteren 3 H_2O . Dasselbe

	gab $C_{19}H_{15}O_8Ka + H_2O$		gab $C_{19}H_{15}O_8Ka + 3H_2O$	
		verlangt		verlangt
H_2O	4.07	4.11	4.20	11.48
Ka	9.46		9.15	8.97
				8.47.

Was nun die Usninsäure betrifft, so ist bemerkenswerth, dass früher Stenhouse diese Säure aus der oben genannten Flechte abscheiden konnte und deren Zusammensetzung mit der gebräuchlichen Formel $C_{18}H_{18}O_7$ übereinstimmend fand. Allein die Thatsache, dass genannte Flechte bald die, bald jene Säure lieferte, macht es auch wahrscheinlich, dass beide Säuren hin und wieder gleichzeitig in dieser (und wahrscheinlich auch in anderen Flechten) vorkommen und dann reine Usninsäure erhalten wird, die entsprechend ihrem Gehalt an Carbonusninsäure, bei der Analyse weniger H ergibt, als die Formel $C_{18}H_{18}O_7$ verlangt. Die von H. Salkowski für Usninsäure angesprochene Substanz war anscheinend nur Carbonusninsäure. Dieser Chemiker bemerkt auch neuerdings ¹⁾, dass seine Säure bezüglich der procentischen Zusammensetzung und des Schmelzpunktes vollkommen mit der Carbonusninsäure übereinstimme.

Die Carbonusninsäure wird in der *Usnea barbata* noch von einer geringen Menge einer neuen Säure begleitet, für welche ich den Namen Usnetinsäure in Vorschlag bringe. Diese Substanz bleibt in der alkoholischen Mutterlauge der dritten Fraction (siehe oben) gelöst und kann daraus durch Zusatz von Wasser gefällt werden. Der gesammelte Niederschlag wird dann mit heissem, verdünnten Weingeist extrahirt und diese Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, worauf bei geeigneter Concentration die Säure krystallisirt. Dieselbe kann durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Weingeist gereinigt werden.

Die Usnetinsäure löst sich schwer in Chloroform, gar nicht in Petroläther, leicht in Aether, sehr gut in Alkohol, namentlich in kochendem, und krystallisirt aus letzteren in platten, weissen Prismen, die an den Enden rechtwinklig abgestumpft sind. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit Eisenchlorid blauviolette Färbung.

Die Krystalle sind wasserfrei. Bei 172° (uncorr.) schmilzt die Säure, schäumt bei höherer Temperatur (wohl in Folge Kohlensäureentwicklung) und stösst weisse, stechend riechende Dämpfe aus. Ein Sublimat wird dabei nicht erhalten.

Kalilauge löst diese Säure leicht; nach einiger Zeit färbt sich die anfänglich farblose Lösung violettroth. Ueberschüssige Salzsäure trübt die frisch bereitete Lösung erst milchig; später scheiden sich aus der

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1875, 610, Anmerkung.

Lösung undeutlich krystallinische, concentrisch gruppirte Massen aus. Die basische Lösung giebt mit geringen Mengen einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium vermischt, keine Färbung. Diese Säure unterscheidet sich hierdurch von einer grösseren Anzahl von Flechtensstoffen, welche durchweg mit dem genannten Reagenz eine bluthrothe Färbung geben.

Was die Zusammensetzung unserer Säure betrifft, so entspricht sie der Formel $C_9H_{10}O_3$ (gef. 65.08 pCt. C und 6.38 pCt. H, ber. 65.06 pCt. C und 6.02 pCt. H). Von dieser Formel sind mehrere Säuren bekannt, aber keine ist mit unserer Säure identisch. Ferner muss darauf hingewiesen werden, dass die von Stehhouse entdeckte und von mir weiter untersuchte Everninsäure wahrscheinlich als Oxyusninsäure anzusprechen sein wird.

Ich reihe hieran noch einige Beobachtungen über Cladoninsäure, meine frühere β -Usninsäure, von welcher ebenfalls behauptet wurde, sie sei unreine Usninsäure. Diese Säure, welche mir von meiner früheren Untersuchung noch übrig geblieben war, liess unter dem Mikroskop keine fremde Substanz erkennen. Gleichwohl habe ich sie noch zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt; allein die jetzt resultirende Substanz zeigte gegen früher keine Verschiedenheit im Verhalten. Der Schmelzpunkt wurde dann zu 174° (uncorr.) gefunden. Deshalb glaube ich, dass die angedeutete Behauptung un begründet ist.

Ich bin ferner der Meinung, dass die von Paternò und Oglialoro ¹⁾ aus *Leonora atra* dargestellte gelbe Säure vom Schmelzpt. 175° ebenfalls Cladoninsäure ist und halte zudem die Atranorsäure $C_{19}H_{18}O_8$ dieser Chemiker für Hydrocarbonusninsäure.

346. Friedrich C. G. Müller: Ueber die Temperatur des aus kochenden Salzlösungen und aus kochendem Wasser entwickelten Wasserdampfs.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Schon in einer früheren Mittheilung ²⁾ suchte ich die Ansicht zu vertreten, dass der aus kochenden Salzlösungen entwickelte Wasserdampf im Augenblicke seiner Entstehung nur 100° warm sei, nachträglich durch Leitung von der Flüssigkeit aus etwas überhitzt werde, niemals aber von vornherein die hohe Temperatur des Bades haben könne. Diese Ansicht wurde direct weder durch Schlüsse noch Experimente begründet. Sie stützte sich vielmehr auf die Gleichheit der

¹⁾ Diese Berichte X, 1100.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 1629.