

weinsäurehaltigem Wasser. Der unlösliche Rückstand schied sich in öligen Tröpfchen aus, die alsbald fest wurden und nach einmaligem Umkrystallisiren den Geruch und Schmelzpunkt des Paradichlorbenzols zeigten.

Es ist mir nicht möglich gewesen dieses Doppelchlorid unverändert aufzubewahren. Am besten scheint es sich in zugeschmolzenen Röhren unter einer Schicht von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff erhalten zu lassen.

396. A. Spiegel: Ueber die Vulpinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 4. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baeyer nahm ich die Versuche mit der Vulpinsäure, deren Studium Möller und Strecker¹⁾ zu so interessanten Resultaten geführt hat, wieder auf. Er hatte die Freundlichkeit, mir zu diesem Zweck beträchtliche Mengen von „*Cetraria vulpina*“, die er bei Pontresina in der Schweiz hatte sammeln lassen, zur Verfügung zu stellen.

Die Zersetzungen mittelst Barytwasser einerseits und Kalilauge andererseits, welche nach Möller und Strecker die Vulpinsäure erleidet, sind sehr tiefgreifender Natur, doch veranlasste mich das stete Auftreten von Methylalkohol dabei zu der Annahme, dass man es mit einem Methyläther zu thun hat.

Diese Annahme hat sich bestätigt und ist es mir gelungen aus der Vulpinsäure eine zweibasische Säure darzustellen, die ich mit dem Namen „Pulvinsäure“ bezeichnen will und als deren saurer Methyläther die Vulpinsäure zu betrachten ist.

Darstellung der Vulpinsäure.

Die Flechte wird, wie Möller und Strecker es angegeben haben, mit lauwarmer Kalkmilch ausgezogen und aus dem colirten Auszuge die Vulpinsäure durch Salzsäure gefällt, wobei zu beachten ist, dass sie sich nur aus der kalt gehaltenen Lösung in leicht abfiltrirbaren Flocken abscheidet; tritt dagegen beim Ansäuern eine Erwärmung ein, so entsteht eine gelbe Emulsion, aus der sich die Vulpinsäure erst nach wiederholtem Eindampfen und Stehenlassen absetzt. Die rohe Vulpinsäure reinigt man durch Umkrystallisiren und erhält dabei Mutterlaugen, aus denen in Folge des vorhandenen Harzes keine Säure mehr krystallisirt; man verdampft deshalb zur Trockne,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 113, 56.

zieht mit Sodalösung aus, filtrirt, fällt mit Salzsäure, krystallisirt die ausgeschiedene Vulpinsäure aus Alkohol und erhält so eine weitere Menge reiner Säure.

Eine andere Methode, die ich mit Erfolg anwandte, besteht in der Abscheidung des Kalksalzes der Vulpinsäure aus dem wie oben erhaltenen Flechtenauszuge durch Zusatz von Kochsalz. Das Kalksalz setzt sich rasch ab, wird aus heissem Wasser unkrystallisirt und liefert dann beim Zersetzen mit Salzsäure eine Vulpinsäure von grosser Schönheit und Reinheit.

Die aus Pontresina stammende Flechte lieferte $1\frac{1}{2}$ —2 pCt. Vulpinsäure, wogegen aus einer kleinen Menge *Cetraria*, für deren Zusendung ich Hrn. W. F. W. Eckell in Christiania zu danken habe, 4 pCt. erhalten wurden.

Der Schmelzpunkt der wiederholt gereinigten Vulpinsäure liegt bei 148° . Möller und Strecker¹⁾ machen hierüber nur die unbestimmte Angabe, dass sie bei einer über 100° liegenden Temperatur schmelze, indess sie Stein²⁾ und Bolley³⁾ zwischen 110° und 140° schmelzen lassen. Die Analyse meiner Säure gab mit der von Möller und Strecker aufgestellten Formel stimmende Zahlen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$
	I.	II.	
C	70.80	71.11 pCt.	70.80 pCt.
H	4.55	4.45 -	4.30 - .

Pulvinsäureanhydrid, $C_{18}H_{10}O_4$.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man Vulpinsäure auf eine über 200° gelegene Temperatur. Die geschmolzene Masse fängt alsbald zu sieden an, und es entweicht Holzgeist, was ich an der Brennbarkeit und dem zwischen 65 und 70° liegenden Siedepunkt der übergegangenen Flüssigkeit konstatirte. Man setzt das Erhitzen fort, so lange eine herausgenommene Probe noch zu einer gelben Masse erstarrt. Sobald die letztere eine braune Farbe zu zeigen beginnt, unterbricht man die Operation, da beim längeren Erhitzen leicht unter Schwarzfärbung Zersetzung eintritt, lässt erkalten, pulverisirt die geschmolzene Masse und zieht sie so lange mit heissem Weingeist aus, als noch etwas mit brauner Farbe in Lösung geht. Der Rückstand besteht dann fast nur aus Pulvinsäureanhydrid, das man aus Benzol umkrystallisirt und so in mikroskopischen, kurzen, spitzen Nadeln von geringer Durchsichtigkeit erhält, die getrocknet ein hellgelbes Krystallmehl bilden. Das Pulvinsäureanhydrid ist kaum in Al-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 113, 58.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 91, 102.

³⁾ Journ. f. prakt. Chemie 93, 356.

kohol löslich, leichter in heissem Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton, aus denen es sich beim Erkalten in kleinen Nadeln fast vollständig wieder abscheidet. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser und kohlensauen Alkalien, sowie in kalter Kali- und Natronlauge. In Ammoniak löst es sich beim längeren Kochen in geringer Menge auf. Es schmilzt zwischen 120° und 121° . Erhitzt man es höher, so sublimirt es bei gehöriger Vorsicht in langen Nadeln.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4$
C	74.48 pCt.	74.48 pCt.
H	3.48 -	3.44 -

Die Anhydridgruppe kann höchstens drei Sauerstoffatome enthalten, während in dem Pulvinsäureanhydrid vier vorhanden sind. Der übrige Sauerstoff scheint jedoch keiner Hydroxylgruppe anzugehören, indem weder Acetylchlorid, noch Essigsäureanhydrid selbst bei 220° auf das Pulvinsäureanhydrid einwirken. Nach dem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° scheiden sich zwar Blättchen aus, die mit gelber Farbe durchsichtig sind und bei reflektirtem Licht lavendelblau erscheinen. Es ist diess aber das unveränderte Anhydrid, denn sowohl beim Erhitzen auf 200° , als beim Umkrystallisiren aus Benzol nimmt es die ursprüngliche Form wieder an.

Das Pulvinsäureanhydrid besitzt die merkwürdige Eigenschaft sich in Metallalkylaten unter Bildung von alkylpulvinsäuren Salzen zu lösen. Wird seine Lösung in Aceton mit Kali oder Natronlauge versetzt, so entstehen Salze der zweibasischen Pulvinsäure, mit Ammoniak dagegen das Ammonsalz einer Pulvinaminsäure.

Pulvinsäure, $C_{18}H_{12}O_5$.

Man kann sie sowohl aus Pulvinsäureanhydrid, als aus Vulpinsäure darstellen. Pulvinsäureanhydrid wird als feines Pulver in Natronlauge suspendirt, etwa das doppelte Volumen ganz reinen Acetons zufügt und erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Man verdünnt dann mit Wasser und fällt die gebildete Pulvinsäure mit Salzsäure. Aus der Vulpinsäure entsteht sie durch Kochen mit Kalkmilch, Verdünnen mit viel heissem Wasser, Filtriren und Ansäuern des Filtrates. Die durch Säure gefällte Pulvinsäure wird auf einem Filter gesammelt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat von gelöster Säure gelb gefärbt erscheint. Man trocknet sie dann und krystallisirt aus Benzol um, aus welchem sie sich nach gehöriger Concentration in kleinen, derben, ein orangefarbenes Krystallmehl bildenden Blättchen abscheidet, die bei vorsichtiger Krystallisation in deutlichen Krystallen erhalten werden. Auch aus heissem Chloroform, Aether und Eisessig scheidet sie sich beim Erkalten pulverig ab. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich und wird daraus in gelben, derben

Prismen erhalten. Wasser löst nicht unbeträchtliche Mengen der Säure, die jedoch auf Zusatz von Mineralsäuren wieder gefällt werden.

Wird die Pulvinsäure erhitzt, so schmilzt sie bei 214—215° und fängt dann unter Bildung von Anhydrid zu sieden an.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$
	I.	II.	
C	69.92	69.83 pCt.	70.12 pCt.
H	4.41	3.63 -	3.90 - .

Salze der Pulvinsäure.

Saures Silbersalz. Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung der Pulvinsäure ein Gemisch von Pulvinsäure und saurem Salz in gelben Flocken, welches nach dem Auswaschen während des Trocknens krystallinisch wird. Man zieht dann die beigemengte Pulvinsäure mit Aether aus und erhält so das saure Salz in derben, kleinen, concentrisch vereinigten Prismen von gelber Farbe und grosser Beständigkeit.

Das bei 100° getrocknete Salz hinterliess beim Erhitzen 26.05 pCt. Silber. Die Formel $C_{18}H_{11}O_5Ag$ verlangt 26.02 pCt.

Das neutrale Silbersalz wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Pulvinsäure mit einem Ueberschuss von Silbernitrat versetzt, so lange vorsichtig Ammoniak zufügt, bis die Farbe der ausgeschiedenen Flocken von gelb in schwach gelblich weiss übergegangen ist und das neutrale Salz sich in verfilzten, langen Nadeln abgeschieden hat. Man lässt noch eine Weile stehen, filtrirt dann und wäscht mit kaltem Wasser aus. In heissem Wasser ist das neutrale Salz nicht ohne Zersetzung löslich, obwohl es sonst ziemlich beständig ist. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{10}O_5Ag_2 + H_2O$
	I.	II.	III.	
Ag	39.77	39.95	40.11 pCt.	40.00 pCt.

I. war lufttrocken, II. im Vacuum über Schwefelsäure, III. bei 100° getrocknet worden und ein jedes entstammte einer anderen Menge Säure.

Das krystallwasserfreie Salz sollte 41.37 pCt. Silber hinterlassen, doch trat Zersetzung ein, ehe das Krystallwasser ausgetrieben werden konnte.

Das neutrale Baryumsalz der Pulvinsäure entsteht in charakteristischen, goldglänzenden, hellgelben Blättchen von sehr geringer Löslichkeit beim Vermischen ammoniakalischer Lösungen von Chlorbaryum und Pulvinsäure.

Das neutrale Calciumsalz wird in analoger Weise erhalten und bildet blassgelbe Nadeln.

Das Kupfersalz schießt aus dem ammoniakalischen Gemisch von Säure und Kupfersulfat beim Verdunsten in tiefblauen Nadeln an.

Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich und krystallisiren schwer.

Aethylpulvinsäure, $C_{20}H_{16}O_5$.

Das Kalisalz dieser der Vulpinsäure homologen Säure entsteht beim Eintragen von zerriebenem Pulvinsäureanhydrid in alkoholische Kalilauge. Aus der so erhaltenen Lösung erhält man die freie Säure durch starkes Verdünnen, Ansäuern und Abfiltriren der ausgeschiedenen, gelben Flocken. Aus Alkohol krystallisirt sie in ähnlichen, spitzen, jedoch durchsichtigeren Tafeln von gelber Farbe, wie die Vulpinsäure. Sie schmilzt constant bei 127—128°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	71.45	71.30 pCt.	71.42 pCt.
H	5.02	5.01 -	4.76 - .

Erhitzt man die Aethylpulvinsäure, so entweicht Aethylalkohol und es hinterbleibt Pulvinsäureanhydrid.

Methylpulvinsäure oder Vulpinsäure, $C_{19}H_{14}O_5$.

Sie entsteht der soeben beschriebenen Aethylpulvinsäure analog beim Auflösen von Pulvinsäureanhydrid in einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol. Durch Säure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt zeigte sie das Aussehen und den Schmelzpunkt der Vulpinsäure.

Die merkwürdige Entstehung eines sauren Aethers in alkalischer Lösung durch einfache Addition eines Alkohols zum Anhydrid ist ohne Parallele, erinnert jedoch an die Fähigkeit der Orsellinsäure mit Alkohol direkt einen Aether zu bilden.

Pulvinaminsäure, $C_{18}H_{13}NO_4$.

Sie entsteht durch Addition von Ammoniak zu Pulvinsäureanhydrid und wird erhalten, indem man das letztere mit einem Gemisch von Ammoniak und Aceton erwärmt, bis es sich gelöst hat, verdünnt und durch Ansäuern fällt. Aus Benzol krystallisirt die Pulvinaminsäure in klinorhombischen, gelben Prismen von 220° Schmelzpunkt. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser oder Mineralsäuren. Durch salpetrige Säure erleidet sie keine Veränderung.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{13}NO_4$
C	70.41 pCt.	70.35 pCt.
N	4.66 -	4.56 - .

Pulvinsäuredimethyläther, $C_{20}H_{16}O_5$.

Man erhält ihn aus dem neutralen Silbersalz der zweibasischen Pulvinsäure durch Digeriren mit einem Gemisch von Methyljodid und Holzgeist. Die Umsetzung erfolgt rasch und unter Erwärmung der Flüssigkeit; ist sie vollendet, so giesst man von dem gebildeten Jod-silber ab in Sodalösung, filtrirt die ausgeschiedenen, weissen Flocken ab, wäscht sie mit Wasser und krystallisirt mehrmals aus Holzgeist um. Der Dimethyläther fällt daraus in farblosen, kleinen Nadeln von 138—139° Schmelzpunkt nieder.

Acetylverbindung der Vulpinsäure oder Pulvinsäure-acetylmethyläther, $C_{18}H_{10}O_5(C_2H_3O)(CH_3)$.

Pulvinsäure verwandelt sich beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in Pulvinsäureanhydrid. Das letztere ist, wie bereits erwähnt ist, nicht im Stande eine Acetylverbindung zu geben: Erhitzt man aber Vulpinsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang und verjagt dann den Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, so erstarrt der Rückstand zum grössten Theil in farblosen Nadeln. Man erwärmt nun zur Entfernung von Vulpinsäure und Essigsäureanhydrid mit Sodalösung, worin der neue Körper unlöslich ist und krystallisirt ihn aus Alkohol um, woraus er in fast farblosen, atlasglänzenden Nadeln von 156° Schmelzpunkt anschießt. Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_6$
C	69.36 pCt.	69.23 pCt.
H	4.68 -	4.39 - .

Der Körper ist ganz unlöslich in Soda, wird aber beim Kochen mit Ammoniak zu Vulpinsäure verseift. Man kann ihn als einen Aether betrachten, der an Stelle des zweiten Methyls in dem farblosen Pulvinsäuredimethyläther die Acetylgruppe enthält und ebenfalls farblos ist. Dies sowohl, als die grosse Beständigkeit des Pulvinsäureanhydrids gegen Alkalien deuten darauf hin, dass das letztere eine laktid-artige Verbindung ist, doch muss ich eine eingehendere Discussion dieser Frage auf eine spätere Mittheilung versparen.

Durch Reduktion der Vulpinsäure mit Zinkstaub in essigsaurer sowohl, als in ammoniakalischer Lösung entstehen sehr schön krystallisirende Körper, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Es steht zu erwarten, dass das Studium der von Möller und Strecker aus der Vulpinsäure erhaltenen Oxatolylsäure Licht über die Constitution der Pulvinsäure verbreiten wird und gedenke ich mich nach Beschaffenheit von mehr des nur in spärlicher Menge erreichbaren Ausgangsmaterials damit zu befassen.

München, 27. Juli 1880.

397. E. v. Gerichten: Ueber die Apophyllensäure und das Cotarnin.

(Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 6. August.)

Bei der Spaltung des Narcotins in Opiansäure und Cotarnin durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure erhielt Wöhler¹⁾ ein weiteres Oxydationsprodukt des Cotarnins, eine stickstoffhaltige Säure, die er der apophyllitähnlichen Krystallform halber Apophyllensäure nannte. Aus Mangel an Material konnte Wöhler nur die allgemeinen Eigenschaften des neuen Körpers studiren, nicht aber die Bedingungen, unter denen er entsteht, und seine Zusammensetzung. Später fand Anderson²⁾ eine Methode der Darstellung der Apophyllensäure aus Cotarnin durch Oxydation mit Salpetersäure. Nach meinen Erfahrungen verfährt man dabei am besten folgendermaassen: je 10 g Cotarnin werden mit 10 g concentrirter Salpetersäure und 30 g Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gekocht, als durch concentrirte Kalilauge aus einer Probe der Flüssigkeit noch Cotarnin gefällt wird. Wird durch Kalilauge nur noch eine schwache braune Trübung erzeugt, so verdünnt man nach dem Abkühlen der Flüssigkeit mit nicht zu viel Alkohol und versetzt mit Aether unter Umrühren, bis eine gelbliche Trübung bleibt. Es setzen sich allmählig Krystalle von Apophyllensäure ab, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen sind. Auf diese Weise wurden etwa 10 — 15 pCt. des angewandten Cotarnins an Apophyllensäure erhalten. Nach der meisterhaften Beschreibung derselben durch Wöhler ist sie sehr leicht zu erkennen. Sie krystallisirt aus kalt gesättigter Lösung wasserhaltig in farblosen Rhombenoktaedern, aus heiss gesättigter Lösung wasserfrei in büschelförmig zusammen gelagerten, kurzen Nadeln. Sie ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung sehr scharf

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 50, 24.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 86, 196.