

zeichnet ist, letzteres trifft aber nicht bei allen mehratomigen Alkoholen zu.

Die angeführten Grenzen sind noch in der Beziehung wichtig, dass sie wieder die Verminderung der Aetherifikationsfähigkeit der mehratomigen Alkohole kennzeichnen, denn obgleich jedes der mehratomigen Alkohole mehrere Aequivalente einatomiger darstellt, ist doch ihr Wirkungswerth dem einen Aequivalent oder Molekül des einatomigen Alkohols gleich, da die angeführten Grenzen mit denen der einatomigen Alkohole zusammenfallen.

III. Aetherifikation der essigsäuren Systeme mit überschüssiger Essigsäure. Folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der hierher gehörigen Versuche:

	2 Mol. Essigs.	3 Mol. Essigs.	4 Mol. Essigs.	6 Mol. Essigs.
Glycol	53.72	43.49	36.80	25.00
Glycerin	55.54	46.00	39.73	31.12
Erythrit	56.00	—	40.07	31.24
Mannit	—	—	38.47	26.42.

Diese Tabelle zeigt, dass die angeführte Gruppe der mehratomigen Alkohole auch bei diesen Versuchen sich als identisch bei der Aetherifikation erweist. Die Identität dieser Zahlen bei der Aetherifikation von Alkoholen so verschiedener Atomigkeit lässt den Schluss ziehen, dass die Aetherifikation mehratomiger Alkohole durch freie Säuren die Atomigkeit derselben nicht angiebt. Ein Blick auf die Tabelle bestätigt das Gesagte. So zeigt z. B. die Einwirkung des zweiten Moleküls Essigsäure auf das Glycol oder des dritten Moleküls Essigsäure auf Glycerin keine besondere Verschiedenheiten von der Einwirkung vorhergehender oder nachfolgender Moleküle Essigsäure. Solches Verhalten unterscheidet die Reaktion der Säuren auf mehratomige Alkohole von der auf einatomige, wie auch von der Reaktion der Basen auf mehrbasische Säuren, wo die Basicität der Säuren sich immer kund giebt.

441. O. Hesse: Ueber Calycin.

(Eingegangen am 5. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung von Calycium chrysocephalum, einer auf Eichen, Birken, Kiefern etc. wachsenden, gelben Flechte, mit kochendem Ligroin wird eine goldgelbe Lösung erhalten, welche beim Erkalten kleine Prismen einer neuen Substanz abscheidet, die ich Calycin nenne. Man erhält noch mehr davon, wenn man das Ligroin verdunstet.

Das Calycin, durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt, krystallisirt in Prismen, die, wenn sehr dünn, in Masse goldgelb, in

compakterer Form jedoch von Farbe des Kaliumdichromats sind. Es löst sich sehr wenig in kaltem Ligroin, Petroläther, Aether, Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, etwas besser in Chloroform, leichter in diesen heissen Flüssigkeiten. Namentlich beisser Eisessig löst die Substanz recht gut und scheidet sie beim Erkalten in prächtigen, sternförmig gruppirten Nadeln ab. Auch beim Verdunsten der Chloroformlösung resultirt die Substanz in grössern, platten Prismen.

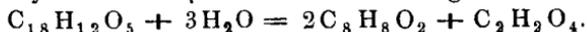
Das Calycin ist für sich sowohl, wie in seiner alkoholischen Lösung geschmacklos; auch reagirt es vollkommen neutral.

Bei 240° C. (uncorr.) schmilzt es und sublimirt anscheinend unverändert in morgenrothen Prismen bei höherer Temperatur.

Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{12}O_5$.

	Berechnet	Gefunden	
C	70.12	70.05	70.06 pCt.
H	3.89	4.08	3.91 - .

Die Richtigkeit dieser Formel wurde durch die Art der Zersetzung erkannt, welche beim Erhitzen der Substanz mit gesättigter Kalilauge statthat. Abgesehen von einer Spur Oel, welches abdestillirt, Toluol zu sein scheint und offenbar von einer Nebenzersetzung herührt, bildet sich nämlich unter diesen Verhältnissen Oxalsäure und Alphetoluylsäure entsprechend der Gleichung



Das Calycin steht somit in naher Beziehung zur Vulpinsäure, ist indess keine Säure, sondern ein Anhydrid. Wie ersichtlich, kann es keine Hydroxylgruppe enthalten; es nimmt daher auch beim längeren Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 160° kein Acetyl für Wasserstoff auf.

Dagegen verwandelt es sich beim Erwärmen mit Kalium- oder Natriumcarbonatlösung unter Aufnahme von Wasser in eine Säure, in Calycinsäure. Die gleiche Säure wird erhalten, wenn man die Substanz mit in Wasser vertheiltem Baryumcarbonat anhaltend kocht. Es bildet sich so eine gelbe Lösung, welche beim Verdunsten das Baryumsalz als einen gelben Firniss zurücklässt. Beim Erhitzen dieser Lösung mit Salzsäure wird indess Calycin regenerirt, das sich als ein orangerother, krystallinischer, in Aether sich schwer lösender Niederschlag abscheidet. In der Kälte dagegen wird die Barytlösung durch Salzsäure nur milchig getrübt, indem sich die Calycinsäure abscheidet, die ein goldgelbes, in Wasser sich ziemlich leicht lösendes Harz ist. Da sich dieselbe leicht in Aether löst, so kann man sie wohl mit Aether ausschütteln, aber beim Verdunsten dieser Lösung wird immer mehr oder weniger Calycin regenerirt. Aus diesem Grunde musste von der Ermittlung der procentischen Zusammensetzung der Calycinsäure abgesehen werden.