

reissen des Stickstoffs von einem Kohlenstoffring unter Oeffnung des Stickstoffringes. Fasst man das Morphinmethylhydroxyd in derselben Weise auf, wie P. Griess die methylirten Phenolammoniumbasen, als Betaïne mit Krystallwasser, so findet die Beständigkeit des Stickstoffringes im Morphinmethylhydroxyd genügende Erklärung. Der Sauerstoff bindet den Stickstoff an den Kohlenstoffring, sodass er durch Einwirkung von Alkali nicht losgerissen wird.

Morphinmethyljodid, dessen grosse Beständigkeit gegen Alkalien gegenüber dem Codeïn methyljodid oben hervorgehoben worden ist, ist wohl nur scheinbar so beständig. Es liefert mit Alkalien allerdings keine tertiäre Base, aber es steht meines Erachtens Nichts im Wege eine Lösung von Morphinmethyljodid in verdünnter Natronlauge als die Lösung eines Gemenges von Morphinmethylhydroxyd, Jodnatrium und Natronhydrat in Wasser zu betrachten. Bei Neutralisation mit Salzsäure oder Essigsäure fällt dann natürlich das ursprüngliche Jodid unverändert wieder aus.

So findet also das auffallend verschiedene Verhalten der Jodmethylate und Methylhydroxyde des Codeïns und Morphins eine einfache Erklärung. Dieselben Reactionen wiederholen sich in der Reihe des Pseudomorphins. Dieselben führen zu einem dem Pseudomorphin entsprechenden Pseudomethylmorphimethin. Darüber und über eine Reihe anderer Ammoniumbasen der Morphingruppe werde ich demnächst berichten.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium, Februar 1897.

64. O. Hesse: Ueber Flechtenstoffe.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Als Fortsetzung meiner früheren Untersuchung über einige Flechtenstoffe¹⁾ erlaube ich mir das Folgende mitzutheilen.

Usninsäure. Dieselbe wurde aus *Usnea barbata*, *U. longissima*, *Parmelia caperata*, *Cetraria pinastri*, *Cladonia rangiferina* und *Placodium saxicolum* gewonnen und stets nach $C_{18}H_{16}O_7$ zusammengesetzt gefunden. In *Cl. rangiferina* wurde diese Säure schon von Rochleder und Heldt gefunden, während ich in solcher Flechte, welche ich früher in der Nähe von Göttingen sammelte, eine durch den Schmelzpunkt davon verschiedene Säure fand, die ich zum Unterschiede von der ersteren β -Usninsäure nannte²⁾. Stenhouse³⁾ hat dann diese Säure Cladoninsäure genannt. Auch aus *Cl. rangiferina*, welche in der Nähe von

¹⁾ Diese Berichte 28, Ref. 288.

²⁾ Ann. d. Chem. 117, 346.

³⁾ Ann. d. Chem. 155, 51.

Feuerbach gesammelt worden war und welche erhebliche Mengen der ihr ähnlichen *Cl. rangiformis* beigemischt enthielt, konnte ich diese Säure wieder gewinnen; allein die nähere Untersuchung derselben ergab, dass sie ein Gemisch von gewöhnlicher Usninsäure mit einem Zersetzungsproduct des Atranorins, die Atranorinsäure (s. unten), war. Damit ist die β -Usninsäure als chemisches Individuum nicht mehr aufrecht zu erhalten, und es erledigt sich das Präfix α für die gewöhnliche Usninsäure.

Ich möchte noch beifügen, dass ich früher¹⁾ eine Substanz, welche Paternò und Oglialoro²⁾ aus *Lecanora atra* erhielten, auf Grund der betreffenden Angaben als wahrscheinlich identisch mit β -Usninsäure hielt. Allein Strüver³⁾ zeigte, dass jener Substanz Usninsäure zu Grunde liegt, und dass es sich somit auch in diesem Falle um die Beimengung von wahrscheinlich kleineren Mengen Atranorinsäure, wenn nicht von etwas Atranorin selbst, handelte, wodurch fragliche Verschiedenheit bedingt wurde.

Stenhouse fand, dass die angeblich aus *Cl. rangiferina* dargestellte Säure ganz bestimmt von Usninsäure verschieden sei, indem dieselbe bei der Destillation β -Orcin lieferte, was bei Usninsäure nicht der Fall ist. Später suchten Stenhouse und Groves³⁾ diese Bildung von β -Orcin auf das Vorhandensein von Barbatinsäure in der Rohsäure zurückzuführen. Indess hat meine Untersuchung ergeben, dass die Barbatinsäure, für welche ich die Formel $C_{22}H_{24}O_8$ ermittelte, die Usninsäure nur in den verschiedenen Arten von *Usnea* begleitet, während *Cl. rangiferina* diese Säure nicht enthält, wie überhaupt nichts Bemerkenswerthes ausser Usninsäure. Dagegen ist das bezügliche Resultat der genannten englischen Chemiker unzweifelhaft darauf zurückzuführen, dass deren Flechte *Cl. rangiformis* beigemischt enthielt, welche der *Cl. rangiferina* äusserst ähnlich ist und nicht selten für dieselbe gehalten wird. Diese Flechte enthält ausser Rangiformsäure, auf welche ich an einem andern Orte zurückkommen werde, stets Atranorin, bisweilen auch Atranorinsäure und Hämatomsäureäthylester, die beide in naher Beziehung zu dem Atranorin stehen, und diese Körper sind es, welche bei der Destillation β -Orcin liefern. Da Stenhouse seine Rohsäure mittels Soda gewann, so war jedenfalls Atranorin in derselben zugegen, wenn nicht auch Atranorinsäure.

Atranorin. Diese Substanz wurde von Paternò und Oglialoro in *Lecanora atra* aufgefunden und Atranorsäure genannt, später von Paternò in *Cladonia rangiformis* beobachtet und in neuerer Zeit

¹⁾ Diese Berichte 10, 1327.

²⁾ Recherche sull' Acido Usnico. Sonderabzug aus den Berichten der Accademia dei Lincei. 1881—82, 4.

³⁾ Ann. d. Chem. 155, 57.

von Zopf¹⁾ aus vielen andern Flechten dargestellt und weiter untersucht. Zopf führt an, dass diese Substanz kaum als Säure anzusprechen sei. Nach meinen Beobachtungen ist diese Substanz der Methylester einer Säure, für welche ich den Namen Atranorsäure in Vorschlag bringen möchte, obgleich diese Säure noch nicht für sich erhalten werden konnte. Ich habe das Atranorin ausser aus *Cl. rangiformis* noch in grösseren Mengen aus *Lecanora sordida* var. *Swartzii* gewonnen, in kleiner Menge aus *Physcia parietina* und *Evernia prunastri*, sowie aus *Parmelia perlata*, indem das aus letzterer Flechte früher²⁾ erhaltene indifferente Parmelin nichts anderes als Atranorin ist. Der Schmelzpunkt des reinen, aus Chloroform durch Petroläther krystallinisch gefällten Atranorins wurde zu 187—188° gefunden, der des in derben Krystallen aus Aether krystallisirten zu 190—191°. Paternò giebt den Schmelzpunkt dieses Körpers zu 190—194°, Zopf zu 195—197° an. Die Analyse führte zu der von Paternò für diesen Körper aufgestellten Formel $C_{19}H_{18}O_8 = C_{17}H_{15}O_6 \cdot COOCH_3$.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}O_6 \cdot COOCH_3$

Procente: C 60.96, H 4.83, CH₃ 4.01.

Gef. » » 60.80, 61.21, » 4.77, 4.91, » 4.13.

Das Methyl wurde nach Zeisel's Methode bestimmt; die sich dabei bildende Atranorsäure wird jedoch durch Jodwasserstoffsäure vollständig zersetzt.

Wird das Atranorin mit verdünnter Essigsäure erhitzt, so bildet sich Atranorinsäure (nicht zu verwechseln mit Paternò's Atranorinsäure), welche auch hin und wieder in *Cl. rangiformis* angetroffen wurde:



Die Atranorinsäure bildet weisse, bei 157° schmelzende Nadeln, krystallisirt mit 1 Mol. H₂O (ber. 4.54 Proc., gef. 5.58, 5.43 Proc.) und giebt bei der Destillation neben andern Producten hauptsächlich β -Orcin.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_9$ (bei 100°).

Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 57.11, » 4.68.

Wird Atranorin mit Wasser in geschlossenem Rohr auf 150° erhitzt, so bilden sich nach Paternò Kohlensäure, »Atranorinsäure« und »Atrarsäure«. Die gleiche Reaction, jedoch sehr glatt, findet auch statt, wenn das Atranorin mit Eisessig auf 150° erhitzt wird, und erwies sich nun die »Atranorinsäure« mit dem früher von mir beschriebenen Physciol $C_7H_8O_3$ und die »Atrarsäure« mit dem Physcianin identisch. Ersterer Körper ist anscheinend ein Phenol mit 3 Atomen Sauerstoff, letzterer nichts anderes als der Methylester der Betorcinolcarbonsäure. Die Reaction verläuft wohl in folgender

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 38.

²⁾ Ann. d. Chem. 284, 174.

Art: $C_{19}H_{18}O_8 + 2 H_2O = C_7H_8O_3 + C_{10}H_{12}O_4 + CO_2 + CH_2O$;
jedoch ist es mir noch nicht gelungen, den sich nach dieser Gleichung ergebenden Formaldehyd nachzuweisen.

Das Atranorin soll sich beim Erhitzen mit Holzgeist auf 150° nach Zopf vollständig in Hämatomminsäure verwandeln. Bei Anwendung von Aethyl- oder Isopropyl-Alkohol anstatt Holzgeist entsteht dann nach Zopf die entsprechende Aethyl- bzw. Isopropyl-Verbindung, welche Hämatomminsäure bzw. Omminsäure genannt wurde. Ich kann dieser Bezeichnungsweise nicht beipflichten, weil bei Anwendung von anderen Alkoholen in der Bezeichnung der neuen Körper besondere Schwierigkeiten eintreten würden, und man vollkommen aus dem Auge verlieren würde, dass die Grundsubstanz aller dieser Körper nur eine Säure ist. Mit Bezug darauf nun, dass der Aethyl-ester dieser Säure in einer Hämatomma vorkommt, möchte ich vorschlagen, diese Säure Hämatommsäure zu nennen, so dass die fraglichen Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, Isoamyl- u. s. f. -Verbindungen als die resp. Ester der Hämatommsäure zu bezeichnen wären. Es würde also sein: Hämatomminsäure von Zopf = Hämatommsäuremethylester, Hämatommsäure von Zopf = Hämatommsäureäthylester, Omminsäure von Zopf = Hämatommsäureisopropylester, die von mir dargestellte Isoamylverbindung der Hämatommsäureisoamylester u. s. f.

Sehr glatt erfolgt die Zersetzung des Atranorins durch Holzgeist bei 150° , wobei von dem betreffenden Methylester, welcher beim Erkalten der Lösung fast vollständig auskrystallisirt, 51.7 pCt. bis gegen 60 pCt. erhalten werden. In der Mutterlauge bleibt dagegen das Methylphysciol gelöst, das durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in prächtigen, glänzenden, farblosen Nadeln erhalten wird, die bei 142° schmelzen. Der Methylester ist hingegen fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Holzgeist, aus welchem er sich in hübschen, bei 147° schmelzenden Nadeln abscheidet.

Methylphysciol. Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_3$.

Procente: C 62.33, H 6.48,

Gef. » » 62.64, » 6.34.

Hämatommsäuremethylester. Analyse: Ber. f. $C_{12}H_{12}O_6 = C_{10}H_8O_4 \cdot COOCH_3$.

Procente: C 57.14, H 4.76, OCH_3 12.30,

Gef. » » 57.42, » 4.75, » 14.05.

Zopf fand für diesen Körper 57.53 pCt. C und 5.07 pCt. H, welche Werthe gut zu dieser Formel stimmen. Das Gleiche ist für den Aethylester $C_{13}H_{14}O_6$ der Fall, welcher in einer Menge von 50 bis 60 pCt. vom Atranorin gewonnen wurde. Während aber bei Anwendung von Methyl- oder Isoamyl-Alkohol die betreffende Reaction sehr glatt verläuft, scheint bei Anwendung von Aethylalkohol noch eine Nebenreaction stattzufinden; wenigstens war die dabei erhaltene Menge von Methylphysciol bis jetzt sehr gering.

Chrysocetrarsäure. Vor etwa 10 Jahren erhielt ich von Herrn Prof. v. Ahles eine kleine Menge *Cetraria juniperina*, einer im Hochgebirge vorkommenden Flechte, aus welcher ich damals die Chrysocetrarsäure gewann, deren Menge indess kaum hinreichte, um die procentische Zusammensetzung dieser Säure zu ermitteln, aus welcher die Formel $C_{19}H_{14}O_6$ abgeleitet wurde. Später (1893) gab mir dieser Botaniker noch ca. 3 g *Cetraria pinastri*, welche von Einigen für eine Varietät dieser Flechte, von Anderen wieder als eine besondere *Cetraria* angesehen wird, in welcher ebenfalls diese Säure nachgewiesen werden konnte. Gleichzeitig mit meiner bezüglichen Mittheilung publicirte dann Zopf¹⁾ seine Untersuchung dieser Flechten, die zwar die Uebereinstimmung der betreffenden Säure in beiden Flechten ergab, dagegen für die von Zopf Pinastrinsäure genannte Säure die Formel $C_{10}H_8O_3$ oder wenn dieselbe verdoppelt wird: $C_{20}H_{16}O_6$. Ich habe deshalb die *Cetraria pinastri*, die an verschiedenen Orten in einer Gesammtmenge von nahezu einem Kilo gesammelt wurde, von Neuem untersucht, wobei sich die Richtigkeit meiner Formel $C_{19}H_{14}O_6$ durchaus ergab.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}O_6 = C_{18}H_{11}O_5 \cdot OCH_3$.

Procente: C 67.45, H 4.14, OCH_3 9.17,

Gef. » » 67.53, 67.53, » 4.48, 4.18. 11.93.

Näher untersucht wurden das Kalium-, Baryum-, Calcium-, Blei- und Kupfersalz, sowie der Aethylester und die Acetylverbindung, welche durchgehends dieser Formel entsprechen. Dagegen wurde der Schmelzpunkt der Säure etwas höher als früher gefunden, nämlich bei 198° , vermuthlich weil jetzt diese Säure ganz frei von der ihr ähnlichen Cetrapsinsäure war, welche den Schmelzpunkt der Chrysocetrarsäure ganz erheblich herunterzudrücken vermag.

Cetrapsinsäure begleitet die Chrysocetrarsäure und Usninsäure in der vorgenannten Flechte und bleibt, nachdem die Usninsäure nach einem besonderen Verfahren, das ich später näher angeben werde, weggenommen ist, in der Mutterlauge der Chrysocetrarsäure neben etwas von dieser gelöst, von welcher sie durch Auslesen und Schlämmen getrennt werden kann. Durch Umkrystallisiren aus Aceton oder Alkohol wird sie schliesslich rein erhalten. Die Cetrapsinsäure bildet derbe, gelbe, rhombische Prismen und Tafeln, löst sich leichter in Alkohol, Aether und Aceton, als die vorige Säure, schmilzt bei 147° und ist nach $C_{18}H_{12}O_6 = C_{17}H_9O_5 \cdot OCH_3$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}O_6$.

Procente: C 66.66, H 3.70, OCH_3 9.56.

Gef. » » 66.18, » 3.94, » 9.46.

Das Kaliumsalz krystallisirt in prächtigen gelben Blättern, ziemlich leicht löslich in Wasser.

¹⁾ Annalen der Chem. 284, 107.

Analyse: Berechnet für $C_{18}H_{11}O_6K + H_2O$.

Procente: K 10.25, H_2O 4.70,

Gef. " " 10.43, " 4.34.

Die Acetylctetrapinsäure krystallisirt in fast weissen, bei 155° schmelzenden Nadeln. Bemerkenswerth ist, dass der Schmelzpunkt dieser Säure mit dem der Vulpinsäure und der Schmelzpunkt der Acetylverbindung mit dem der Acetylvulpinsäure zusammenfällt, so dass leicht eine Verwechselung beider Säuren möglich ist. Wie die Vulpinsäure, so lässt sich auch die Chrysocetrarsäure und Cetrapinsäure leicht verseifen, die ihrerseits in der Pulvinsäure ähnliche Körper übergehen. Beide Säuren sind augenscheinlich mit Vulpinsäure verwandt.

Die Gesammtmenge der Flechtensäuren wurde in der *Cetraria pinastri* zu 1.8 pCt. bestimmt, wovon etwa $\frac{1}{4}$ Cetrapinsäure, $\frac{1}{3}$ Chrysocetrarsäure und der Rest Usninsäure ist.

Verwandt mit der Vulpinsäure sind ferner die Rhizocarpsäure und Rhizocarpinsäure. Erstere Säure fand Zopf¹⁾ in *Rhizocarpon geographicum* und ganz speciell in *Rh. geographicum var. lecanorinum*, hier neben Psoromsäure. Letztere Flechte findet sich bei Feuerbach²⁾ vielfach auf Mauern und Randsteinen, allein mit so dünnem Thallus und an dem Gestein so fest haftend, dass das Sammeln dieser Flechte auf besondere Schwierigkeiten stösst. Aus diesem Grunde ist meine betreffende Untersuchung auch nur fragmentarisch geblieben; ich theile sie aber gleichwohl mit, weil wenig Aussicht vorhanden ist, dieselbe in nächster Zeit fortzusetzen.

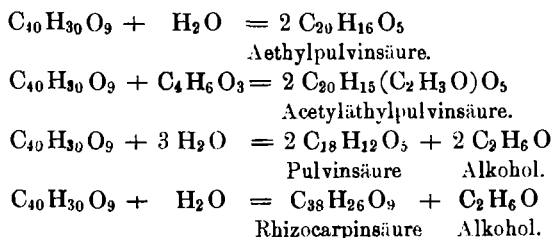
Zunächst kann ich Zopf's Angabe, das Vorkommen von Rhizocarpsäure und Psoromsäure in dieser Flechte betreffend, bestätigen. Wird die Flechte mit Aether ausgezogen, so krystallisirt aus dem Aether erst Psoromsäure, dann Rhizocarpsäure, und wird nun die Mutterlauge davon in der Kälte mit Sodalösung behandelt, so lässt sich aus dieser Lösung noch eine Säure isoliren, welche ich Rhizocarpinsäure nenne. Letztere ist nicht präexistirend in der Flechte, sondern geht aus der restirenden Rhizocarpsäure durch partielle Verseifung durch Soda hervor. Die Rhizocarpsäure bildet prächtig gelbe grosse Prismen, welche sich in heissem Alkohol sehr schwer lösen, der dadurch schwach saure Reaction annimmt. Der Schmelzpunkt wurde zu 177° gefunden, Zopf giebt ihn zu $177-179^\circ$ an. Die alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid keine Färbung, die Säure enthält mithin kein Phenolhydroxyl. In kalter wässriger Lösung von

¹⁾ Annalen der Chem. 284, 114.

²⁾ In der von dem württ. statist. Landesamt herausgegebenen Beschreibung des Amtsoberamtes Stuttgart wird dieser Fundort ganz besonders hervorgehoben, was dafür spricht, dass diese Flechte in Württemberg selten vorkommt.

Kaliumcarbonat löst sich die Säure wenig und geht dabei zum Theil in Rhizocarpinsäure über; wird die Lösung in überschüssigem Kaliumcarbonat bei gelinder Wärme abgedunstet, dann mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert, so nimmt der Aether eine gelbe Substanz auf, welche mit der unter den gleichen Verhältnissen aus Vulpinsäure erhaltenen identisch ist. Was nun die Rhizocarpinsäure betrifft, so krystallisirt dieselbe in dünnen goldgelben Nadeln, welche bei 170° schmelzen und sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, Kalium- und Natriumcarbonatlösung lösen. Die alkoholische Lösung reagirt stark sauer und giebt mit wenig Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung entsteht die gleiche Substanz wie unter denselben Verhältnissen aus Vulpinsäure.

Zopf meint nun, die Rhizocarpinsäure sei Resorcyäthylpulvinsäure; indess habe ich vergeblich bei der Zersetzung dieser Säure, sowie auch bei der Rhizocarpinsäure nach Resorcin gesucht. Weit näher scheint mir die Annahme zu liegen, die Rhizocarpinsäure als Aethyldipulvinsäure $C_{40}H_{30}O_9$ anzusprechen, zu welcher Formel auch die Analyse von Zopf annähernd stimmt (ber. C 73.39, H 4.59 pCt.; gef. C 72.59, H 4.99 pCt.). Nimmt man diese Formel für Rhizocarpinsäure an und betrachtet man die Rhizocarpinsäure als ein partielles Verseifungsproduct dieser Säure, so würden sich die betreffenden Umwandlungen, welche von Zopf und von mir beobachtet wurden, recht gut erklären lassen:



Ich bedaure nur, dass das vorhandene Material nicht ausreichte, um die von mir für Rhizocarpinsäure und Rhizocarpinsäure aufgestellten Formeln durch die Analyse zu controlliren.

Was nun die Psoromsäure betrifft, welche die Rhizocarpinsäure in fraglicher Flechte begleitet, so kann ich die von Spica¹⁾ gemachten Angaben durchaus bestätigen, allein es bleibt noch zu untersuchen, ob die ungebundene Substanz zu der in den betreffenden Salzen enthaltenen sich wie das Anhydrid zur Säure verhält. Uebrigens habe ich gefunden, dass die Psoromsäure mit der Parellsäure von Schunck identisch ist, so dass der erstere Name für fragliche Säure aufzugeben wäre.

¹⁾ Gazzetta chimica 12, 431.

Ausser diesen Substanzen habe ich noch eine Reihe von Körpern aus Flechten dargestellt, deren Untersuchung zwar noch fort dauert, deren Formeln indess schon jetzt festgestellt sind. Es sind dies:

Divaricatsäure, $C_{22}H_{26}O_7$, farblose, bei 129° schmelzende Nadeln aus *Evernia divaricata*.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{26}O_7 = C_{21}H_{23}O_6 \cdot OCH_3$.

Procente: C 65.67, H 6.46, OCH_3 7.71.

Gef. » » 65.73, 6.47, » 7.31.

Ramalsäure, neben der isomeren Evernsäure aus *Ramalina pollinaria*. Farblose Nadeln, bei 179° schmelzend.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}O_7 = C_{16}H_{13}O_6 \cdot OCH_3$.

Procente: C 61.44, H 4.82, OCH_3 9.36.

Gef. » » 61.43, » 5.00, » 9.87.

Sordidasäure, aus *Lecanora sordida* var. *rugosa*, kleine farblose Nadeln, bei 172° unter Kohlensäureentwicklung schmelzend.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_4$.

Procente: C 59.34, H 5.38.

Gef. » » 59.12, » 5.26.

Diese Säure enthält kein Methoxyl, krystallisirt dagegen mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O .

Thiophansäure $C_{12}H_6O_{12}$, aus *Lecanora sordida* var. *Swartzii*, schwefelgelbe, bei 242° schmelzende Nadeln. Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_6O_{12}$ (bei 100°).

Procente: C 42.10, H 1.75.

Gef. » » 42.41, 42.66 » 1.71, 2.08.

Diese Säure bildet mit Kalium ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Salz.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_6O_{12}K_3 + 8H_2O$.

Procente: K 16.78, H_2O 20.49.

Gef. » » 16.94, » 19.93.

Die Thiophansäure enthält kein Methoxyl, verwandelt sich aber unter dem Einflusse von starker Jodwasserstoffsäure in die bei 264° schmelzende Thiophaninsäure $C_{12}H_6O_9$, welche aus Essigsäure mit 1 Mol. H_2O krystallisirt. Die Thiophansäure hat die gleiche Formel wie die Mellithsäure; da aber diese Säure in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid grünlichschwarze Färbung zeigt, so wird man wohl annehmen können, dass sie ein Phenolhydroxyl und somit einen Benzolrest enthält, mithin wesentlich anders constituirt ist als die Mellithsäure.

Lecasterinsäure, $C_{10}H_{20}O_4$, wurde neben deren Anhydrid $C_{10}H_{18}O_3$ aus der gleichen *Lecanora* erhalten. Diese Säure krystallisirt in farblosen Blättern und ähnelt der Lichesterinsäure von Knop und Schnedermann. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 116° , während ihr Anhydrid, das ebenfalls in weissen Blättern krystallisirt, schon

bei 105° schmilzt. Durch Sodalösung wird das Anhydrid gelöst, zugleich aber in Lecasterinsäure übergeführt.

Lecasterinsäure: Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_4$.
 Procente: C 58.82, H 9.80.
 Gef. » » 58.32, » 9.80.

Anhydrid: Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_3$.
 Procente C 64.51, H 9.67.
 Gef. » » 64.60, » 9.56.

Caperatsäure nenne ich ferner eine Säure, welche die Usninsäure in *Parmelia caperata* begleitet. Dieselbe krystallisirt in atlasglänzenden, fast farblosen Blättchen, welche bei 132° schmelzen und nach $C_{22}H_{38}O_8$ zusammengesetzt sind. Diese Säure schäumt beträchtlich bei dem Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure und gleicht darin der Rangiformsäure, deren Formel zu $C_{21}H_{36}O_8$ ermittelt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{38}O_8 = C_{21}H_{35}O_7 \cdot OCH_3$.
 Procente: C 61.39, H 8.84, OCH_3 7.21.
 Gef. » » 61.19, 61.55 » 9.21, 8.90 » 7.28.

Die Caperatsäure wird in der *Parmelia caperata* noch von mehreren nahezu indifferenten Körpern begleitet, wovon zunächst zwei isolirt und untersucht wurden, die ich Caperin bezw. Caperidin nenne. Beide Körper sind nach $C_{12}H_{20}O$ zusammengesetzt; da sie aber bei ziemlich hoher Temperatur schmelzen, so wird diese Formel wohl zu verdoppeln sein.

Das Caperin bildet prächtige weisse Nadeln, welche bei 243° schmelzen, das Caperidin atlasglänzende, bei 262° schmelzende Blättchen. Beide Körper sind in Aether, Alkohol, Eisessig schwer löslich, jedoch das Caperin etwas leichter darin löslich als die andere Substanz.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}O$.
 Procente: C 80.00, H 11.11.
 Caperin Gef. » » 80.17, 79.87, » 11.25, 11.16.
 Caperidin » » » 79.94, 80.11, » 11.04, 11.26.

Ausser diesen Flechtenstoffen habe ich noch das Physcion $C_{16}H_{12}O_5$, welches aus *Xanthoria parietina = Parmelia* oder *Physcia parietina*, der bekannten gelben Wandflechte dargestellt und von Rochleder und Heldt Chrysophansäure genannt worden war, aus *Gasparrisia elegans = Squamaria elegans*, *G. murorum* und *Candelaria concolor* gewonnen, in welchen Flechten es frei von andern krystallisirbaren Stoffen enthalten war, also auch nicht, entgegen der Angabe von Zopf, in *Candelaria concolor* von Calycin begleitet. Die eigentliche Chrysophansäure, wenn unter diesem Namen der Bestandtheil $C_{15}H_{10}O_4$ im chinesischen Rhabarber verstanden werden soll, habe ich bis jetzt bei meinen Flechtenuntersuchungen noch nicht auffinden können, und ebensowenig Emodin; ich glaube daher, dass die

gegentheiligen Beobachtungen von Bachmann¹⁾ nur auf einem Missverständnis der betreffenden Reaction mit Kali und Ammoniumcarbonat beruhen. Es ist meine Absicht, diese Untersuchungen fortzusetzen und namentlich die oben kurz erwähnten Körper weiter zu untersuchen, soweit das vorhandene Material reicht, und an einem anderen Orte die erhaltenen Ergebnisse ausführlich mitzuthemen.

65. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss acyilirter Nitrosamine.

(Eingegangen am 22. Februar.)

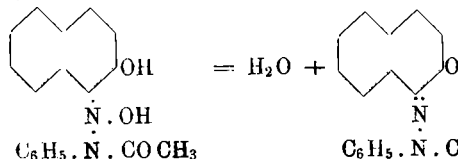
Die Beobachtung, dass Nitrosoacetanilid durch Alkalien zu normalem Diazobenzolkalium verseift wird²⁾ und dass es mit Phenolen und Aminbasen Azofarbstoffe³⁾, eventuell auch Diazoamidverbindungen⁴⁾ zu erzeugen im Stande ist, hat mich veranlasst, dieses schon so lange bekannte und doch so wenig erforschte Anilinderivat einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen. Dieselbe hat ergeben, dass das Nitrosoacetanilid unter den verschiedenartigsten Bedingungen durchaus das Verhalten eines Diazokörpers zeigt; nicht nur die bereits angeführten, sondern auch alle nachstehend mitgetheilten Reactionen beweisen die „nahen Beziehungen, welche zwischen acyilirten Nitrosaminen und Diazoverbindungen“ bestehen⁵⁾.

¹⁾ Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik 21, Heft 1.

²⁾ Diese Berichte 27, 915.

³⁾ Ibid. 657 (v. Pechmann), 916, 3420 (Bamberger).

Unter der Annahme, dass der Bildung von Phenylazonaphtol aus Nitrosoacetanilid und Naphtol diejenige eines Additionsproductes vorausgehe, war die Möglichkeit zu erwägen, dass bei dieser Reaction auch Acetylphenylazonaphtol entsteht:



Ich habe daher Nitrosoacetanilid und β -Naphtol (in natriumtrockenem Benzol) gegenseitiger Einwirkung überlassen und die Lösung nach vollendeter Reaction aufs Sorgfältigste durchsucht, ohne indessen neben dem Azofarbstoff (F. 131—132⁰) sein Acetylderivat auffinden zu können. Dies negative Resultat schliesst natürlich die oben erwähnte Annahme nicht aus.

⁴⁾ v. Pechmann, diese Berichte 27, 656 und 703.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 916 und 28, 830. Die wesentliche Veranlassung zu der heut mitgetheilten Untersuchung war die Ueberzeugung, dass die nitrosirten Säureanilide bei der Lösung der Diazofrage eine wichtige Rolle spielen werden.