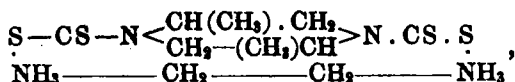


loch in sich symmetrische Brücke zwischen den Stickstoffatomen geschlossen werden:



ndessen ist kein gut krystallisirtes Salz erhältlich. Das von Stoehr¹⁾ beschriebene Dinitrosamin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{NO})_2$, des 2.5-Dimethylpiperasins sollte durch Reduction mit Aluminiumamalgam oder mit Zinkstaub und Wasser (Zusatz von etwas Salmiak) in die Hydroxylaminverbindung, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{NH} \cdot \text{OH})_2$, eventuell ein inneres Anhydrid derselben, übergeführt werden, blieb aber unverändert; höchstens war das bereits bekannte²⁾ Dihydrzinderivat, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{NH}_2)_2$, in Spuren entstanden, da das Reactionsproduct Fehling'sche Lösung reducirte.

Das entsprechende Dinitramin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{NO}_2)_2$, konnte nicht, wie nach Bamberger's analogen Versuchen zu erwarten war, durch Stehenlassen des Dimethylpiperazinnitrats mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid (ca. 40 Tage) erhalten werden, sondern merkwürdiger Weise entstand obiges Dinitrosamin, das sich nach Zerstörung des Anhydrids und Neutralisiren mit Soda krystallinisch abschied und aus Aether in langen Nadeln krystallisirte. Schmp. 173°. Es gab die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{NO})_2$.

Procente: N 32.55.

Gef. " " 32.50.

Zürich, Polytechnikum.

359. O. Hesse: Ueber Flechtenstoffe.

(Eingegangen am 6. August.)

Da meine S. 366 dieses Jahrgangs der Berichte in Aussicht gestellte ausführliche Mittheilung über Flechtenstoffe voraussichtlich erst nach mehreren Monaten publicirt werden kann, so möchte ich mir erlauben, schon jetzt das Folgende hier mitzutheilen.

Zunächst habe ich auf S. 365. meiner cit. Mittheilung einen *Passus* richtig zu stellen. Es heisst dort nämlich, das *Physcion* wurde von mir ausser aus *Xanthoria parietina* noch aus *Gasparrinia elegans* = *Squamaria elegans*, *G. murorum* und *Candelaria concolor* gewonnen, in welchen Flechten es frei von anderen krystallisirenden

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 47, 504.

²⁾ Journ. prakt. Chem. 47, 508.

Stoffen enthalten war, also auch nicht, entgegen der Angabe von Zopf, in *Candelaria concolor* von Calycin begleitet. Anstatt das erste Mal »*Candelaria concolor*« muss es heissen *Xanthoria candelaria*; der gesperrt gedruckte Nachsatz ist zu streichen, denn Zopf hat meines Wissens niemals behauptet, dass er in *Candelaria concolor* Physcion gefunden habe. Freilich ist auch die Angabe von Zopf¹⁾, die *Candelaria concolor* enthalte Calycin, nicht zutreffend, indem diese Flechte nach meinen zahlreichen Beobachtungen ausschliesslich Dipulvinsäure enthält, welche allerdings bei oberflächlicher Untersuchung leicht für Calycin genommen werden kann.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{22}O_9$.

Procente: C 72.24, H 3.68.

Gef. » » 72.54, » 3.94.

Die Dipulvinsäure bildet feine, ziegelrothe, bei 211° schmelzende Nadeln und zeigt etwa die Löslichkeitsverhältnisse wie Calycin. Diese Säure lässt sich indess gut vom Calycin unterscheiden, indem dasselbe durch Alkohol beim mässigen Erwärmen nicht verändert, Dipulvinsäure dagegen in Aethylpulvinsäure übergeführt wird. Sind daher die Mittel, welche zur Extraction dieser Flechte dienen, nicht absolut frei von Alkohol, so erhält man dann neben Dipulvinsäure auch etwas Aethylpulvinsäure, im anderen Falle dagegen nicht.

Ich möchte noch beifügen, dass die *Gasparrinia medians* (*Physcia medians*, *Amphiloma medians*), in welcher Zopf²⁾ auch Calycin gefunden haben will, mir ebenfalls kein Calycin lieferte. Der fragliche Körper hat einige Aehnlichkeit mit *Rhizocarpinsäure*³⁾, ist jedoch davon bestimmt verschieden. Fragliche Flechte wurde hier bei Feuerbach auf dem Sonnenberg gesammelt.

Atranorin. Fast gleichzeitig mit meiner Mittheilung erschien eine solche von Zopf⁴⁾, in welcher für das Atranorin, unter Hinweis auf die *Annalen der Chemie*, 288, 41, ebenfalls die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ angenommen wird, die ich bereits vordem⁵⁾ als richtig erklärt hatte. Was Zopf bewogen hat, die von ihm vormals für das Atranorin befürwortete Formel $C_{20}H_{18}O_9$ zu verlassen, wird von demselben nicht angegeben.

Wird das Atranorin nach Zopf mit Alkohol gekocht oder im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, so bildet sich neben einer kleinen Menge rothen Harzes nur Hämatommsäureäthylester (Hämatommsäure nach Zopf). Meine früheren Versuche ergaben von diesem Ester

1) *Ann. d. Chemie* 284, 126; 295, 239.

2) *Ann. d. Chemie* 284, 126.

3) Diese Berichte 30, 363.

4) *Ann. d. Chemie* 295, 224.

5) Neues Handwörterbuch der Chemie 6, 1121.

50—60 pCt.; was mit dem dazu nicht verbrauchten Rest des Atranorins geschah, konnte nicht sicher ermittelt werden, da die betreffende Mutterlange nicht hinlänglich berücksichtigt wurde.

Bei der Wiederholung dieser Versuche in grösserem Maassstabe wurden reichlich 50 pCt. von diesem Ester erhalten und ausserdem gegen 60 pCt. eines Gemenges von diesem Körper und Physcianin, aus welchem durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser sofort 38 pCt. reines Physcianin gewonnen werden konnten. Ausser diesen Körpern wurde bei fraglicher Reaction keine weitere Substanz, also auch kein rothes Harz, beobachtet. Das Physcianin wurde, wie aus den früheren Angaben ersichtlich, schon bei der Einwirkung von Methyl- oder Isoamyl-Alkohol auf Atranorin erhalten, jedoch damals auf Grund einer Analyse, welche 62.64 pCt. C und 6.34 pCt. H ergeben hatte¹⁾, irrthümlich für Methylphysciol gehalten. Die Methoxylbestimmung, sowie die Wiederholung der Analyse, ergaben Folgendes:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_9O_2 \cdot COOCH_3$.

Procente: C 61.21, H 6.12, OCH_3 15.30.

Gef. » » 60.86, » 6.10, » 15.24.

Da ausser diesem Ester bei fraglicher Zersetzung nur Hämatommsäureäthylester entsteht, so kann letzterer nur nach $C_8H_7O_3 \cdot COOC_2H_5 = C_{11}H_{12}O_5$ zusammengesetzt sein. Die Formel $C_{13}H_{14}O_6$, welche ich früher dafür annahm, war bestimmt durch die Werthe, welche ich bei der Aethoxylbestimmung nach Zeisel's Verfahren erhielt (16.12 u. 16.55 pCt. OC_2H_5 ; $C_{13}H_{14}O_6$ verl. 16.90, $C_{11}H_{12}O_5$ 20.89 pCt. OC_2H_5); allein es scheint, dass dieses Verfahren in dem vorliegenden Falle keine zuverlässigen Resultate gab²⁾. Wie dem auch sein mag, durch die Feststellung des zweiten Zersetzungsproductes als Physcianin, dessen Formel sicher ermittelt ist, ergibt sich nur $C_{11}H_{12}O_5$ für den Hämatommsäureäthylester. Für das nächstniedrigere Homologe, den Methylester, stimmen schon die früher mitgetheilten Resultate recht gut und im Ganzen weit besser, als zu $C_{12}H_{12}O_6$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_7O_3 \cdot COOCH_3$.

Procente: C 57.14, H 4.76, OCH_3 14.54.

Gef. » » 57.42, » 4.75, » 14.05, 14.16.

Das Atranorin ist daher, wie aus allem hervorgeht, der Methylester einer Lactonsäure, deren Lactonbindung bei der Einwirkung von Alkoholen unter gleichzeitiger Zersetzung der Substanz in folgendem

¹⁾ Anscheinend hat beim Abwägen der Substanz ein Fehler stattgefunden.

²⁾ Auch bei einer Reihe synthetisch dargestellter Körper, die 1 bzw. 2 OC_2H_5 enthielten und deren Zusammensetzung genau bekannt war, wurden bei den Aethoxylbestimmungen nach dem Verfahren von Zeisel ganz ungenügende Resultate erhalten.

Sinne aufgehoben wird, wobei X das Radikal des einwirkenden Alkohols bedeutet:



Der Hämatoximsäure selbst kommt daher die Formel $C_3H_9O_2 = C_8H_7O_3 \cdot COOH$ zu.

Was das Vorkommen des Atranorins in den Flechten betrifft, so habe ich früher darauf hingewiesen, dass die *Parmelia perlata*, welche ich auf amerikanischen Calisayarinden sammelte, Atranorin enthalte, indem das darin gefundene Parmelin damit identisch ist, wie ich schon an anderem Orte¹⁾ angab. Ich habe übrigens nachträglich diese Flechte mit einer Probe von *Parmelia perlata* verglichen, welche mir Hr. Prof. von Ahles zur Verfügung stellte, und sie vollkommen damit übereinstimmend gefunden. Es erweist sich somit die Behauptung von Zopf²⁾, wonach meine Flechte durchaus falsch bestimmt sei, als irrthümlich. Allerdings habe ich in der hiesigen *Parmelia perlata* weder Usninsäure noch Vulpinsäure gefunden, allein das kann noch nicht als Beweis für eine botanische Verschiedenheit beider Flechten gelten. Uebrigens war die Menge von Vulpinsäure, welche die amerikanische *P. perlata* enthielt, ausserordentlich gering, und es würde daher der Nachweis derselben in der hiesigen Flechte, wenn dieselbe nicht mehr von dieser Säure enthalten sollte, als jene, schon eine beträchtliche Menge von fraglicher Flechte voraussetzen.

Das Atranorin treffen wir übrigens in Gemeinschaft mit Vulpinsäure noch in einer andern Flechte an, nämlich in *Evernia vulpina*. Aus dieser Flechte wurde das Atranorin schon von Möller und Strecker³⁾ erhalten, während Zopf diese Flechte für atranorinfrei erklärte, obgleich dieselbe nach meinen Beobachtungen stets eine relativ grosse Menge Atranorin enthält, welche der der *Evernia furfuracea* kaum nachstehen dürfte. In letzterer Flechte kommt das Atranorin frei von andern Flechtenstoffen vor; die Angaben von Rochleder und Heldt⁴⁾, wonach diese Flechte Usninsäure enthalten soll, sind daher, wie Zopf ganz richtig bemerkt, irrthümlich. Auch die *Parmelia stellaris* var. *adscendens* Th. Fr., welche ich auf Obstbäumen sammelte, enthält nur Atranorin, während dasselbe in *P. physodes* = *P. ceratophylla* noch von Caprarsäure, Physodsäure und einer amorphen Flechtensäure begleitet wird.

Caperin und Caperidin. Meiner frühern Mittheilung habe ich nachzutragen, dass diese beiden Stoffe in der auf Eichen ge-

1) Neues Handwörterbuch der Chemie 6, 1121.

2) Ann. d. Chemie 295, 281, 299.

3) Ann. d. Chemie 113, 77.

4) Journ. f. prakt. Chemie [I] 39, 363.

wachsenen *Parmelia caperata* angetroffen wurden, während die auf Obstbäumen und Granitfelsen gewachsene Flechte frei davon war.

Caprarsäure. Aus *Parm. caperata* der verschiedensten Provenienz wurde ausser *Usninsäure* und *Caperatsäure* noch eine Säure, die *Caprarsäure*, erhalten, deren Eigenthümlichkeit erst bei der inzwischen erfolgten vergleichenden Untersuchung von *Cetraria islandica* festgestellt werden konnte.

Die *Caprarsäure* bildet kleine weisse Nadeln, welche sich schwer in Aether, Alkohol und Aceton lösen, etwas leichter in heissem Eisessig und leicht in Kalium-Mono- und -dicarbonat. Gegen 240° beginnt sie sich zu bräunen und wird gegen 260° schwarz, ohne zu schmelzen. Sie schmeckt kratzend bitter. Ihre verdünnte alkoholische Lösung wird auf Zusatz von wenig Eisenchlorid purpur gefärbt, die concentrirte Lösung dagegen dunkelbraunroth. Die *Caprarsäure* ist nach $C_{24}H_{20}O_{12}$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}O_{12}$.

Procente: C 57.60, H 4.00.

Gef. » » 57.88, 57.98, 57.65, » 4.00, 3.82, 4.26.

Die *Caprarsäure* ist zweibasisch, enthält keine Alkyloxygruppe, wird von *Essigsäureanhydrid* nicht acetylirt, dagegen davon in *Anhydrocaprarsäure*, $C_{24}H_{18}O_{11}$, übergeführt, welche beim Auflösen in Natriumcarbonat wieder in *Caprarsäure* übergeht.

Ceratophyllin. Diesen Körper erhielt ich früher¹⁾ aus *Parmelia ceratophylla* = *P. physodes*. Da derselbe in Aether löslich ist, so hoffte ich, wie inzwischen auch *Zopf*²⁾ gethan hat, ihn aus dieser Flechte mittels Aether extrahiren zu können, jedoch vergebens. Der fragliche Aetherauszug lieferte bei seiner Destillation stets einen grünlich-weissen krümlichen Rückstand, welcher neben geringen Mengen einer grünen fettartigen Materie *Atranorin*, *Caprarsäure*, *Physodsäure* und eine noch nicht näher untersuchte, bis jetzt nur amorph erhaltene *Flechtensäure* enthielt. *Zopf* erhielt bei seiner Untersuchung grosse Massen von Fett, ferner *Atranorin* und eine in Alkohol schwer lösliche und eine darin leicht lösliche krystallisirbare Säure. Erstere dürfte *Caprarsäure*, letztere *Physodsäure* gewesen sein, jedoch beide noch nicht völlig rein, wie aus dessen Beschreibung derselben hervorgeht.

Was die *Physodsäure* betrifft, so bildet dieselbe hübsche weisse Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton lösen, ziemlich leicht in Eisessig. Ihre alkoholische Lösung reagirt sauer und färbt sich, wenn sehr verdünnt, auf Zusatz von wenig Eisen-

¹⁾ Ann. d. Chemie 119, 365.

²⁾ Ann. d. Chemie 295, 286.

chlorid grünlich blau, wenn mässig concentrirt, grünlich schwarz. Sie schmilzt bei 190–192° unter Zersetzung, wobei sie schäumt. In verdünnter Natriumcarbonatlösung löst sie sich leicht und ohne Färbung, sehr leicht in verdünnter Natronlauge, jedoch mit schwach gelblicher Farbe, welche aber an der Luft bald in Braungelb übergeht. Mit wenig Chlorkalklösung färbt sich ihre alkoholische Lösung gelb; ein weiterer Zusatz von Chlorkalklösung entfärbt zwar momentan diese Lösung, jedoch wird dieselbe bald röthlichgelb bis dunkelgelb.

Die Physodsäure enthält keine Alkyloxygruppe. Wird die Säure mit der vierfachen Menge Barythydrat in wässriger Lösung gekocht, so wird aus ihr Kohlensäure abgeschieden, und zwar beträgt diese Menge 1 Mol., bezogen auf die Formel $C_{20}H_{22}O_6$, welche für diese Säure ermittelt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}O_6$.

Procente: C	67.03,	H	6.14.
Gef.	»	»	66.66, 66.86, » 6.19, 6.56.

Diese Formel findet ihre Bestätigung durch die kryoskopische Bestimmung, welche für die Auflösung in Eisessig $M = 370$ ergab, während die Formel $C_{20}H_{22}O_6$ 358 verlangt.

Wird die Physodsäure mit Wasser, Alkohol oder Sodalösung behandelt, so entsteht kein Ceratophyllin. Das Gleiche ist bei der Caprarsäure und der obengenannten amorphen Flechtensäure der Fall. Es bleibt somit als Quelle für das Ceratophyllin nur das Atranorin übrig. In der That, wenn dieses mit Sodalösung, Wasser oder Alkohol erhitzt wird, so bildet sich in allen Fällen ein Körper, welcher lebhaft an das Ceratophyllin erinnert, nämlich das Physicianin. Ich habe nun diesen Körper mit dem originalen Ceratophyllin verglichen und keinerlei Unterschied zwischen beiden Substanzen bemerken können. Das vorhandene Ceratophyllin besitzt auch keinen bitteren Geschmack, sondern einen brennenden Geschmack; es schmilzt nicht bei 147°, sondern bei 141°. Anscheinend beruhen die davon abweichenden früheren Angaben auf graphischen Fehlern. Es sind somit Ceratophyllin, Atrarsäure und Physicianin identische Körper; sie sind Betocrinolcarbonsäuremethylester.

Physodin. Diesen von Gerding¹⁾ aus *Parmelia physodes* dargestellten Körper habe ich ebensowenig wie Zopf aus fraglicher Flechte erhalten können. Ich vermute, dass das Physodin ein Gemenge von Atranorin und Caprarsäure war. Der Schmelzpunkt und die von Gerding bei der Verbrennung erhaltenen Werthe für Kohlenstoff stimmen zwar nicht mit dieser Annahme, allein die Unlöslichkeit

¹⁾ Chem. Centralbl. 1856, 684.

des Physodins in Aether und gewöhnlichem Alkohol scheint mir für dasselbe einen höheren Schmelzpunkt, als 125° voraussetzen zu lassen; was ferner die betreffende C-Bestimmung angeht, so muss daran erinnert werden, dass die Caprarsäure in hohem Grade schwer verbrennlich ist.

Nephromin. Bachmann¹⁾ behauptete, in Nephromium lusitanicum Emodin gefunden zu haben. Diese seltene Flechte, welche ich insbesondere Herrn Dr. A. Zahlbruckner in Wien verdanke, enthält indess kein Emodin, sondern einen nach $C_{16}H_{19}O_6$ zusammengesetzten und von mir Nephromin genannten Körper, welcher in ockerfarbenen, bei 195° schmelzenden, kleinen Nadeln krystallisirt. Das Nephromin löst sich mit blutrother Farbe in Kalilauge, Kalium- und Ammonium-Carbonat, zersetzt sich aber rasch in diesen Lösungen, wenn Luft darauf einwirkt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}O_6$.

Procente: C 64.00, H 4.00.

Gef. » » 63.68, » 4.03.

Das Nephromin steht vermuthlich in derselben Beziehung zu dem Physcion, dem in Xanthoria parietina, X. candelaria, X. lychnea, Gasparrinia elegans, G. murorum, G. decipiens und wohl in noch andern Flechten vorkommenden Flechtenstoff, wie das Emodin zu der Chrysophansäure.

360. Wilhelm Euler:

Ueber eine Synthese und die Constitution des Isoprens.

(Eingegangen am 11. August.)

Im Jahre 1885 hatten Ciamician und Magnaghi²⁾ beobachtet, dass das Dimethylpyrrolidylammoniumjodid, welches sich leicht aus Pyrrolidin durch Behandeln mit Methyljodid bereiten lässt, bei der Destillation mit festem Aetzkali eine Zersetzung erleidet, die mit der von A. W. von Hofmann³⁾ für das Dimethylpiperylammoniumhydrat beschriebenen die grösste Aehnlichkeit hat. Die hierbei entstandene Base, $C_4H_7N(CH_3)_2$, führten sie durch abermalige Behandlung mit Methyljodid in Trimethylpyrrolidylammoniumjodid über, welches bei nunmehriger Destillation mit festem Kalihydrat, neben Jodkalium und

¹⁾ Berichte d. deutsch. botan. Gesellsch. 5, 192.

²⁾ Gazzetta chim. 15, 485; diese Berichte 18, 2080.

³⁾ Diese Berichte 14, 659.