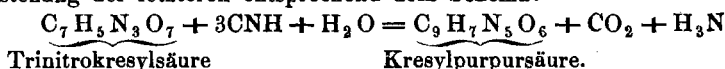


das Kalisalz, bei 100° C. vorgetrocknet, und dann weiter nur bis 130° C. erhitzt, schon einen Verlust von 8.01 pCt., während die Rechnung für Baeyer's Formel 5.64 pCt. verlangt.

Schon der Augenschein lehrte, daß die Substanz nach diesem Trocknen größtentheils zersetzt war, sie hatte ein fast schwarzes, russiges Aeussere, löste sich unvollkommen und mit schmutzig brauner Farbe in Wasser. Es erscheint mir daher gewiss, dass die Formeln  $C_8H_5N_5O_6$  und  $C_9H_7N_5O_6$  die empirische Zusammensetzung der Phenyl- und Kresylpurpursäure ausdrücken, und demnach ist die Entstehung der letzteren entsprechend dem Schema:



Die Kresylpurpursäure ist nicht das einzige Umsetzungsproduct, welches aus der Reaction zwischen Trinitrokresylsäure aus Cyanmetallen hervorgeht. Bei dem rohen Kalisalze, welches man zunächst erhält, befindet sich noch eine zweite Verbindung, in Wasser viel schwerer löslich, wie diese, und darum durch Auskochen des rohen Salzes davon abtrennbar.

Man erhält hierbei stets einen mehr oder minder beträchtlichen amorphen dunkelvioletten bis schwarzblauen Rückstand, der das Kalisalz einer neuen, ganz eigenthümlichen Verbindung zu sein scheint. Mich auf eine vorläufige Anzeige von Hlasiwetz beziehend, der eine ganz ähnliche Substanz auch aus der Einwirkung des Cyankaliums auf Bintronaphtol hervorgehen sah, beschränke ich mich für heute auf die Mittheilung, dass dieser blauen oder violetten Kaliverbindung ein ebenso gefärbter reiner Farbstoff entspricht, der daraus durch Behandeln mit Säuren sich abscheidet, und in dessen Verhalten Einiges an den Indigo erinnert. Ich habe mich durch Versuche überzeugt, dass aus reiner Pikrinsäure der Körper nicht entsteht, und es kann sein, dass die Bildung solcher Producte, ähnlich der der Anilinfarben, erst bei den Derivaten der Phenylverbindungen ihren Anfang nimmt. Ich bin im Begriffe, diese Verhältnisse genauer zu untersuchen, und behalte mir weitere Mittheilungen vor.

### 195. H. Weidel: Untersuchung des Sandelholzes.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.)

Ueber die färbenden Bestandtheile des rothen Sandelholzes liegen eine Anzahl älterer Untersuchungen vor\*), die einer Revision um so

\*) Ein übersichtliches Referat über dieselben enthält das Handwörterbuch der Chemie Bd. VII, pag 228.

bedürftiger erschienen, als die Chemie der Farbstoffe durch die erfolgreichen Arbeiten der letzten Jahre zu erhöhtem wissenschaftlichen Interesse und grösster practischer Bedeutung gelangt ist.

Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, besonders das rothe krystallisirte Santalin, welches L. Meier zuerst beschrieben, das Weyermann und Häffely analysirt haben, näher zu studiren, allein die Veränderung meines Wohnortes unterbrach diese Arbeit vor ihrer Vollendung, und da ich sie in der nächsten Zeit nicht wieder aufnehmen kann, so möge es entschuldigt sein, wenn ich für dieses Mal nur meine vorläufigen fragmentarischen Resultate mittheile.

L. Meier\*) zog das Holz mit Aether aus und reinigte den krystallinischen Verdunstungsrückstand des Auszuges zuerst durch Auskochen mit Wasser, dann durch Auflösen des in Wasser unlöslichen Theiles in Alkohol, Fälln dieser rothen Lösung mit essigsauerm Bleioxyd und Zersetzen des Bleisalzes unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure.

Dasselbe Verfahren haben Weyermann und Häffely\*\*) benützt.

Ich bin, zunächst um den grossen Aufwand von Aether zu umgehen, der zum Extrahiren von beiläufig zwanzig Pfund Holz, die ich in Arbeit nahm, nöthig schien, von dieser Vorschrift abgewichen und habe das gemahlene Holz mit siedendem Wasser, dem etwas Aetzkali zugesetzt war, behandelt, die tiefrothe Flüssigkeit abgeseibt und mit Salzsäure neutralisirt. (Die Holzurückstände wurden ausgepresst.)

Der durch die Neutralisation entstandene Niederschlag, welcher voluminös und von ziegelrother Farbe war, wurde durch Decantation gewaschen und nach dem Abtropfen auf einem Seihetuche in der Presse ausgepresst, hierauf getrocknet und zerrieben in mehrere gläserne Extractionsapparate vertheilt und darin mit kaltem käuflichen Aether ausgezogen.

Der Aether färbte sich dunkelfeuerroth. Die Auszüge wurden aus Kolben im Wasserbade abdestillirt, die Rückstände mit Alkohol verdünnt und in offenen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Auf diese Weise erhielt ich zunächst einen Körper, der allen früheren Untersuchern entgangen war.

In der Regel nach einem bis zwei Tagen fanden sich am Boden der Schale krystallinische Ausscheidungen eines, nach dem Abspülen mit verdünntem Weingeist, farblosen Körpers.

Man bringt diese Krystalle auf Leinwand und wäscht sie zunächst mit kaltem Weingeist.

\*) Arch. d. Pharm. (2.) Ad. LV. X. 285. ff. u. Bd. LVI. S. 48 ff.

\*\*) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXIV. S. 226 ff.

Die immer dicker und dunkler werdenden Mutterlaugen geben bei weiterem Stehen neue Mengen, allein es wurde nie beobachtet, dass aus diesen ersten ätherischen Auszügen auch das rothe Santalin Meier's krystallisirt wäre. Zur weiteren Reinigung dieses ungefärbten Körpers genügte ein wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Er löst sich selbst beim Sieden nur allmählig auf und fällt aus der gelblichen Flüssigkeit fast sogleich wieder in viereckigen, hübsch irisirenden Blättchen heraus.

Hat man die siedende alkoholische Lösung mit siedendem Wasser so weit verdünnt, als es ohne eine bleibende Trübung zu erzeugen angeht, und lässt dann ganz ruhig erkalten, so erreichen diese Blätter und Tafeln eine ziemlich beträchtliche Grösse und erinnern in ihrem Aussehen an Benzoesäure.

Sie haben einen grossen Glanz, den sie auch nach dem Trocknen beibehalten, sind geruch- und geschmacklos, lösen sich weder in heissem noch kaltem Wasser, auch wenig in kaltem Alkohol, und es ist die Substanz, einmal krystallisirt, auch in Aether schwer löslich; Schwefelkohlenstoff, Chloroform, sowie Benzol sind keine Lösungsmittel für dieselbe.

Sie ist nicht identisch mit einem schon bekannten Körper und ich will sie, so lange ihre rationelle Zusammensetzung noch nicht sicher erforscht ist, unter dem Namen „Santal“ weiter beschreiben.

Das Santal ist eine Verbindung, deren chemischer Charakter nicht scharf ausgesprochen ist, und es ist mir nicht gelungen, dasselbe in andere Verbindungen überzuführen, die zur sicheren Feststellung seines Moleculargewichtes hätten benützt werden können. Nur verdünnte Lösungen ätzender Alkalien lösen es leicht auf; diese Lösungen sind zunächst lichtgelb, verändern sich jedoch in Berührung mit Luft sehr rasch und werden roth. Am besten beobachtet sich diese Erscheinung auf einem Uhrglas, wo man dann rothe Ränder, Furchen und Streifen sich bilden sieht, die ein immer schöneres Kirschroth annehmen, bis zuletzt die ganze Flüssigkeit so gefärbt erscheint. Die Farbe ist übrigens nicht beständig und geht bei längerem Stehen in Grün und zuletzt in eine bräunliche Missfarbe über. Aetzammoniak löst das Santal nur in kleinen Mengen auf, Kalk, Barytwasser und Soda-lösung fast gar nicht. Versetzt man eine mit ausgekochtem Wasser und einer Spur reiner Aetzlauge bereitete Lösung mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, so erhält man anfänglich fast ungefärbte Niederschläge, die sich aber trotz aller Vorsicht so überaus schnell färben und verändern, dass es unmöglich erscheint, sie rein darzustellen; indess zeigen sie doch, dass das Santal die Natur einer schwachen Säure hat, etwa wie die Pyrogallussäure.

Eine alkoholische Lösung des Santals reagirt neutral und färbt

sich auf den Zusatz von Eisenchlorid dunkelroth. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit citronengelber Farbe auf; ein Braunsteinzusatz macht dasselbe braun, Salpetersäure gibt schnell eine olivenfarbige Lösung, aus der Wasser schmutzig gelbe Flocken fällt.

Das Santal verliert beim Trocknen (100—110°) Wasser, wird glanzlos und erhält einen Stich ins Schwefelgelbe.

Die Analysen der getrockneten Substanz gaben Zahlen, aus welchen sich die Formel  $C_8H_6O_3$  berechnen lässt.

Der durch Trocknen gefundene Wassergehalt betrug im Mittel von drei Versuchen 5,2  $\frac{1}{2}$ , die Formel  $C_8H_6O_3 + \frac{1}{2}H_2O$  verlangt 5,3  $\frac{1}{2}$ .

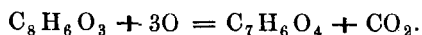
Das Santal lässt sich bromiren und das Product bildet kleine, in Alkohol schwer lösliche, krümliche, körnige Krystalle.

Der Versuch konnte nur mit geringen Mengen Substanz ausgeführt werden, und die Brombestimmungen sind wohl nur aus diesem Grunde nicht scharf ausgefallen. Sie machen aber doch eine Vertretung von zwei Atomen Wasserstoff durch Brom wahrscheinlich.

Die wichtigste Reaction, die sich zur Beurtheilung der Natur des Santals anführen lässt, ist die Oxydation desselben durch schmelzendes Aetzkali.

Erhitzt man mit diesem so lange, bis eine Probe der Schmelze in Wasser gelöst nicht mehr die rothe Farbenreaction gibt, übersättigt dann das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt von einigen braunen ausgeschiedenen Flocken ab, und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Verjagen des Aethers eine reichliche Krystallisation, die durch Behandeln mit Thierkohle farblos erhalten werden kann. Dieses gereinigte Product ist nichts anders als Protocatechusäure, deren Identität durch vergleichende Reactionen leicht festzustellen war; auch wurde sie noch durch die Analyse bewiesen.

Die Protocatechusäure scheint neben Kohlensäure das einzige wesentliche Zersetzungsproduct zu sein, und in der That lässt sich ihre Bildung bei Annahme der Formel  $C_8H_6O_3$  leicht deuten:



Fittig und Mielck\*) haben kürzlich unter dem Namen Piperonal ein aus der Oxydation der Piperinsäure hervorgehendes Zersetzungsproduct beschrieben, welches gleichfalls die Formel  $C_8H_6O_3$  hat.

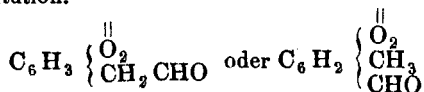
Das Piperonal ist der Aldehyd der Piperonilsäure  $C_8H_6O_4$  und es ist kaum zu zweifeln, dass diese beiden Verbindungen mit schmelzendem Kali oxydirt gleichfalls Protocatechusäure liefern werden, da wie man durch Strecker weiss, die Protocatechusäure aus der Pi-

\*) Zeitschrift für Chemie 1869. 826.

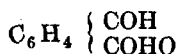
perinsäure bei dieser Behandlungsweise das Hauptproduct der Zersetzung ist.

Offenbar wären sonach Piperonal und Santal einander sehr nahe stehende Verbindungen.

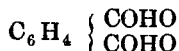
Für das Piperonal vermuthen Fittig und Mielck eine chinon-ähnliche Constitution.



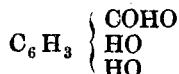
Angenommen, Piperonal und Santal wären isomer, so hätte sich vermuthen lassen, dass das letztere nach der Formel



zusammengesetzt wäre, einen der Aldehyde der Phtaläure



darstellt, und bei dieser tiefer eingreifenden Zersetzung in Protocatechusäure



übergeht.

Allein es ist mir eben so wenig gelungen, das Santal zu Phtal-säure zu oxydiren als die Phtalsäure in Protocatechusäure umzuwandeln, Versuche, denen ich allerdings wegen der beschränkten Menge Material keine grosse Ausdehnung geben konnte. Es bleibt daher einer späteren Untersuchung vorbehalten, die Formel  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$  für das Santal näher aufzuhellen oder nachzuweisen, ob sie nicht vielleicht ein Vielfaches derselben ist.

Die Ausbeute an Santal, die ich erhielt, war nie gross, das angewandte Verfahren lieferte etwa anderthalb Gramme vom Pfunde Holz.

Setzt man das Ausziehen des rothen rohen Sandelharzes aus dem Sandelholze mit Aether sehr lange fort, so beobachtet man, dass während die ersten Aetherauszüge Santal auskrystallisiren lassen, aus den späteren, die ihrer Farbe nach kaum verschieden sind, sich ein zinnoberrothes Pulver absetzt, welches mit Weingeist abgespült, schon mit freiem Auge oft eine krystallinische Structur zeigt.

Die Ausbeute an diesem Körper, der mit kaltem Weingeist möglichst gereinigt, unter dem Mikroskop keine Beimengung von Santal wahrnehmen lässt, ist leider noch kleiner als die von Santal selber; und die verfügbare Menge reichte eben nur zu wenigen Versuchen hin.

Er ist von prächtig feuriger Farbe und zeigt einen grünen metallischen Reflex.

Er löst sich selbst in heissem Weingeist nur schwer; die Lösungen sind feuerroth und Wasser fällt daraus die Substanz in rothen amorphen Flocken; beim freiwilligen Verdunsten trocknen die Lösungen carthaminartig ein.

Aether löst den Körper sehr wenig, Wasser, selbst siedendes, gar nicht, Alkalien und Ammoniak mit purpurrother Farbe. Die letztere Lösung wird von Chlorbaryum und Chlorcalcium violettroth gefällt; Schwefelsäure gibt eine gelbrothe Lösung, aus welcher Wasser fast vollständig die Substanz in dunkelrothen Flocken wieder fällt; gegen Essigsäure verhält sie sich ähnlich.

Es scheint nicht, dass dieser zinnberrothe Körper ganz identisch mit dem rothen Santalin oder der Santalsäure Meier's ist.

Es ist von dieser Verbindung gesagt, sie sei im Weingeist leicht löslich und zwar mit blutrother Farbe. Auch thut weder Meier noch Weyermann und Häffely des schönen metallischen Reflexes Erwähnung, der ihr und noch mehr ihren eingetrockneten Lösungen eigen ist. Allein sie steht doch wahrscheinlich in einer sehr einfachen Beziehung zu dem Santalin, wie sich aus den Analysen berechnen lässt.

Die von mir gewonnene Substanz enthält kein durch Trocknen bei 100—110° austreibbares Wasser.

Ihre Analysen gaben in 100 Theilen:

	I	II
C	68,81	68,64
H	4,95	5,10

Nach Weyermann und Häffely enthält das Santalin:

C	65,8	65,9
H	5,2	5,2

Sie berechnen daraus die Formel  $C_{15}H_{14}O_5$ ; diese Formel verlangt

C 65,7 und H 5,1.

Die von mir gefundenen Zahlen lassen sich mit einer Formel von diesem Kohlenstoffgehalt nicht vereinigen. Indessen bleibt eine jede andere so lange empirisch und willkürlich, als nicht charakteristische Zersetzungen für den Körper aufgefunden sind. Es sei darum nur mit allem Vorbehalt bemerkt, dass unter der Annahme der Formel  $C_{14}H_{12}O_4$  sich folgender Zusammenhang ergäbe:

Berechnet	Gefunden	
$C_{14}H_{12}O_4$	Weyermann & Häffely	
$C_{14}H_{12}O_4 \cdot H_2O$		
C 66,4	C 65,8	65,9
H 5,1	H 5,2	5,2

Berechnet	Gefunden	
$C_{14}H_{12}O_4$	Weidel	
C 68,6	C 68,81	68,64
H 4,9	H 4,95	5,10
$C_{14}H_{11}BaO_4$	Weyermann & Häffely*)	
C 53,9	C 53,7	53,2
H 3,5	H 3,5	4,6
Ba 21,9	Ba 20,5	20,5
$C_{14}H_{11}PbO_4 + PbHO$	Weyermann & Häffely	
C 35,98	C 37,0	35,3
H 2,57	H 2,8	2,8
Pb 44,3	Pb 41,5	41,7

Die Formel  $C_{14}H_{12}O_4$  unterscheidet sich von der des Alizarins  $C_{14}H_8O_4$  nur durch einen höheren Wasserstoffgehalt, und in der That ist man in den Reactionen des Santalins etwas, das an das Alizarin erinnert.

Eine spätere Untersuchung müsste hier wieder anknüpfen, und es würde sich wohl auch eine Methode finden lassen, diesen Körper in grösseren Mengen darzustellen. Es scheint, daß er in dem rothen Harze, welches bei dem von mir eingeschlagenen Verfahren die Hauptmenge der Ausbeute ausmacht, noch in bedeutender Menge enthalten ist.

Dasselbe ist spröde, zerreiblich, zeigt grünen metallischen Glanz und ähnelt dem Aussehen nach der käuflichen Rosolsäure.

Es löst sich in Schwefelsäure, und die durch Wasser entstehende Fällung gleicht äusserlich sehr derjenigen, die man erhält, wenn man die von mir analysirte reine Substanz ebenso behandelt.

Aus früheren Untersuchungen von Bolley\*\*) liegen mehrere Analysen solchen gereinigten Harzes vor, die ähnliche Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff ausweisen, wie meine und Weyermann und Häffely's Analysen der krystallisirten Substanzen\*\*\*).

Das Alizarin liefert bekanntlich mit Zinkstaub reducirt Anthracen; zerriebenes Sandelharz mit Zinkstaub in einer Retorte erhitzt, gab eine kleine Menge eines öligen Destillates, worin sich indessen Anthracen nicht auffinden liess. Der grösste Theil der Zersetzungsproducte bestand aus uncondensirbaren weissen Dämpfen.

\*) Diese Barytverbindung ist von W. und H. durch Fällung einer ammoniakalischen Santalinlösung mit Chlorbaryum erhalten. Die Bleiverbindung ist der in einer alkoholischen Santalinlösung mit Bleizucker entstehende Niederschlag.

\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII. 162.

\*\*\*) Weingeistiges Extract

	der hellen Sorte		der dunklen		mit Aetzkali ber. Extract	
C	67,16	65,28	66,18	64,26	64,65	
H	6,02	5,55	5,48	5,27	4,28	

Die dunkelrothe Lösung des Sandelharzes in verdünnten Alkalien entfärbt sich bis zum strohgelben, wenn man sie bei Luftabschluss mit Natriumamalgam kocht, allein die Reindarstellung des gebildeten luftempfindlichen Reductionsproductes, welches sich wieder mit der grössten Leichtigkeit verharzt, bot unüberwindliche Schwierigkeiten.

Behandelt man das rothe Harz mit schmelzendem Aetzkali, in der Weise wie Hlasiwetz bei seiner Untersuchung über die Harze verfuhr, so bilden sich als Hauptproducte der Reaction Resorcin und Brenzcatechin, die in bekannter Weise von einander getrennt wurden.

Beide wurden ausser durch ihre Reactionen auch noch durch die Analyse verificirt.

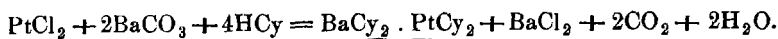
Offenbar ist das Brenzcatechin hier ein secundäres, aus der Protocatecusäure entstehendes Product, und verdankt seine Entstehung einem Gehalte des Harzes an Santal. Dass das Santal selbst zu der Santalsäure oder dem Santalin in einer genetischen Beziehung steht, wird durch die Leichtigkeit, mit der es sich in alkalischer Lösung zu einem rothen Körper oxydirt, sehr wahrscheinlich.

### 196. P. Weselsky: Ueber einige Doppelcyanverbindungen.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.)

In dem 20. Bande der Sitzungsberichte der kais. Akademie zu Wien S. 283, habe ich eine Methode zur Darstellung von Baryumplatincyanür veröffentlicht, welche darin besteht, dass man in ein Gemisch von 2 Aequivalenten kohlen-sauren Barytes und 1 Aequivalent Platinchlorür, das im Wasser vertheilt ist, Cyanwasserstoffsäure einleitet.

Unter Entweichen von Kohlensäure wird das Gemenge klar, und nach dem Filtriren und gelinden Eindampfen erhält man prächtige Krystalle der Doppelverbindung.



Die Mutterlauge enthält wesentlich nur Chlorbaryum \*).

Dieses Verfahren lässt sich auch auf die Gemenge der Chloride, Nitrate, Carbonate, Cyanide, Acetate und Sulfate anderer Metalle mit kohlen-saurem Baryt anwenden.

\*) Zur Darstellung des Baryumplatincyanürs kann auch Platinchlorid statt Platinchlorür genommen werden, hiedurch wird die lästige Bereitung des letzteren vermieden.

Die Reaction erfolgt mit der grössten Leichtigkeit nach folgender Gleichung:  

$$\text{PtCl}_4 + 3\text{BaCO}_3 + 4\text{HCy} = \text{BaCy}_2 \cdot \text{PtCy}_2 + 2\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + \text{O}.$$