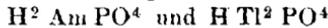


H	=	1	=	0.11	=	H <sup>2</sup> O	0,95 pCt.
9 Am	=	162	=	17,03			
2 Tl	=	408	=	42,90			
4 P	=	124	=	13,04			
16 O	=	256	=	26,92			
		951		100.			

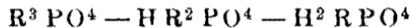
Es hätten also nur 0,75 pCt. Tl und 0,2. pCt. P mehr, als seine Annahme fordert, gefunden werden müssen.

Wie dem nun auch sein mag, so steht doch so viel fest, dass



isomorph sind.

Es ist, wie mir scheint, hier zum ersten Mal der Beweis geführt, dass in den Phosphaten



der Wasserstoff ein (sogenannter) isomorpher Bestandtheil ist. Die drei bekannten Salze des Na erlaubten bisher diese Folgerung nicht, da sie in Folge ungleicher Wassermengen nicht isomorph sind.

Bei einer anderen Gelegenheit hoffe ich beweisen zu können, dass diese isomorphe Vertretung, auch von H<sup>2</sup> durch  $\overset{\text{R}}{\text{R}}$ , bei künstlichen Verbindungen sich öfter wiederholt.

Unter den Mineralien giebt es andererseits recht ausgezeichnete Beispiele hiervon: Be<sup>2</sup> Si O<sup>4</sup> (Phenakit) und Zn<sup>2</sup> Si O<sup>4</sup> (Willemit) sind isomorph H<sup>2</sup> Cu Si O<sup>4</sup> (Diopas). Oder H<sup>2</sup> Be<sup>2</sup> Al Si<sup>2</sup> O<sup>10</sup> (Euklas) und H<sup>2</sup> Ca<sup>2</sup> B<sup>2</sup> Si<sup>2</sup> O<sup>10</sup> (Datolith) sind isomorph (Y, Be, Fe, La)<sup>3</sup> Si O<sup>5</sup> (Gadolinit).\*)

Wir dürfen jetzt erwarten, dass die Phosphorsäure selbst isomorph ist den wasserfreien Salzen H<sup>2</sup> R PO<sup>4</sup>, H R<sup>2</sup> PO<sup>4</sup> und R<sup>3</sup> PO<sup>4</sup>.

### 83. L. de Koninck und P. C. Marquart: Ueber das Bryonicein.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Knollen der Bryonia dioica sind, in Bezug auf die in ihnen enthaltenen Bestandtheile, zuerst von Brandes und Firnhaber, dann von Schwerdtfeger und zuletzt von Walz untersucht worden.

Wir haben in denselben einen Körper entdeckt, für welchen wir den Namen Bryonicein vorschlagen, in der Hoffnung, später, gestützt auf unsere weiteren Untersuchungen, einen rationellen Namen dafür angeben zu können.

Walz und die Uebrigen scheinen diesen Körper bei ihren Untersuchungen übersehen zu haben,

\*) Vgl. Zeitschr. d. geol. Ges. XX. 536, XXI. 807.

Das Bryonicin ist in der Fabrik des Dr. L. C. Marquart in Bonn bei der Darstellung des Bryonin als Nebenprodukt erhalten worden; dasselbe ist schwach gelblich gefärbt und krystallisirt beim Erkalten einer Lösung in verdünntem Alkohol, in etwas plattgedrückten und durcheinander gewachsenen Nadeln. Es zeigt weder saure noch alkalische Reaction, und ist in kaltem Wasser, Kalilauge, Ammoniak und verdünnten Mineralsäuren unlöslich; Wasser und concentrirte Salzsäure lösen beim Kochen eine geringe Quantität, welche sich beim Erkalten wieder ausscheidet; Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und concentrirte Schwefelsäure lösen das Bryonicin mit der grössten Leichtigkeit.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure besitzt eine blutrothe Farbe. Wasser schlägt das Bryonicin aus seinen Lösungen in Alkohol, Eisessig und Schwefelsäure nieder. Die alkoholische Lösung wird weder durch neutrales oder basisch essigsäures Blei, noch durch Tannin gefällt.

Das Bryonicin schmilzt bei  $56^{\circ}$  C. und destillirt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung.

Sein Verhalten gegen die genannten Säuren und Alkalien zeigt, dass es nicht zur Reihe der Glycoside gehört.

Das aus der Fabrik erhaltene Rohprodukt war stark gefärbt, wir haben dasselbe durch Krystallisation aus Alkohol und Entfärben mit Thierkohle gereinigt zur Analyse verwandt. Die Resultate zweier Verbrennungen und zweier Stickstoffbestimmungen führten uns zu der Formel  $C_{19}H_{16}N_2O_4$ , welche uns aber für einen Körper von so einfachen Eigenschaften und so grosser Beständigkeit wie unser Bryonicin, zu complicirt erschien, und wir mussten daher annehmen, dass die zur Analyse verwandte Substanz noch nicht vollständig rein sei, weshalb wir unsere Zuflucht zu einer anderen Methode der Reinigung nahmen.

Das Bryonicin wurde kalt in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Eine neue Verbrennung führte mit den Resultaten der ersteren Stickstoffbestimmungen zu der Formel  $C_{10}H_7NO_2$ .

Die Gegenwart von  $8\frac{1}{2}\%$  Stickstoff in der zur Untersuchung vorliegenden Substanz führte uns zu dem Gedanken, wir hätten es mit einem Alkaloid zu thun, aber alle Versuche, ein Salz desselben darzustellen, blieben ohne Erfolg.

Das Bryonicin ist, wie gesagt, so gut wie unlöslich in Mineralsäuren, selbst in concentrirter Salzsäure. Weil wir fürchteten, das Wasser könne hierbei die Reaction beeinflussen, sättigten wir eine Lösung in absolutem Alkohol mit trockenem Salzsäuregas. Beim Zusatz einer alkoholischen Platinchloridlösung schied sich kein Platindoppelsalz aus und selbst nicht beim Versetzen mit Aether. Beim

freiwilligen Verdunsten wurde die Muttersubstanz wiedererhalten, und zwar vollständig frei von Salzsäure.

Da wir keine Verbindungen des Bryonicin erhalten konnten, mussten wir uns zu den Substitutionsprodukten wenden, um auf diese Weise die Molecularformel zu bestimmen.

Wir haben das Brom auf zwei verschiedene Weisen auf das Bryonicin einwirken lassen, nämlich in flüssigem Zustande und in Dampf- form, und zwar Letzteres, indem wir einen mit Brom gesättigten Luft- strom über die Substanz leiteten. In beiden Fällen wurde dasselbe Bromprodukt erhalten; flüssiges Brom löst das Bryonicin auf, wobei beim freiwilligen Verdunsten des überschüssigen Broms eine Substanz erhalten wird, welche durch Addition von einem Molecul Brom ent- standen zu sein scheint. Schon bei gewöhnlicher Temperatur und besonders bei 100° C. giebt dieselbe Bromwasserstoff ab. Das End- produkt, durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, gleicht im Aus- sehen vollständig der ursprünglichen Substanz, und hat, wie die Ana- lyse zeigt, einen Wasserstoff durch Brom ersetzt, also die Formel  $C_{10}H_6BrNO_2$ , wodurch die für das Bryonicin zuletzt aufgestellte Formel vollständig bestätigt wird.

Der Schmelzpunkt des Monobrombryonicin wurde bei 120° C. gefunden.

Rauchende Salpetersäure löst das Bryonicin; bei gelindem Er- wärmen und nachherigem Ausfällen mit Wasser wurde eine gelbliche in Alkohol lösliche Substanz erhalten, welche ein Gemenge von meh- reren Nitroprodukten zu sein scheint.

Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid wurde eine ölige Flüssig- keit erhalten, welche noch bei  $-10^{\circ}$  C. flüssig bleibt und zwischen 260 und 290° C. destillirt.

Rauchende Schwefelsäure scheint eine Sulfosäure zu erzeugen.

Die geringe Quantität Rohprodukt, welche wir zur Verfügung hatten, erlaubte uns ein näheres Studium der zuletzt erwähnten Ver- bindungen nicht.

Wir haben versucht aus einer grösseren Quantität Bryoniaknollen neues Rohmaterial darzustellen, was aber wahrscheinlich deshalb zu einem ungünstigen Resultate führte, weil dieselben zu einer anderen Jahreszeit, wie die zuerst verarbeiteten, ausgegraben waren. Im näch- sten Herbst wollen wir den Versuch wiederholen, und behalten uns vor, dann die Art und Weise der Darstellung anzugeben, indem uns dieselbe, da wir die erste Bereitung nicht selbst ausgeführt hatten, nicht genügend bekannt ist. Bei dieser Gelegenheit beabsichtigen wir auch die übrigen in der Bryoniawurzel enthaltenen Körper näher zu studiren, da dieselben so wenig genau untersucht sind, dass nicht ein- mal ihre Molekularformel genügend sicher festgestellt ist.