

Ich bedauere lebhaft, heute nicht im Stande zu sein, eine vollständige Analyse vom Propargylalkohol selbst anzugeben. Verschiedene Verbrennungen des Körpers sind inzwischen sowohl von meinem Assistenten Hrn. Dr. L. Bisschopinck als auch von mir selbst gemacht worden; jedoch trotz aller angewandten Vorsicht und Sorgfalt, eine vollständige Verbrennung auszuführen, ist dies bis jetzt noch nicht gelungen; die Kohlenstoffbestimmung ist immer ungenügend geblieben, während die Zahlen für den Wasserstoff genügen, wie aus Folgendem ersichtlich.

C, H, O	Berechnet.	Gefunden.
H	= 7,14 pCt.	7,35. 7,38. 7,12. 7,60 pCt.
C	= 66,28 pCt.	

Angebracht ist es vielleicht, zu bemerken, dass im Aliylalkohol 62,07 pCt. Kohlenstoff und 10,34 pCt. Wasserstoff enthalten sind.

Ich werde mich entschliessen müssen, die Kohle getrennt zu bestimmen.

Wie dem auch sein mag, die Eigenschaften, die ich beim Propargylalkohol gefunden habe, und die im Laufe dieser Mittheilung angeführten Zahlen — Dampfdichte, Analysen der Kupfer- und Silberverbindung u. s. w. — werden, wie ich hoffe, für jetzt genügen, die Existenz dieses Körpers in dieser vorläufigen Veröffentlichung festzustellen.

Loewen, den 23. Juni 1872.

151. J. Schreder: Ueber das Sappanin.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Das im Handel vorkommende Extract des Sappanholzes (von *Cassalpinia Sappan*), aus welchem ich mir nach den Angaben von Stenhouse Styphninsäure für eine frühere Untersuchung*) darstellte, giebt, wenn man es nach der von Hlasiwetz bei den Harzen eingeschlagenen Methode mit Natronhydrat schmilzt, reichlich Resorcin und eine gewisse Menge Brenzcatechin. Daneben aber erhält man noch eine andere bisher nicht bekannte Verbindung, die ich vorläufig Sappanin nennen will, und über die ich die folgenden Angaben machen kann.

Die Zersetzung des gepulverten Extractes habe ich nach vorläufigen Proben in grösserem Massstabe ausgeführt, indem ich in einer eisernen Pfanne Partien von je 2 Pfund mit dem 3fachen Ge-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 158, S. 244.

wichte Aetznatron (dem Präparate der Sodafabriken) und etwas Wasser so lange erhitze, bis das starke Schäumen, in welches die Mischung anfangs geräth, nachgelassen hatte, und eine herausgenommene, in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure angesäuerte Probe eine dunkel weingelbe Farbe zeigte. (War die Zersetzung des Extractes unvollständig, so ist die Farbe dieser Lösung rothbraun). Hierauf wurde Alles in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, filtrirt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein bräunlicher Syrup, der nach mehrtägigem Stehen sich in der Regel in einen Krystallbrei verwandelt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind das Sappanin; in den Mutterlaugen, die man am Besten mittelst der Bunsen'schen Pumpe absaugt, befindet sich das Resorcin und Brenzcatechin, die in bekannter Weise von einander getrennt werden können.

Von dem Sappanin bleiben, wenn man mindestens 8 Tage stehen liess, nur ganz unbedeutende Mengen in den Mutterlaugen. Das Rohprodukt wird nun zunächst mit kaltem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, gewaschen, und dann aus siedendem mehrmals umkrystallisirt. Die Krystallisationsfähigkeit der Verbindung ist so gross, dass bei dieser Reinigung immer nur sehr wenig in den Lagen bleibt. Die Krystalle erfüllen als flimmernde Blättchen von ziemlicher Grösse die ganze Flüssigkeit, sind aber auch nach öfterem Umkrystallisiren meist noch etwas röthlich gefärbt. Thierkohle nimmt das Färbende nicht weg, wohl aber kann die Lösung durch Erhitzen mit etwas Zink und Schwefelsäure völlig entfärbt werden, und die Krystalle erscheinen dann blendend weiss. Es ist indessen der Substanz eigenthümlich, dass sie sich auch in gut verschlossenen Gefässen allmählig wieder etwas färbt. Diese Färbung hat jedoch auf die Zusammensetzung keinen erheblichen Einfluss. Das Sappanin hat keinen sehr ausgesprochenen chemischen Charakter. Es ist neutral und giebt wenig charakteristische Verbindungen. Es löst sich mit Leichtigkeit in Aether, Alkohol und siedendem Wasser. Es ist unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Seine Erkennung erleichtern zwei charakteristische Farbenreactionen: Eisenchloridlösung färbt die wässrige Lösung dunkel kirschroth und unterchlorigsaure Alkalien dunkel grasgrün. Die letztere Färbung geht aber sehr schnell ins Bräunliche über. Beide Färbungen sind ausserordentlich intensiv und weisen noch die kleinsten Spuren nach. Auch Bromwasser ist ein empfindliches Reagens auf eine Sappaninlösung. Die Flüssigkeit wird sofort braunroth, und nach einem weiteren Bromzusatz scheiden sich braunschwarze, harzig zusammenbackende Flocken aus. Bleizuckerlösung fällt eine Sappaninlösung gelblich weiss. Der Niederschlag färbt und sersetzt sich, von der Flüssigkeit getrennt, beim Trocknen. Eine ammoniakalische Silberlösung und eine Fehling-

sche Kupferlösung werden beim Erwärmen reducirt. Das Sappanin hat einen unbedeutenden, schwach adstringirenden Geschmack. Auf Platin erhitzt wird es zuerst in Folge des Verlustes an Krystallwasser matt, schmilzt dann, und verbrennt mit leuchtender Flamme ohne kohligen Rückstand.

Das lufttrockene Sappanin verliert bei 100° C. 14,17 pCt. Wasser. Die Analyse der getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

	L	II	III.	$C_{12}H_{10}O_4$
C	65,75	65,71	65,63	66,00
H	4,56	4,51	4,48	4,30

Die empirische Formel des Sappanins ist demnach



	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	= 14,17	14,2

Es ist schon erwähnt, dass das Sappanin keine brauchbaren salzartigen Verbindungen giebt, aus denen sich das Molekulargewicht ableiten liesse. Es war auch nicht möglich charakteristische Zersetzungsprodukte aus demselben zu erhalten. Es lässt sich zum grössten Theil unverändert destilliren. Man erhält ein glasartig erstarrendes, lichtbernsteingelbes Destillat, welches sich in heissem Wasser löst, und beim Erkalten der Lösung wieder die Krystallblättchen der früheren Substanz giebt. Salpetersäure liefert nach einer stürmischen Reaction gelbe Krystalle, die ich leicht als Styphninsäure erkennen konnte. Von schmelzendem Kali wird das Sappanin nicht zersetzt. Auch nasquirender Wasserstoff lässt es gänzlich unverändert. Nur das Acetylchlorid erwies sich auch hier als ein vortreffliches Reagens, um die Anzahl der Hydroxyl-Gruppen zu bestimmen. Die Reaction ist ziemlich heftig und vollendet sich unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke. Man erhält zuletzt eine schwach gefärbte, vollkommen klare Lösung und nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids einen grünlich fluorescirenden Syrup, der nach einigen Stunden Krystalle anzusetzen begann. Sehr beschleunigt wurde die Krystallisation durch Zugabe von etwas Alkohol, so dass das Ganze in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Die abgepresste Krystallmasse liess sich nun leicht aus siedendem Alkohol umkrystallisiren. Das Acetyl-Sappanin bildet farblose, kleine, glasglänzende Prismen, die in Wasser kaum löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt die Eisenreaction und jene mit unterchlorigsaurem Kali nicht mehr. Die 4 möglichen Verbindungen enthalten folgende Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente:

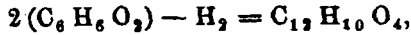
$C_{11}H_8(C_2H_2O)_4$	$C_{11}H_8(C_2H_2O)_4$	$C_{11}H_8(C_2H_2O)_4$	$C_{11}H_8(C_2H_2O)_4$
C 64,62	63,57	62,70	62,17
H 4,62	4,63	4,65	4,66

Dazu wurde bei der Analyse gefunden:

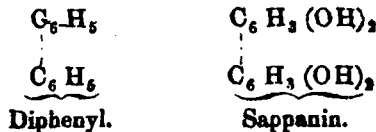
C	62,31	62,30
H	4,72	4,76

Damit scheint also bewiesen, dass die oben gegebene Formel $C_{11}H_{10}O_4$ für das Sappanin richtig sei, und dass man sie nun schon etwas genauer als $C_{11}H_8(OH)_4$ schreiben kann.

Der Entstehung von Styphninsäure aus dem Sappanin zu Folge scheint dasselbe ferner ein Abkömmling des Resorcins zu sein



und es ist möglich, dass es sich zu demselben so verhält, wie das Diphenyl zum Benzol:



Es soll nun in diesem Sinne versucht werden, ob sich die Verbindung aus dem Monobromresorcin durch Behandlung mit Natrium künstlich darstellen lässt.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

152. L. Pfaundler: Bemerkungen zu Landolt's Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dampfvolum nebst Vorschlägen zu einer Modification des Apparates von Grabowski zur Bestimmung der Dampfdichte.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Hr. Landolt hat in der vorigen Nummer dieser Berichte eine sehr einfache Methode der Prüfung des Molekulargewichts vorgeschlagen, welche die Messung der Temperatur des erhitzten Dampfes, sowie die Anbringung von Correctionen wegen Druckdifferenzen u. s. w., überhaupt jede weitere Rechnung dadurch überflüssig macht, dass das Volum des zu untersuchenden Dampfes mit dem Volum eines bekannten Dampfes, z. B. des Chloroforms, verglichen wird. Die Röhre, welche das abgewogene Chloroform oder überhaupt die gewählte Normalsubstanz enthält, wird ein für allemal aufbewahrt, und zur Erzielung