

243. J. Piccard: Ueber einige Bestandtheile der Pappelknospen.

(Eingegangen am 7. Juli; vorgelegt in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Gewinnung des Chrysin's aus Pappelknospen, kamen ausser diesem Körper noch drei andere zum Vorschein, welche Erwähnung verdiene

I. Das ätherische Pappelöl, welches den Knospen den feinen, balsamischen Geruch verleiht, lässt sich durch einfache Destillation mit Wasserdampf gewinnen. Aus einem Kilo frischer Knospen erhält man mit Leichtigkeit 5—6 CC. Oel. Bei der Rectification geht die Hauptmasse constant bei 260 — 261° C. über (Quecksilberfaden nicht ganz in Dampf). Das specifische Gewicht wurde bei gewöhnlicher Temperatur 0.9002 gefunden.

Die Analyse einer frisch rectificirten und einer mehrere Wochen alten Portion ergab:

	Frisches Oel gefunden.	Nach C_5H_8 berechnet.	Altes Oel gefunden.
C	87.57	88.24	85.39
H	12.21	11.76	11.13
O	—	—	3.48
	<hr/> 99.78	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

Gegen Oxydationsmittel verhält sich das Pappelöl wie Terpeninöl; da letzteres bei 161° C. siedet und ein specifisches Gewicht von 0.86 besitzt, so hat man es hier offenbar mit einem höheren, polymeren Terpeninöl von der Formel $n(C_5H_8)$ zu thun. Die Dampfdichte ist nicht bestimmt worden.

Dieses aromatische Oel, welches, soviel ich erfahren konnte, noch nicht rein dargestellt und untersucht worden ist, verdient deshalb einiges Interesse, weil es wegen seines angenehmen Geruches seit längerer Zeit die Aufmerksamkeit der Kräutersammler auf die Pappelknospen (*oculi populi* der Apotheker) gezogen hat. Sie werden nämlich zur Bereitung verschiedener Streichbalsame und Haarmixturen benutzt.

II. Beim Stehenlassen der wässrig-essigsuren Lösung, welche sich nach der Ausfällung des Bleies mit Schwefelwasserstoff und nach der Destillation des Weingeistes über dem Harz ansammelt, scheidet sich nach einigen Tagen ein weisser, schillernder, krystallinischer Körper aus, welcher sich durch alle seine Eigenschaften als ein Gemenge von Populin und Salicin erweist. Dieses mit noch anderen Körpern verunreinigte Populin ist wahrscheinlich die Substanz, welche Hallwachs im trockenen Zustande analysirte (Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 101, 372). Nach zweimaligem Krystallisiren aus Wasser und Alkohol fand ich in zwei Verbrennungen:

	Gefunden		Populin erfordert
	1.	2.	$C_{20}H_{22}O + 2aq.$
C	58.59	57.86	61.54
H	5.68	5.85	5.64
O	—	—	24.37
H ₂ O	5.47	4.88	8.45
			<hr/> 100.00

	Salicin:	Hallwachs'sche Sub-
	$C_{13}H_{18}O_7.$	stanz, trocken.
C	54.54	62.50
H	6.28	5.87
O	39.48	31.63
H ₂ O	0.00	—
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

III Bei der Reinigung einer Portion rohen Chrysin waren mir Abweichungen namentlich in Bezug auf Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse aufgefallen. Nach einigem Suchen, gelang es mir, die Ursache davon in der Gegenwart eines neuen Körpers zu entdecken und denselben zwar nur in kleiner Menge aber in reinem Zustande zu isoliren.

Durch sein ganzes Verhalten verräth er eine grosse Analogie mit dem Chrysin, unterscheidet sich aber von demselben bestimmt durch folgende Charaktere:

1) Anstatt bei 275°, schmilzt er bei 130° C. also 145° niedriger. Um dieses anzudeuten, werde ich ihn im Folgenden Tectochrysin (*τεκτοος* schmelzbar) nennen.

2) Er ist in Alkohol viel weniger löslich als Chrysin.

3) Er krystallisirt aus einer solchen Lösung in sehr langen Nadeln und nicht in Tafeln, wie das Chrysin.

4) Er löst sich mit grosser Leichtigkeit in Benzin auf, was seine Trennung von Chrysin gestattet.

5) Aus einer solchen Benzinlösung krystallisirt er bei der Verdunstung in grossen, ausgebildeten, schwefelgelben Krystallen des klinorhombischen Systems. Es wurden an fünf verschiedenen Krystallen drei Combinationen, die erste von mir, die andern von Hrn. Stud. phil. Riggerbach gemessen und berechnet, nämlich:

$$\text{Fig. I: } OP, (\infty P \infty), \infty P, \frac{P'}{2}$$

$$\text{Fig. II: } OP, (\infty P \infty), (\infty P_2)$$

$$\text{Fig. III: } oP, (\infty P \infty), (\infty P_2) \frac{P'}{2}$$

Die Basisflächen sind eben, aber punctirt, die Längsflächen wachs-glänzend, die hintere Hemipyramide rau und wenig glänzend; die

Flächen des normalen Prismas sind stark glänzend, aber vertical gestreift, diejenigen des Prismas (∞P_2) sind etwas abgerundet. Die zwei letztern Thatsachen, vereint mit dem Umstande, dass beide Prismen nicht gleichzeitig an einem und demselben Krystalle gemessen werden konnten, bringen einige Unsicherheiten in die Bestimmung des Axenverhältnisses.

Fig. I.

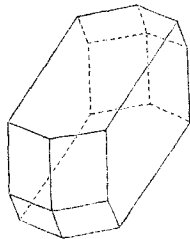


Fig. II.

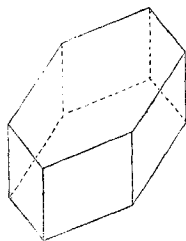
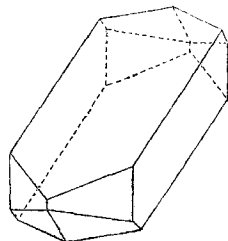


Fig. III.



		Gefundene Kantenwinkel:	
$(\infty P \infty)$ zu $\frac{P'}{2}$	118° 18'	(∞P_2) zu $(\infty P \infty)$	127° 20'
$\frac{P'}{2}$ zu $\frac{P'}{2}$	123° 24'	$o P$ zu $(\infty P \infty)$	90° —
OP zu $\frac{P'}{2}$	93° 10'	∞P zu ∞P	133° 40'
$\frac{P'}{2}$ zu (∞P_2)	143° 25'	$\frac{P'}{2}$ zu ∞P	143° 30'
(∞P_2) zu (∞P_2)	105° 33'	$o P$ zu ∞P	56° 30'
(∞P_2) zu OP	119° 44'	$(\infty P \infty)$ zu ∞P	113° 10'

Berechnete Neigung der Klino- zur Hauptaxe: 53° 6'

Berechnetes Axenverhältniss Haupt- : Klino- : Orthoaxe

$$\Rightarrow 1.54 : 1 : 1.86.$$

6) Molekulargewicht und Zusammensetzung. Die Analyse des Bromderivates, welche nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt wurde, lässt gar keinen Zweifel darüber, dass das Molekulargewicht des Tectochrysin höher ist, als dasjenige des Chrysin und dass beide Körper gleichviel Sauerstoff, nämlich 4 Atome enthalten.

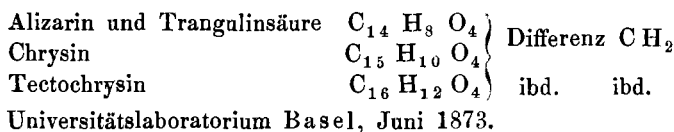
Reines Bibromtectochrysin gab beim Glühen mit Kalk und Fäulen mit Silbernitrat 36.71 pCt. Brom.

Eine andere gewogene Portion Tectochrysin wurde in einem tarirten Kölbchen in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Brom vermischt und in einem trockenen Luftstrom bei 100° eingedampft; die Gewichtszunahme entsprach einem Gehalt von 35.46 pCt. Brom im Rückstand. Diese beiden Zahlen führen ungefähr zu einer Formel mit 17 Atomen Kohlenstoff, indem $C_{17} H_{12} Br_2 O_4$ 36.36 pCt.

Brom erfordert. Die Verbrennung des reinen Tectochrysin führt hingegen ziemlich genau zur Formel $C_{16}H_{12}O_4$, welche für ihr Bromsubstitutionsprodukt $C_{16}H_{10}Br_2O_4$ 37.55 pCt. Brom erfordern würde.

	Tectochrysin gefunden.	Berechnet nach $C_{17}H_{14}O_4$.	Berechnet nach $C_{19}H_{12}O_4$.
C	71.21	72.34	72.65
H	4.90	4.96	4.44
O	23.89	22.70	23.91
	100.00	100.00	100.00

Wenn letztere, wahrscheinlichere Ansicht sich bestätigt, so wäre das Tectochrysin als nächsthöheres Homolog des Chrysin zu betrachten und man hätte folgende einfache Beziehungen in der empirischen Zusammensetzung der vier Körper:



244. C. Böttiger: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Bereits Wichelhaus (Annal. d. Chem. 143, 1) und Climenko (dies. Ber. IV, 465 und V, 477) haben die Einwirkung von PCl_5 auf Brenztraubensäure studirt, weichen aber in ihren Resultaten von einander ab. Während der Erstere bei Behandlung des Reaktionsproduktes mit H_2O nur Brenztraubensäure regenerirt erhielt, beschreibt Letzterer bei Verwendung von Alkohol statt des Wassers den Aether der Dichlorpropionsäure, welche von Wasser erst beim Erhitzen auf 130° Zersetzung erleidet.

Da ich im Besitze grösserer Mengen von Brenztraubensäure war, und es mir wichtig erscheint, gerade mittelst einer so allgemein erfolgreich angewandten Reaction die Constitution der Säure zu entscheiden, entschloss ich mich zu einer Wiederholung des Versuchs, nachdem ich durch eine Vorprüfung das Terrain sondirt hatte. Brenztraubensäure (ganz rein, Siedepunkt 165°) wirkt unter sehr bedeutender Erhitzung heftig auf PCl_5 ein, ich mässigte daher die Reaction durch Abkühlen. Nach beendigter Einwirkung wurde erhitzt, es ging bei ca. $55-60^\circ$ eine wasserhelle stechend riechende Flüssigkeit über, welche beim Versetzen mit Alkohol deutlichen Geruch nach Essigäther gab.