

stitution noch näher, z. B. durch Untersuchung der Acetylverbindung festgestellt werden muss. Bis jetzt fehlte uns dazu das Material; das zur Untersuchung dienende Purpurin lieferte uns nur circa 1 pCt. der Säure.

#### 45. E. Schunck und H. Römer: Ueber den Nachweis geringer Mengen von Alizarin im Purpurin.

(Eingegangen am 29. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich kann man auf spectralanalytischem Wege äusserst geringe Mengen Alizarin und Purpurin nachweisen. Es wird der Reaction auch kein merklicher Abbruch gethan, wenn diese Körper stark verunreinigt sind; besonders ist dies beim Purpurin der Fall. Kommen beide Körper zusammen vor, so ist es leicht sehr kleine Mengen Purpurin neben viel Alizarin zu entdecken. Anders liegt die Sache, wenn das Umgekehrte der Fall ist, wenn also geringe Mengen Alizarin, z. B. 1 pCt. im Purpurin nachzuweisen sind. Hier lässt die optische Methode in Stich. Die Absorption der alkalischen Purpurinlösungen ist eine viel intensivere als die der entsprechenden Alizarinlösungen. Die der Ersteren geht bei gewisser Concentration bis zu dem Theil des Spectrums, wo die Bänder des Alizarins liegen. Verdünnt man nach und nach, so treten, wenn ein Gemisch von vielleicht 5 pCt. Alizarin und 95 pCt. Purpurin angewendet wurde, die Bänder der Ersteren noch auf, wenn auch undeutlich, bei einem geringen Alizaringehalt jedoch nicht mehr.

Die bekannten Trennungsmethoden des Alizarins vom Purpurin sind alle mehr oder weniger unscharf und geben, besonders wenn man mit kleinen Quantitäten operirt unbefriedigende Resultate. Erst durch darauf folgendes, oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ist es möglich, die eine Substanz frei von der anderen zu erhalten.

Wir müssen hier darauf aufmerksam machen, dass die Angabe von Schützenberger<sup>1)</sup>, nach welcher eine kochende, gesättigte Lösung von Purpurin in Alaun beim Erkalten Nichts abscheidet, eine irrthümliche ist. Die Thonerdeverbindung des Purpurins scheidet sich fast vollständig aus, das Filtrat ist farblos und zeigt nur eben noch die charakteristischen Absorptionsbänder des Purpurins. Alizarin hat dieselbe Eigenschaft, doch ist es in Alaun bei Weitem nicht so löslich als das Purpurin.

Das verschiedene Verhalten, welches Alizarin und Purpurin zeigen, wenn man ihre Lösungen in Alkali der Luft aussetzt, giebt uns ein Mittel an die Hand, die geringsten Mengen Alizarin neben gewissen Mengen Purpurin nachzuweisen.

<sup>1)</sup> Schützenberger, *Matières color.* II, 128.

Wir lösten etwa 1 Gramm eines Gemenges von 99 pCt. Purpurin und 1 pCt. Alizarin in Natronlauge und setzten diese Lösung so lange der Luft aus, bis sie fast farblos geworden und die Bänder des Purpurins auf erneuten Zusatz von Alkali nicht mehr zu sehen waren. Das Purpurin wird hierbei zerstört, das Alizarin wird aus seiner Natronverbindung durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, durch Aether aufgenommen, und kann dann leicht durch sein Spectrum identificirt werden, welches durch die Zersetzungsprodukte des Purpurins nicht im Mindesten beeinflusst wird. Auch mit 5 Milligramm des oben erwähnten Gemenges, im welchen also 0.00005 Gr. Alizarin enthalten sind, gelingt der Nachweis.

#### 46. J. Piccard: Ueber Chrysin, Tectochrysin und höhere Homologe.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Neben einem Hauptfarbstoffe, dem Chrysin, welches zu 2—3 pro mille in den gelben Pappelknospen enthalten ist, habe ich früher einen zweiten ausgezeichnet krystallisirenden Stoff nachgewiesen und denselben wegen seiner leichteren Schmelzbarkeit vorläufig Tectochrysin genannt. Obschon nur in sehr geringer Menge vorkommend, war es möglich mit den wenigen Grammen, die aus ebenso vielen Centnern Knospen gewonnen wurden, die Zusammensetzung des reinen Stoffes und eines Bromderivates, seine Krystallform, sowie seine wichtigsten chemischen Eigenschaften festzustellen. Danach erschien er als nächsthöheres Homolog des Chrysin. (Diese Berichte VI, S. 884, S. 890, S. 1160; VII, S. 888, S. 1485).

Nachdem ich wiederum in den Besitz einer neuen Portion Chrysin gekommen war, lag der Gedanke nahe, aus demselben durch Methylierung Tectochrysin künstlich zu erzeugen. Der Versuch gelang vollkommen, so dass ich heute im Stande bin meine früheren Angaben wesentlich zu ergänzen.

Eine glatte Reaction mit Jodäthyl in methylalkoholischer Kalilösung scheiterte anfangs an der Absicht, durch Anwendung eines Ueberschusses dieser Reagentien, das Chrysin so vollständig als möglich zu methylieren. Das Tectochrysin nämlich, welches in wässriger Suspension der Einwirkung der Alkalien so hartnäckig widersteht, wird, wie es scheint, in alkoholischer Lösung viel rascher angegriffen und in dem Masse wie es gebildet wird, weiter zerlegt. Dasselbe wiederholte sich bei den Aethyl- und Amylderivaten.

Ausserordentlich glatt hingegen und ohne Nebenprodukte verläuft die Reaction schon am Rückflusskühler, wenn man von Kalihydrat etwas weniger als die theoretisch erforderliche Menge anwendet.