

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.

Dieses setzt natürlich voraus, dass man im Stande ist, das unveränderte Chrysin von den genannten Derivaten sicher zu trennen. Ein solches ausgezeichnetes Mittel liefert das Chloroform, in welchem das Chrysin so gut wie absolut ungelöst zurückbleibt, während die anderen genannten Körper darin förmlich zergehen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem die Löslichkeitsverhältnisse umgekehrt sind, werden sie leicht gereinigt.

**Methylchrysin.** Durchsichtige, schwefelgelbe, dicke, ausgebildete Krystalle des klinorhombischen Systems, an welchen früher 12 Flächen gemessen worden waren. Am natürlichen Tectochrysin hatte ich nach verschiedener Ausbildung gewisser Flächen drei Typen unterschieden, am künstlichen Produkt trat in Folge übermässiger Ausdehnung der hinteren Hemipyramide zu einer prismatischen Gestalt noch ein vierter Typus auf, den ich ohne die Uebereinstimmung der Kantenwinkel schwerlich auf die anderen hätte zurückführen können:

	künstl. Methylchrysin:	nat. Tectochrysin:
$\frac{P'}{2} : \frac{P'}{2}$	123° 22'	123° 24'
$\frac{P'}{2} : OP$	93° 15'	93° 10'
Schmelzpunkt	164° C.	163° C.

In Bezug auf die Elementarzusammensetzung des Tectochrysin und seines Bibromsubstitutionsproductes, verweise ich auf die früheren Mittheilungen.

**Aethylchrysin.** Gewöhnlich in langen, seideglänzenden, dünnen Nadeln, seltener unter nicht näher fest gestellten Bedingungen, auch in dicken Krystallen. Schmelzpunkt 146°.

**Amylchrysin.** Auf dieselbe Weise aus Gährungsamylalkohol erhalten, ebenfalls in dünnen Nadeln. Schmelzpunkt 125°.

Berechnet nach	Gefunden.
$C_{11}H_9(C_5H_{11})O_4$	
C 74.07	73.93
H 6.17	6.18
O 19.76	(19.89).

Das Bibromsubstitutionsproduct wurde in schönen Nadeln erhalten durch dreimaliges Eindampfen von Amylchrysin und Brom in Chloroformlösung und Umkrystallisiren nach Zusatz von Alkohol.

$C_{11}H_7Br_2(C_5H_{11})O_4$	Gefunden nach Carius.
Br 33.20	33.21 pCt.

Auf die Bedeutung dieser zwei letzteren Analysen für das Chrysin selbst, werde ich bald zurückkommen.

Benzylchrysin konnte wegen der eigenthümlichen Löslichkeitsverhältnisse nicht rein isolirt werden.

Die drei erstgenannten Derivate sind in Alkohol wenig, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Chloroform ausserordentlich leicht

östlich, wodurch sie sich vom ursprünglichen Chrysin vollkommen unterscheiden.

Anfallend ist die regelmässige Abnahme ihrer Schmelzpunkte: Chrysin 275°, Methylchrysin 163°, Aethylchrysin 145°, Amylchrysin 125°. Bei allen liegt der Erstarrungspunkt ziemlich weit unterhalb des Schmelzpunktes.

Mit ihrer Constitution in naher Beziehung steht offenbar ihr Verhalten gegen wässrige Alkalien. Während Chrysin sich sofort mit hochgelber Farbe darin auflöst und bei fortgesetztem Kochen ohne Schwierigkeit und glatt in Phloroglucin, Essigsäure, Benzoësäure und Methylphenylketon zerfällt, werden seine Alkylderivate als solche gar nicht aufgelöst und sehr langsam angegriffen. Sie zeigen nicht die geringste Spur eines sauren Charakters mehr. Von 0.7 Grm. Tectochrysin blieben nach 24 Stunden ununterbrochenen Kochens mit 5 Grm. KOH in concentrirter Lösung, volle 0.3 Grm. unangegriffen zurück.

Aus diesen Eigenschaften geht unzweideutig hervor, dass wir im Chrysin eine phenol-, im Tectochrysin und seinen höheren Homologen dagegen ester-artige Verbindungen vor uns haben. Der Umstand, dass der Eintritt eines einzigen Methyl, resp. Aethyl, Amyl genügt, um die Löslichkeit des Chrysin in wässrigen Alkalien vollständig aufzuheben, beweist das Letzteres ein einziges Hydroxyl enthält. Es erklärt sich ferner aus der ersterartigen Natur des Tectochrysin, warum bei unvollständiger Verseifung (diese Berichte VII, S. 891), wohl Essigsäure, Benzoësäure (und Methylphenylketon) — indem diese sauren Atomgruppen zuerst austreten müssen — aber kein Phloroglucin nachgewiesen werden konnten. Statt dessen erhielt ich bei der oben citirten unvollständigen Verseifung einen anderen krystalinischen Stoff, welcher wahrscheinlich, als intermediäres Zerzeugungsprodukt einen Monomethylester des Phloroglucins  $C_6H_3(OH)_2O \cdot CH_3$  darstellt, und nicht eine orcinartige Verbindung  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$  wie ich damals vermuthete. Die geringe Ausbeute erlaubte nicht eine Verbrennung vorzunehmen.

Es wäre nicht ohne Interesse das Verhalten anderer Körper, bei gradueller Verseifung vor und nach ihrer Methylierung zu untersuchen, welche wie das Chrysin, Phloroglucin in glatter Weise liefern; (z. B. das Hesperetin von Ed. Hoffmann; diese Berichte IX, S. 687). Vielleicht würde sich unter Umständen dieser indirecte Weg zur Gewinnung von Phloroglucineestern besser eignen als der directe.

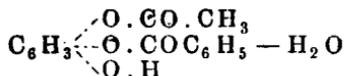
Es sei mir zum Schluss gestattet meine früheren Angaben über das Molekulargewicht und die Constitution des Chrysin zu ergänzen.

Die zwei einzigen Formeln, welche nach den Analysen der Chlor-, Brom-, Jod- und Nitroderivate noch möglich waren, enthalten  $C_{15}$  mit 2 Halogenen oder  $C_{22}$  mit 3 Halogenen. Die procentische Zusammensetzung, das Mengenverhältniss der Verseifungs-

produkte, und die Analyse des Tectochrysin machten von Anfang an die erste Formel wahrscheinlicher. Was das letztere Motiv betrifft, so ist dasselbe nicht gerade sehr stichhaltig; indem der Eintritt eines einzigen Methyls  $C_1$  in eine so hochatomige Verbindung, einen zu geringen Einfluss auf die procentische Zusammensetzung ausüben muss, um für  $C_{15}$  merklich fühlbarer als für  $C_{22}$  zu sein. Ganz anders verhält es sich beim Eintritt des Amyls mit  $C_5$ . Dieses ist auch der Grund warum ich gerade diese Derivate besonders sorgfältig analysirt habe: die Formel  $C_{15+5}$  erforderlich 74.07 pCt. C;  $C_{22+5}$  hingegen bloss 72.64; gefunden 73,93 pCt., ebenso erfordert die erste Voraussetzung 33.20 pCt. Brom; die zweite 35.14; gefunden 33.21 pCt.

Einen noch directeren Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Molekulargrösse liefert eine Metallverbindung. Die Kalium-, Barium- und Calciumsalze sind zum Theil schön krystallisirt, aber wegen ihrer Veränderlichkeit an der Luft sehr zur Reindarstellung nicht geeignet; bei ihrer Analyse hatte ich früher sehr abweichende Resultate erhalten. Man kann jedoch das auf Natrium bezogene Verbindungsgewicht des Chrysin, ohne den Körper selbst zu isoliren, auf folgende einfache Weise bestimmen. Auf der einen Seite wird Chrysin durch Fällung aus einer alkalischen Lösung mit einer Säure in höchst fein vertheiltem Zustande ausgeschieden, gewaschen, getrocknet und gewogen; auf der anderen Seite wird aus Natrium und ausgekochtem Wasser eine reine  $CO_2$  freie Natronlauge bereitet und mit Normal-säure titirt. Von dieser Lauge lässt man aus einer Bürette so viel zufließen, dass nach tüchtigem Schütteln und einigem Erwärmen noch etwas Chrysin ungelöst bleibt. Dieser Rückstand wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, und aus dessen Gewicht auf die Menge des aufgelösten Chrysin geschlossen. Wie zu erwarten bleibt ein kleiner Ueberschuss Natron ohne Wirkung: gefundenes Molekulargewicht des Chrysin = 242; die Formel  $C_{15}H_9O_3 \cdot OH$  erfordert 254; während die Formel  $C_{22}H_{15}O_5 \cdot OH$  376 erfordert hätte. Dadurch ist, wie mir scheint, jeder Zweifel beseitigt.

Was endlich die Constitution des Chrysin betrifft, so ist ausser der Existenz eines einzigen Hydroxyls auf 15 Atome Kohlenstoff, und der Zersetzbarkeit in Phloroglucin, Essigsäure und Benzoësäure (mit etwas Methylphenylketon) zu ungefähr gleichen Molekülen nichts Positives erwiesen. So viel steht fest, dass, wenn man die früher von mir als einfachsten Ausdruck der Thatsachen vorgeschlagene Formel:



beibehalten will, das abzuziehende Wasser jedenfalls nicht auf Kosten des Hydroxyls herausgenommen werden darf. Die Entstehung von

Methylphenylketon beim Kochen mit Kali scheint mir ein Wink zu sein für die Existenz einer inimeren Bindung der beiden Säureradicale Acetyl und Benzoyl.

Basel, Universitätslaboratorium, Januar 1877.

#### 47. J. Piccard: Ein Vorlesungsversuch über die Synthese des Wassers.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Von den zahlreichen Vorlesungsversuchen, welche die Zusammensetzung des Wassers durch Synthese zu demonstrieren bestimmt sind, dürfte folgender, in Bezug auf Glanz und Anschaulichkeit, nicht leicht von einem anderen übertroffen werden.

Aus ihren respectiven Behältern, welche mit weitem und leicht regulirbaren Hähnen versehen sein müssen, treten die beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff, jedes ein kleines Woulff'sches Fläschchen passirend (durch Wasser, wenn man bloss die Stärke des Stromes zu beurtheilen im Stande sein will; durch Schwefelsäure, wenn man zu gleicher Zeit die Gase trocknen will), in den eigentlichen Verbindungsraum. Derselbe besteht aus einer 40 Centm. langen, 8 — 10 Millim. weiten, im ersten Drittel ihrer Länge gabelförmig getheilten Platinröhre *a b c d*. Von da gehen die Gase durch einen Kühlapparat, durch ein Sammelgefäss für das gebildete Wasser, durch eine dritte Woulff'sche Flasche und endlich durch eine Brennerspitze aus Platin oder sehr schwerschmelzbarem Glas aus dem Apparat heraus.

Zunächst lasse man den Wasserstoff allein durchströmen und zünde ihn am Austritt an. Nachdem Jedermann an der Grösse der Flamme und am Sprudeln der Gasblasen in einer der ersten und in der letzten Woulff'schen Flasche sich über die Stärke des Stromes eine Vorstellung gemacht hat, erhitze man mit einer Gaslampe die Gabelungsstelle *b*, lässt Sauerstoff langsam hinzutreten und entfernt schliesslich die Gaslampe.

Von allen Zuschauern können gleichzeitig vier Erscheinungen beobachtet werden: 1. Das tumultuarische Sprudeln, welches sich in den beiden ersten Waschflaschen fortsetzt, nimmt in der dritten ab und hört bei genauer Regulirung des Sauerstoffzuflusses fast gänzlich auf. 2. Ebenso nimmt die Wasserstofflamme ab, und erlischt bald von selbst. 3. Aus dem Kühlrohr tröpfelt ununterbrochen Wasser in das Sammelglas, so dass man es nach wenigen Minuten herumgeben und durch ein anderes ersetzen kann. 4. Die Platinröhre geräth an der Gabelungsstelle in ein intensives Weissglühen, obschon die Gaslampe entfernt ist, wodurch bei Abendvorlesungen der ganze Saal beleuchtet wird.