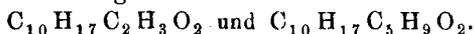


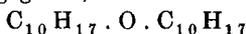
Theile, welche bei 235°—240°, 255°—260° sieden. Diese beiden Produkte sind auf gleiche Weise behandelt worden, und man hat die nämlichen Resultate erhalten, mit dem Unterschied, dass der Theil, welcher bei 235° siedet, essigsaures Kali mit Spuren von Ameisensäure und baldriansaurem Kali liefert, wogegen der Theil, welcher bei 255° siedet, baldriansauren und Spuren von essigsaurem Kali liefert.

Uebrigens gaben die Verbrennungen und Dampfdichtebestimmungen passende Zahlen für folgende Formeln:



Die Flüssigkeit, welche bei 285°—290° siedet, ist eine syrupähnliche, grünliche, schwach ätherisch riechende Masse; mit Wasserdämpfen destillirt ist sie farblos; sie wird selbst nicht von geschmolzenem Aetzkali angegriffen; bei dieser Behandlung nimmt sie eine indigoblaue Farbe an.

Mit gewöhnlicher Salpetersäure behandelt, liefert sie eine gelbe, harzartige Masse nebst etwas Essig- und Ameisensäure. Die Elementaranalyse hat Resultate gegeben, welche mit dem Borneoloxyd



übereinstimmen.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor,

1) dass das Baldrian-Oel ein Gemisch ist von:

α. Terpen $C_{10}H_{16}$,

β. Alkohol $C_{10}H_{18}O$,

γ. Ameisen-, Essig-, Baldrian-Oel, Borneol und Aether
 $C_{10}H_{17}CHO_2$, $C_{10}H_{17}C_2H_3O_2$, $C_{10}H_{17}C_5H_9O_2$,

δ. Einfaches Aether-Borneoloxyd



2) Baldrian-Oel unterwirft sich dem Derivations-Gesetz.

Loewen, 9. März 1878.

109. H. B. Hill: Ueber das Pyroxanthin.

(Eingegangen am 8. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe schon früher eine orangegelbe, schön krystallinische Substanz beschrieben¹⁾, die sich durch die Einwirkung von Kalilauge auf einen das Furfurol im Nachlaufe eines besonderen Holzgeistes begleitenden Körper bildete, deren Eigenschaften genau mit denen des von Scanlan²⁾ entdeckten, von Apjohn und Gregory³⁾ näher untersuchten Pyroxanthins übereinstimmen. Seitdem habe ich diesen Körper in etwas grösserer Menge unter die Hände bekommen und

¹⁾ Diese Berichte X, 937.

²⁾ Gmelin's Handbuch VII, 156.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 21, 143.

einige Verbindungen desselben näher studiren können, die wenigstens genügend sind, um seine Formel festzustellen.

Das Pyroxanthin, aus Alkohol umkrystallisirt, zuletzt unter Zusatz von Thierkohle, bildet feine, glänzende, orangegelbe Nadeln, mit bläulichem Schimmer; aus kochendem Benzol wird es in ziemlich grossen, rothgelben, monoklinen Prismen erhalten, aus Eisessig in platten, sternförmig gruppirten Nadeln, welche durch Verlängerung in der Richtung der Orthodiagonale gebildet sind. Die aus Alkohol umkrystallisirte, bei 100° getrocknete Substanz ergab mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt.

	Gefunden.		Gef. A. u. G. im Mittel.		Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$.
C	75.01	74.91	74.27		75.00
H	5.21	5.31	5.61		5.00.

Da der Körper sehr schwer verbrennlich ist, und zur vollständigen Verbrennung eine hohe Temperatur im Sauerstoffstrome erfordert, so weichen meine Zahlen nicht mehr von Apjohn und Gregory's ab, als eben zu erwarten war. Die von ihnen nach dem älteren Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnete Formel $C_{21}H_{18}O_4$ wurde von Gmelin in $C_{14}H_8O_2$ umgeändert, während die Zusammensetzung der unten beschriebenen Bromsubstitutionsprodukte zur Annahme eines um die Hälfte grösseren Moleculargewichts zwingt. In Betracht der Abstammung und der Art und Weise der Entstehung dieses Körpers ist vielleicht dieses dreimal die Gruppe C_3H_4O enthaltende Molekül nicht ohne Bedeutung.

Zur Bestätigung der von ihnen aufgestellten Formel haben Apjohn und Gregory keine wohl charakterisirte Verbindung erhalten können. Eine solche lässt sich jedoch ohne alle Schwierigkeit durch die Einwirkung von Brom erhalten. Vertheilt man einen Theil Pyroxanthin in etwa die zehnfache Menge Schwefelkohlenstoff, setzt alsdann drei und einen halben Theil Brom, das mit gleichviel Schwefelkohlenstoff verdünnt ist, zu, so löst sich das Pyroxanthin sogleich zu einer klaren, tiefrothen Flüssigkeit auf; nach kurzer Zeit fängt die Entwicklung von Bromwasserstoff, und die Abscheidung eines schönen, krystallinischen Körpers an. Nach vierundzwanzig Stunden wird der Schwefelkohlenstoff abgegossen, die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether gut gewaschen, und aus siedendem Chloroform umkrystallisirt. Zur Analyse wurde die Substanz in Vacuo getrocknet.

	Gefunden.				Berechnet für $C_{15}H_{10}Br_6O_3$
C	25.02	24.87	—	—	25.07
H	1.67	1.49	—	—	1.39
Br	—	—	67.16	67.13	66.85

Das Dibrompyroxanthintetrabromid $C_{15}H_{10}Br_2O_3 \cdot Br_4$ bildet kleine, glänzende, weisse Nadeln, die dem triklinen System angehören. Beim Erhitzen wird es schon unter 100° unter Schwärzung und Brom-

wasserstoffentwicklung zersetzt. Es ist in Aether oder Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich, wenig in kaltem Chloroform oder Benzol, leichter in kochendem, beim Erkalten gut daraus krystallisirend. In kaltem Eisessig oder Alkohol sehr wenig löslich, beim Kochen unter Zersetzung und Gelbfärbung gelöst; von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen verkohlt.

Brom, das mit Schwefelkohlenstoff mässig verdünnt ist, wirkt auf diese Verbindung nicht mehr ein. Wird sie unter einer Glocke längere Zeit Bromdämpfen ausgesetzt, so zerfliesst sie zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die, über Kalk gebracht, allmählig zu einer spröden, fast schwarzen Masse erstarrt. Diese, mit Alkohol behandelt, färbt sich braunroth, und lässt sich als ein Gemenge von wenigstens zwei Verbindungen erkennen, die ich jedoch wegen ihrer unkrystallinischen Beschaffenheit, und ihrer fast gleichen Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln noch nicht in reinem Zustande habe abscheiden können. Der in Alkohol etwas löslichere Theil war hochroth und enthielt 65.22 pCt. Br; in dem gelbbraunen, weniger löslicherem Theile fand ich 70.30 pCt. Br. Der Versuch, Brom bei 100° einwirken zu lassen, gab wesentlich dieselben Produkte.

Wird die Verbindung $C_{15}H_{10}Br_2O_3 \cdot Br_4$ mit wenig wasserhaltigem Phenol übergossen und vorsichtig erwärmt; so löst sie sich bald darin zu einer tiefrothen, in reflectirtem Lichte grün erscheinenden Flüssigkeit auf, die auf Zusatz von Alkohol zu einem Brei von zarten, hochgelben Nadeln erstarrt. Derselbe Körper entsteht auch beim Kochen mit absolutem Alkohol und Zinkstaub, es eignet sich jedoch fein gepulvertes metallisches Antimon viel besser zur Darstellung, da ein erheblicher Gehalt an Zinkoxyd die Bildung des gelben krystallinischen Körpers ganz verhindert.

Die aus Alkohol umkrystallisirte, bei 100° getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden.		Berechnet für $C_{15}H_{10}Br_2O_3$.	
C	45.25	—	—	45.22
H	2.67	—	—	2.51
Br	—	40.40	39.94	40.20

Substanz 1 und 2 wurde mit Phenol, Substanz 3 mit Antimon dargestellt.

Das Dibrompyroxanthin $C_{15}H_{10}Br_2O_3$ bildet schöne, hochgelbe Nadeln, die dem moloklinen System angehören. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, schwer in kaltem; in Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich, in Benzol, Eisessig und Chloroform leicht löslich. Aus einer warmen Lösung in Chloroform scheidet es sich in grossen, kompakten Zwillingsformen aus, die einen schönen Dichroismus zeigen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte mit prächtig reinblauer Farbe aufgelöst, die Lösung wird von Wasser gelb gefällt. Auf Platinblech rasch erhitzt, schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, sein Schmelzpunkt lässt sich jedoch im Schmelzröhrchen nicht bestimmen, da es sich bei langsamem Erhitzen unter Schwärzung zersetzt. In einer Schwefelkohlenstofflösung vereinigt es sich wieder mit Brom unter Bildung von gut ausgebildeten Krystallen des Tetrabromids.

Bei direktem Bromiren des Pyroxanthins habe ich dieses einfache Substitutionsprodukt nicht erhalten können. Es bilden sich je nach den Bedingungen andere leicht zersetzbare Verbindungen, oder das Dibrompyroxanthintetrabromid neben unverändertem Pyroxanthin.

Das Verhalten des Pyroxanthins gegen wässriges Brom habe ich auch untersucht, ohne zu bestimmten Verbindungen zu gelangen. In der Kälte wird eine weisse, flockige Substanz in kürzerer Zeit gebildet, die sich sehr leicht in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers auflöst, und sich bei langsamem Abdampfen derselben amorph ausscheidet. In Wasser ist sie auch etwas löslich, beim Verdunsten der Lösung nur in unkrystallinischen Häuten zu gewinnen. Sie löst sich unter tiefer Braunfärbung in Alkalien und wird von Säuren nicht wieder ausgefällt. In trockenem Zustande über Schwefelsäure in Vacuo, färbt sie sich allmählig chocoladenbraun unter Verlust von Bromwasserstoff. Die Analysen der verschiedenen Darstellungen dieser Substanz stimmen wenig mit einander überein, und zeigen nur, dass sie durch Zufuhr von Brom und Sauerstoff gebildet wird. In der Hoffnung, eine bestimmtere Verbindung zu erhalten, habe ich die Einwirkung bei 100° versucht, indem ich sowohl den in der Kälte sich bildenden weissen Körper als auch das Pyroxanthin in Bromwasser vertheilte und unter stetiger Erneuerung des Broms kochte. Unter diesen Umständen jedoch erfolgt eine vollständige Zersetzung; unter den Zersetzungsprodukten habe ich nur Kohlensäure, Oxalsäure und Bromform auffinden können.

In meiner vorläufigen Mittheilung habe ich angegeben, dass das Pyroxanthin von Reductionsmitteln scheinbar mehr verändert werde, zu meinen Vorversuchen jedoch nicht die günstigsten Bedingungen gewählt.

Wird Pyroxanthin mit Zinkstaub und Eisessig, der mit etwas Alkohol verdünnt ist, gekocht, so geht es bald farblos in Lösung, auf Zusatz von Wasser fällt ein voluminöser, vollkommen weisser Niederschlag, der gut ausgewaschen zu einer zerreiblichen, sehr elektrischen Masse eintrocknet, deren Zusammensetzung gut mit einem Hydropyroxanthin übereinstimmt. Dieser Körper färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft gelblich, diese gelbe Färbung aber kann kaum von rückgebildetem Pyroxanthin herrühren, da Schwefel-

säure keine Spur einer purpurnen Farbe hervorbringt. Eine Rückwandlung dieses Körpers in Pyroxanthin durch verschiedene Oxydationsmittel ist mir noch nicht gelungen. Weitere Versuche müssen über seine Beziehung zum Pyroxanthin entscheiden.

Cambridge, Harvard College, 18. Februar 1878.

110. J. Kachler: Zur Kenntniss des Borneocamphers.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit einer vergleichenden Untersuchung des natürlichen Borneocamphers von Dryobalanopscamphora und dem aus Laurineencampher nach der Methode von Baubigny dargestellten Borneol beschäftigt, möchte ich vorläufig Folgendes mittheilen:

1) Beide Borneole geben mit Phosphorpentachlorid oder starker Salzsäure identische Chloride $C_{10}H_{17}Cl$, welche bei $147-148^{\circ}C$. (uncorr.) schmelzen.

2) Das Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ spaltet sich mit Wasser in Röhren auf 100° erwärmt sehr leicht und vollständig in Salzsäure und ein festes Camphen $C_{10}H_{16}$, welches bei $51-52^{\circ}C$. schmilzt und gegen $160^{\circ}C$. siedet. Dieses Camphen scheint mit dem von Hrn. Spitzer¹⁾ im hiesigen Laboratorium aus Campherchlorid und Natrium erhaltenen Camphen identisch zu sein.

Genauere und ausführliche Angaben behalte ich mir vor.

Wien, am 8. März 1878.

Laboratorium des Prof. Lieben.

111. W. v. Miller: Ein neuer Indicator in der Alkalimetrie.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In neuester Zeit werden unter dem Namen „Tropäoline“ von der Firma Williams Thomas und Dower neue Farbstoffe in den Handel gebracht, die von O. Witt entdeckt sind.

Das im Handel mit 00 bezeichnete Tropäolin ist (nach briefl. Mittheilung v. W.) ausgezeichnet durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Seine wässrige Lösung geht nämlich durch concentrirte Schwefelsäure aus gelb in carmoisinroth über.

Es zeigte sich nun, dass nicht nur concentrirte Schwefelsäure sondern auch verdünnte und ebenso auch die übrigen Mineralsäuren und einige organische Säuren, so besonders die Oxalsäure diese Farbenveränderung hervorbringen.

¹⁾ Diese Berichte X, 1034.