

Hieraus sowie aus der durch Titration ermittelten Menge Alkali, welche ein Molekül der Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu binden vermag, ergibt sich, dass keine Lactonsäure vorliegt.

Das in Wasser äusserst leicht lösliche neutrale Ammonsalz der normalen Trihydroxyglutarsäure krystallisirt in feinen Nadeln. Das saure Kali- sowie das neutrale Natronsalz konnten bisher nicht in krystallisirte Form gebracht werden.

Die Flüssigkeit, welche von dem zuletzt ausgeschiedenen rohen trihydroxyglutarsauren Kalk abfiltrirt worden war, lieferte unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nur mehr amorphe Kalksalze, obwohl sie eine ziemliche Menge von arabonsaurem Kalk enthielt. Die Gegenwart des letzteren konnte ich leicht constatiren durch Umwandlung des Kalksalzes in das neutrale Kalisalz, welches leicht in mikroskopischen, aber scharf ausgebildeten Tafeln krystallisirte. In diesem Salze wurden gefunden 18.82 pCt. Kalium, während sich für arabonsaures Kali 19.11 pCt. berechnen. Die Krystallisation des Kalksalzes musste also durch irgend eine Beimengung verhindert worden sein.

Die Untersuchung der Aposorbinsäure habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Scheibler in Angriff genommen.

München, den 17. October 1888.

## 555. C. Schall und G. Dralle: Studien über das Brasilin.

(Eingegangen am 19. October.)

### I. Weiteres über die Methylierung.

Die Bereitung des Tetramethyläthers in etwas grösserem Maassstabe ist zweckmässig so anzustellen. Es werden 100 g Brasilin in 98procentigem Alkohol warm gelöst, in eine Syphonflasche gefüllt und die berechnete Menge Natriummetall 30.26 g, ebenfalls in absolutem Weingeist, hinzugefügt, worauf sofort eine reichliche Abscheidung von Natriumbrasilin, beziehentlich Brasileïn in blassrothen Massen stattfindet. Es soll nun anstatt der berechneten Menge von 186.84 g Jodmethyl ein kleiner Ueberschuss desselben, 20 g vorhanden sein, nach der Zugabe sofort gehörig durchzuschütteln. Die Mischung wird 40—50 Stunden einer Temperatur von 60—70° C. ausgesetzt und ist die Beendigung der Reaction durch den Farbenumschlag der zuvor kirschroth gefärbten Flüssigkeit in's feurig-lichtbraune angedeutet, sowie durch das völlige Verschwinden von Natriumbrasilin. Nach

dem Erkalten giesst man den Inhalt der Flasche in etwa 5—6 L kalten, destillirten Wassers, worauf sich der rohe Aether in Gestalt von orangerothern Flocken ausscheidet, welche man auf einem Filter sammelt, auswäscht und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Reiner erzielt sich das Endproduct durch Aufnehmen in Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit 1—2 procentiger Natronlauge zur Entfernung geringer Mengen Brasilin, sowie alkalilöslicher Methyl-derivate desselben, schliesslich Nachwaschen mit Wasser, bis letzteres keine alkalische Reaction mehr annimmt. — Bei der nun folgenden Abtreibung des Aethers krystallisirt schon, zuweilen während der Destillation, ein Theil des Tetramethyläthers aus; meist resultirt ein fester, gelbgefärbter Krystallkuchen, welchen man wiederholt aus Alkohol, unter Zuhülfenahme von Thierkohle, umkrystallisirt. Es können so aus 100 g Brasilin 70 g völlig reinen, weissen Tetramethyläthers vom Schmelzpunkt 138—139° C. erhalten werden, also 58.5 pCt. der theoretisch vorauszusehenden Ausbeute. Ein Versuch, den Kochpunkt unter vermindertem Druck zu bestimmen, zeigte, dass das beginnende Sieden jedesmal durch Veränderung — Polymerisirung? — unterbrochen wurde, daher Dichtebestimmung unausführbar. Von anderen physikalischen Constanten bringen wir vorläufig einige krystallographische Daten.

Brasilintetramethyläther,  $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_4$ .

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

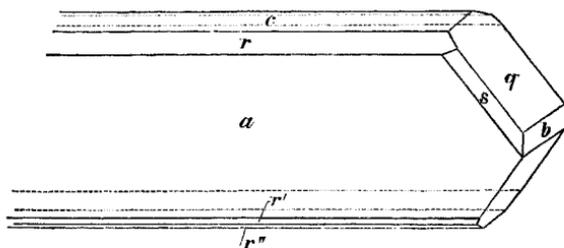
$$a : b : c = 0.84404 : 1 : 1.2961$$

$$\beta = 83^\circ 56'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = 100 (\infty P \infty), \quad b = \infty P \infty (010), \quad c = OP (001) \quad r' = P \infty (\bar{1}01), \\ r = -P \infty (101), \quad q = P \infty (011).$$

Daneben ganz schmal ein Hemidoma  $r'' = \frac{2}{9}P \infty (2\bar{0}9)$ . Der Habitus ist lang prismatisch nach der Orthoaxe b. Entwicklung der Flächen,



wie die Figur zeigt. Derselben entsprach aber nur ein einziger Krystall vollkommen, bei allen übrigen trat s (in der Zone q : a)

= -6P6 (611) oder das Prisma  $p = \infty P6$  (610) mit sehr schw. entw. b auf, wofür 9 ausfiel. Die beiden Flächen s und p waren gerundet und gaben ungenaue Reflexe, daher die Bestimmung etwas unsicher.

Die Krystalle waren stets nur mit dem einen Ende ausgebildet.

	Beobachtet	Berechnet
$c : a = (001) : (100) =$	$*83^{\circ} 56'$	—
$c : r' = (001) : (\bar{1}01) =$	$*61^{\circ} 15'$	—
$c : q = (001) : (011) =$	$*52^{\circ} 11\frac{1}{2}'$	—
$r' : r'' = (\bar{1}01) : (\bar{2}09) =$	$42^{\circ} 11'$	$41^{\circ} 51\frac{1}{3}'$
$c : r'' = (001) : (\bar{2}09) =$	$19^{\circ} 35'$	$19^{\circ} 23\frac{2}{3}'$
$a : r = (100) : (101) =$	$30^{\circ} 25'$	$31^{\circ} 12\frac{2}{3}'$
$r : c = (101) : (001) =$	$53^{\circ} 31'$	$52^{\circ} 43\frac{1}{3}'$
$q : a = (011) : (100) =$	$86^{\circ} 9\frac{1}{2}'$	$86^{\circ} 17\frac{1}{8}'$
$b : c = (010) : (001) =$	$90^{\circ} 5' \text{ (Sch. M.)}$	$90^{\circ} 0'$
$b : r = (010) : (101) =$	$90^{\circ} 22'$	$90^{\circ} 0'$
$\underline{a} : r' = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	$34^{\circ} 45'$	$34^{\circ} 49'$
$q : \underline{a} = (011) : (\bar{1}00) =$	$94^{\circ} 13'$	$93^{\circ} 43'$
$q : r' = (011) : (\bar{1}01) =$	$72^{\circ} 56'$	$72^{\circ} 51'$
$q : b = (011) : (010) =$	$37^{\circ} 41\frac{1}{2}'$	$37^{\circ} 48\frac{1}{2}'$
$s : a = (611) : (100) =$	$10^{\circ} 13\frac{1}{2}'$	$9^{\circ} 54\frac{1}{3}'$
$[s' : \underline{a}^+ = (611) : (\bar{1}00) =$	—	$10^{\circ} 8'$
$p : a = (610) : (100) =$	$8^{\circ} 7\frac{1}{2}'$	$9^{\circ} 24\frac{2}{3}'$

Die bis 2 mm langen,  $\frac{1}{5} - \frac{1}{10}$  dicken und breiten Krystalle waren nicht vollkommen durchsichtig, es gelang daher nicht die Lage der optischen Axenebene zu bestimmen. Die Flächen zeigten sich sehr glänzend.

Sehr interessant sind einige morphotropische Betrachtungen. Es ist der Winkel  $c : \underline{a} = (001) : (\bar{1}00) = 96^{\circ} 4'$  gleich dem Prismenwinkel des Resorcins von  $95^{\circ} 22'$ , beides Winkel von vorwaltenden Flächen gebildet. Ferner findet sich das Makrodoma  $r : r' = (101) : (\bar{1}01) = 61^{\circ} 22'$  des Resorcins als  $c : r' = (100) : (\bar{1}01) = 61^{\circ} 15'$  bei unserer Substanz wieder. Die Neigung von  $o : p = (111) : (110) = 51^{\circ} 15'$  und  $r : p = (101) : (110) = 77^{\circ} 50'$  des ersteren entspricht  $q : c = (011) : (100) = 52^{\circ} 11\frac{1}{2}'$  und  $r' : a = (\bar{1}01) : (100) = 76^{\circ} 56'$  bei letzterer. Es darf daher nicht befremden, dass das Axenverhältniss des Resorcins [nach Groth<sup>1)</sup>] =  $a : b : c = 0.9105 : 1 : 0.5404$ , nach Calderon<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Rammelsberg: Handbuch der krystallogr. physikal. Chemie 1882, Bd. II, 417.

<sup>2)</sup> Groth: Physik. Krystallographie 1885, 464.

= a : b : c = 0.9123 : 1 : 0.5876] bezogen auf das des Tetramethyläthers des Brasilins sich sehr einfach, wenn auch angenähert, durch  $a : b : \frac{1}{2} c$  ausdrücken lässt, oder umgekehrt das der gemessenen Verbindung bezogen auf das des Resorcins durch  $a : b : 2 c$ . Die chemischerseits gemachte Annahme von Resorcinkernen im Brasilin wird also durch eine offenbare krystallographische Beziehung befürwortet. Dieselbe wird höchst wahrscheinlich beim Brasilin selbst noch mehr hervortreten.

Gewinnung des Brasilintrimethyläthers. Dieselbe erfolgt aus den alkalischen Ausschüttelungen des Tetramethyläthers. Zur Entfernung letzter Spuren desselben behandelt man sie zweckmässig nochmals mit wenig Aether. Das vierfach alkylirte Brasilin bildet sich überwiegend, selbst wenn man drei statt vier Atome Natrium anwendet. Es ist rasch zu arbeiten, will man ein möglichst reines Product erzielen. Die erwähnten Laugen werden schwach angesäuert (besser neutralisirt) und sofort, ohne Entfernung eines ausfallenden, braunen Körpers, der von Aether nicht aufgenommen wird, mit letzterem extrahirt. Die so erhaltene, ätherische Lösung wird zuerst mit Bicarbonat, dann mit Sodalösung geschüttelt, in welchen beiden der Trimethyläther unlöslich ist. Es empfiehlt sich nun fast ganz an der Luft zu verdunsten und zu dem flüssigen Rest concentrirte Natronlauge zu fügen.

Dann fällt sofort das beinahe reinweisse Natronsalz des Trimethyläthers aus, welches man absaugt, mit wenig Aetheralkohol auswäscht, zur letzten Reinigung nochmals mit geringer Menge destillirten Wassers aufnimmt und nach der Filtration mit gewaschener Kohlensäure fällt.

Die Anwendung einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure im Ueberschuss, bewirkt zunächst Gelbfärbung und alsdann, namentlich bei dem nicht völlig reinen Körper, in verhältnissmässig kurzer Zeit die Umwandlung in eine braune amorphe Masse. Löst man dieselbe von Neuem in verdünnter Natronlauge, so scheidet sich der Triäther wiederum krystallinisch, aber nun unreiner, ab. Die Krystallform scheint demnach an den Wassergehalt gebunden zu sein. Bei sehr reinem Product gelingt es, selbst bei überwiegender Säure, durch rasches Abfiltriren und Auswaschen den festen Zustand dauernd zu erhalten. — Durch Trocknen bei  $100^{\circ}$  entweicht das Wasser und bleibt, wie nunmehr voranzusehen, ein braunes Harz zurück. Wir fanden eine Gewichtsverminderung um 1. 3.40 pCt., 2. 3.95 pCt., 3. 3.85 pCt., welcher Verlust einem Wassergehalt von etwa  $\frac{3}{4}$  Molekül auf 1 Molekül Substanz entspricht, berechnet = 3.90 pCt. Der amorphe Rückstand liess keinen anorganischen Gehalt erkennen und wurde selbst nach monatelangem Stehen nur theilweise und undeutlich krystallinisch. Wir verbrannten daher die lufttrockene Substanz.

Berechnet		Gefunden	
für $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3 + \frac{3}{4} aq.$		I.	II.
C	66.76	66.32	66.34 pCt.
H	6.30	5.68	5.95 »

Es konnte nun ein Gemenge von wenig Di- und viel Trimethyläther vorliegen, da dieselben sehr nahe übereinstimmende Zahlen ergeben, fordert doch

	der erstere	der letztere
C	68.79	69.15 pCt.
H	5.73	6.09 »

Dagegen verlangt die Acetylverbindung

	des Dimethyläthers	des Trimethyläthers
C	64.39	68.11 pCt.
H	5.85	5.95 »

Wir haben daher die Acetylverbindung bereitet und analysirt.

Berechnet		Gefunden
für $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_3(CH_3CO)$		
C	68.11	68.04 pCt.
H	5.95	6.34 »

Als Controlle des Ganzen ist von uns der Trimethyläther schliesslich in den Tetramethyläther übergeführt worden, den wir am Schmelzpunkt und am übrigen Verhalten erkannten. Letzteres betrifft die Begleiterscheinung eines gelben amorphen Körpers und die Rothfärbung in alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure beim Verdünnen mit Wasser verschwindend. — Die verbrannte Acetylverbindung krystallisirt auffallend leicht aus Alkohol und schmilzt bei 95—97° C., während sie schon bei 78° C. zusammensintert und sich bräunt. Der Trimethyläther beginnt bei 60° C. bereits Wasser abzugeben, wodurch, wie leicht einzusehen, der Schmelzpunkt unbestimmter wurde. Eine deutliche Verflüssigung scheint bei 74° C. stattzufinden.

In verdünntem Alkohol gelöst giebt der Trimethyläther mit einer Spur Eisenchlorid versetzt eine mattbraune Färbung, während Tetramethyläther gar keine Farbenreaction, dagegen Brasilin die bekannte Braunfärbung liefert. — Die Lösung des Trimethyläthers in Natronlauge ist völlig farblos und bleibt ganz unverändert. Mit verdünnter Salz- und Salpetersäure lässt sich bei der reinen Substanz keine Farbstoffbildung hervorbringen.

Dieses Verhalten bestätigt die Annahme, dass mindestens zwei Hydroxyle zur Brasileinbildung nothwendig sind und dass das fünfte Sauerstoffatom nicht in Form eines Hydroxyles vorkommt, wofür auch die von uns vergeblich versuchte Darstellung eines Pentamethyläthers spricht.

Das weitere Studium der alkylirten Brasiline wird neue Aufschlüsse in dieser Hinsicht liefern. Nur soviel sei noch erwähnt, dass die Beobachtung beim Schmelzpunkt des Triäthers und der zugehörigen Acetylverbindung aus physikalisch-chemischen Gründen ein Gemenge von Isomeren nicht ausschliesst, deren Trennung vorerst nicht versucht wurde. Zur Controlle schliesslich, dass mindestens 2 Hydroxyle in der That eine Rolle bei der Brasileinbildung spielen, haben wir auch den Tetramethyläther unter verschiedenen Bedingungen — durch Kaliumpermanganat in berechneter Menge zur Brasileinbildung — durch Salpetersäure in ätherischer Lösung nach der Brasileindarstellungsmethode oxydirt. Dabei wurde zum allergrössten Theil das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten, neben einem gelben amorphen Körper. Im entgegengesetzten Falle der Brasileinbildung wäre ein in der Hauptsache einheitliches Oxydationsproduct zu erwarten gewesen.

## II. Bromirung des Tetramethyläthers.

Wir untersuchten ferner das Verhalten des Broms gegenüber dem Tetramethyläther. Schon die letzte Notiz (l. c.) berichtete kurz über ein wahrscheinliches Additionsproduct. Gearbeitet wurde mit einer Eisessiglösung des Aethers 1 : 5 und einer solchen des Broms 1 : 10, deren Titre zuvor festgestellt war. Fügt man genau soviel Brom hinzu, als einem Monobromsubstitutionsproduct entspricht, so hat die Lösung ein nur blossrothes Aussehen und wird durch sofort zugefügtes Wasser völlig weiss gefällt. Abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt der neue Körper 3 — 4 cm lange, schneeweisse Prismen dar vom Schmelzpunkt 180—181° C. constant. Die Analyse ergab nach dem Trocknen bei 100°:

Ber. für $C_{16}H_9BrO_5(CH_3)_4$	Gefunden
C 57.00	57.60 pCt.
H 4.99	5.78 »
O 19.00	— »
Br 19.00	18.81 »

Mithin liegt ein Monobromsubstitutionsproduct vor. Setzt man mehr Brom, als einem eintretenden Atom entspricht, zu, so nimmt die Flüssigkeit an den Rändern ein kirschrothes Aussehen an. Die wässrige Ausfällung liefert ein fleischfarbenes Product, aus dem sich nur kleine Mengen der eben beschriebenen Substanz gewinnen lassen. Es liegt offenbar ein Gemenge zweier Körper vor. Je mehr Brom man zugefügt, je tiefer braunroth wird die Lösung, je tiefer kirschroth die Ausscheidung auf Wasserzusatz. Den Höhepunkt der Intensität in beiden Fällen erzeugt die Zugabe von so viel Brom, als 2—3 Molekeln entspricht. Lässt man nun bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so findet nach einiger Zeit schwache Entwicklung von Bromwasser-

stoffsäure statt und es krystallisirt im Laufe mehrerer Stunden ein Haufwerk tief rothbrauner, schwach seideglänzender Krystalle aus. Abgesogen, zuerst mit Eisessig, dann mit absolutem Aether gewaschen, wobei festgestellt wurde, dass letzterer zuletzt frei von Brom und Bromwasserstoffsäure abließ, getrocknet im Exsiccator über Aetzkalk. Um möglichst Zersetzung auszuschliessen, arbeiteten wir unter Vermeidung directen Sonnenlichts. Die letzten Antheile Feuchtigkeit schienen sich erst durch wochenlanges Stehenlassen im Exsiccator entfernen zu lassen, so dass man Krystallwasser oder Eisessig annehmen muss (wofür sich auch anderweit Beispiele finden). Rascher und ohne Entweichung wägbarer Mengen Brom (wir überzeugten uns speciell davon) brachte Trocknen im entwässerten Luftstrom bei 100° C. den Körper zum constanten Gewicht.

	Berechnet für $C_{15}H_8Br_4(CH_3)_4O_5$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	36.36	36.40	36.47	—	pCt.
H	3.03	3.50	3.24	—	»
Br	48.48	—	—	47.40	»

Die Substanz scheint also der Analyse nach ein Tetrabromtetramethylbrasilin zu sein. Sie enthält Additionsbrom, denn unter verdünntem Ammoniak oder verdünnter Sodalösung zerrieben, filtrirt und mit  $\frac{1}{10}$  Silbernitrat titirt gaben gewogene Mengen verschiedener Bereitungen 1. 26.40 pCt., 2. 26.1 pCt.<sup>1)</sup>, 3. 23.72 pCt. Brom. Berechnet für zwei addirte Bromatome der letztangegebenen Formel = 24.24 pCt. Dagegen fordert ein tribromsubstituirtes, monobromaddirtes Product 12.14 pCt. locker gebundenes Brom, und ein monobromsubstituirtes, tribromaddirtes Derivat 36.10 pCt. Es liegt mithin hier ein kurzer Hand als Dibromtetramethylbrasilindibromid zu bezeichnender Körper vor. Inzwischen ausgeführte Bromirungen machen die Existenz noch einer zweiten, ähnlichen Verbindung wahrscheinlich. Nach der Fortnahme des Additionsbroms bleibt eine gelbbraun gefärbte Substanz zurück, die noch nicht weiter untersucht wurde. Bei Zusatz von mehr Brom, als drei Molekeln entspricht, erhält man nur eine geringe Menge von Krystallen, bei noch mehr Halogen scheidet sich garnichts mehr aus und die Lösung wird heller. Arbeitet man schliesslich mit einem grossen Ueberschuss, so ist die sofortige Fällung mit Wasser nicht roth sondern lehm Braun. Bemerket sei noch, dass wir mit Jod ebenfalls ein sehr schön krystallisirtes Additionsproduct erhielten, das näher studirt werden soll.

<sup>1)</sup> Zweckmässig wird nach der Filtration zuerst mit Silberlösung im Ueberschuss gefällt, der Niederschlag mit etwas Aetzkalk gegläht, nochmals gelöst und dann titirt (um eine Spur Farbstoff zu entfernen).

Da der Tetramethyläther des Brasilins Brom addirt, so war ein Gleiches bei dem Brasilin selbst vor auszusehen. Fügt man zu einer siedenden Eisessiglösung des Brasilins so viel Brom nach und nach zu, als vier bis sechs Molekeln desselben entspricht, so beginnt sich bereits während des Kochens ein neuer Körper in rothbraunen Nadelchen abzuscheiden. Letztere vermehren sich stark nach dem Erkalten der Lösung, werden abgesogen, mit Eisessig gewaschen und im getrockneten Luftstrom wie oben erwähnt behandelt.

Wir fanden dabei einen Feuchtigkeitsgehalt der constant etwa 2 aq. entsprach. Es berechnen sich mit demselben die ausgeführten Analysen auf ein Tribrombrasilindibromid.

Ber. für $(C_{16}H_{11}Br_3O_3)Br_2 + 2 \text{ aq.}$		Gefunden	
C	26.70	26.85	26.62 pCt.
H	2.09	2.04	1.77 »
Br <sub>3</sub>	55.63 (Gesammtbrom)	57.51	56.08 »
Br <sub>2</sub>	22.25 (sog. Additionsbr.)	21.2	22.00 »
2 aq	5.00	5.04	— »

Es soll indessen damit noch kein Endurtheil verbunden werden. Besonders aber über die Natur der dargestellten zwei sogenannten Halogenadditionsproducte. Enthält das Brasilin, wie höchst wahrscheinlich, Resorcinkerne, so dürfte man nicht weit vom Ziel abirren, wenn man an die Halogenketohydrobenzole und Naphtaline, die von Th. Zincke und seinen Schülern erhalten wurden, denkt (diese Berichte XXI, 1044 und 2723), wenigstens bei der zuletzt erwähnten Substanz. Bei der Bromadditionsverbindung des Tetramethyläthers wird man indessen die Annahme so lange ausschliessen müssen, als nicht Resorcine, die alkylirt sind, ähnliche Derivate von Hydrobenzolen erzeugen lassen, welches nach Liebermann und Dittler, sowie H. Claasen (diese Berichte XI, 1438) nicht der Fall zu sein scheint. Doch ist dies noch eingehender festzustellen.

### III. Oxydation des Brasilins.

Es hat bis jetzt nicht gelingen wollen, weitere directe Oxydationsproducte als das Brasileïn (oder die Brasileïne?) zu gewinnen. In den meisten Fällen stellte sich eine Zertrümmerung der Molekel ein. Auf folgende Weise ist man sicher, zu einem, wie es scheint, directen Oxydationsproduct zu kommen. 2.7 g Brasilin werden mit 150 ccm Wasser übergossen und dann 10 ccm Natronlauge von etwa 1.37 g spec. Gew. zugefügt, bis zur Lösung umgeschwenkt und 36 Stunden ein mässig starker Luftstrom durchgeleitet. Alsdann hat die rothe Brasileïnfärbung einer rein braunen Platz gemacht. Man filtrirt, säuert an und zieht mit viel Aether aus. Die braune, moosgrün fluorescirende, ätherische Lösung empfiehlt es sich mit 50 ccm einer

Natriumbicarbonatlösung (20 : 100) zu schütteln und dreimal mit kleinen Mengen Wasser nachzuwaschen. Die vorher dunkelbraune Farbe des Aethers ist in ganz lichtgelb umgeschlagen. Er wird nun durch ein ungenässtes Filter getrieben, zum Haupttheil abdestillirt und der Rückstand in einer grösseren Uhrschaale verdunsten gelassen. Alsbald beginnt das Anschliessen eines Haufwerks feiner, nadelförmiger, nahezu weisser Krystalle. Der letzte Rest des Aethers ist aber davon abzugiessen (und für sich zu verdampfen), worauf sofort zweimal mit derselben Flüssigkeit gewaschen werden muss. Die neue Verbindung, luft- und exsiccator-trocken, verliert die letzten Antheile Feuchtigkeit bei 100° C. Der Schmelzpunkt liegt alsdann bei 267 bis 269° C. und beträgt die Ausbeute 4—5 pCt. des angewandten Brasilins. Dieselbe verringert sich aber noch durch die nothwendige, zweimalige Umkrystallisation aus Alkohol. Die nun völlig reine, krystallwasserfreie Substanz erweicht scharf und unverändert bei 271° C. Sie stellt alsdann hellbräunliche, flache, mikroskopische Nadeln von Demantglanz dar, etwa 1—2 mm lang. Wir haben zur vorläufigen Feststellung der empirischen Formel drei Analysen ausgeführt.

	I.	II.	III.
C	61.56	60.95	61.70 pCt.
H	4.31	3.45	3.61 »
O	34.13	35.60	34.69 »

Die mittlere Verbrennung rührt vom reinsten Material her und stimmt auch am besten zu dem angenommenen einfachsten Atomverhältniss  $C_{20}H_{14}O_9$ , welches verlangt C = 60.30 pCt., H = 3.52 pCt., O = 36.18 pCt. Nimmt man in heissem Wasser mit einigen Tropfen Alkohol auf, so tritt auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung eine schwach violette, wenig intensive Färbung ein. Die Unlöslichkeit in Bicarbonatlösung, die theilweise Lösung in Soda und die leichte in Natronlauge (verdünnt) deutet auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen. Ebenso ist die Reihenfolge betreffs Aether (schwierig), heissem Wasser und Alkohol (besser). Durch Salpetersäure wird eine citronengelbe Färbung hervorgerufen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure lässt auf Wasserzusatz die Verbindung scheinbar unverändert ausfallen. Beim Erhitzen Bräunung vor dem Schmelzen, darauf Verkohlung unter theilweiser Sublimation gelber, demantglänzender Schuppen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zürich und Wadensweil, im October 1888.