terle, in grossen, sehr schönen Prismen krystallairbar. Die Analyse dieses Körpers gab mir dieselbe Zusammensetzung, wie für den Salicylwasserstoff. Ich konnte die Analyse nicht wiederholen, da die geringe Menge der Materie kaum hinreichte, die Abwesenheit von Schwefel darin darzuthun. Wenn dieser Körper, wie alles vermuthen läßt, mit dem Salicylwasserstoff isomerisch ist, so ist er in der Saffoyreihe das, was das Benzoin in der Benzoylreihe.

Chemische Untersuchungen über das Phloridzin; von J. S. Stafs.

In einer früheren Abhandlung*) lehrten wir, Herr de Koninck und ich, die Existenz des Phloridzins kennen, als einer neuen Substanz, welche wir in der Wurzelrinde des Apfelbaums entdeckten.

Die Abhandlung, welche ich gegenwärtig dem Urtheile der Academie zu unterwerfen die Ehre habe, hat die nähere Untersuchung dieser Substanz zum Zweck. Bevor ich aber in die näheren Details meiner Resultate eingehe, habe ich zu erwähnen, daß diese Untersuchungen in dem Laboratorium des Herrn Dumas unter seinen Augen und nach seinen wohlwollenden Rathschlägen ausgeführt wurden. Ich erfülle hier nur meine Pflicht, indem ich ihm dafür meine Erkenntlichkeit bezeuge.

Um sich das Phloridzin zu verschaffen, reicht es hin, eine wässrige, concentrirte Abkochung der Wurzelrinde des Apfelbaums, die kochend abgesehen worden ist, an einem kühlen

*) *Annal. d. Pharm.* Bd. XV. S. 78 u. 288.

Orte sich selbst zu überlassen. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich daraus das Phloridzin in seidenartigen, gelblichen Nadeln ab. Durch zweimalige Behandlung mit Thierkohle erhält man sie vollkommen rein.

Diese Methode genügt sehr gut, wenn man eine kleine Quantität der Rinde in Arbeit nimmt, nicht aber, wenn man eine bedeutende Menge Phloridzin bereiten will. Die Wurzelrinde des Apfelbaums enthält nämlich ausser dem Phloridzin mehrere andere Substanzen und besonders eine feste, farblose, unkrystallisirbare Materie, von äusserst adstringirendem Geschmack, welche den Sauerstoff der Luft rasch absorbiert und sich in ein rothes, in Wasser wenig lösliches, in Alkohol leicht lösliches Harz umwandelt, welches in diesem Zustande die Eigenschaft besitzt, die Krystallisation des Phloridzins zu verhindern.

Diese Materie zersetzt sich bei ihrer Berührung mit der Luft, während der Zeit, die zur Auskochung einer grossen Quantität Rinde nöthig ist. Auch enthalten die Mutterlaugen beträchtliche Quantitäten dieses rothen Harzes, wovon bestimmt keine Spur in der frischen Rinde vorhanden ist.

Man erhält dagegen das Phloridzin leichter und in grösserer Menge durch Behandlung der frischen oder getrockneten Rinden des Apfelbaums mit schwachem Alkohol bei einer Temperatur von 50—60°. Man decantirt nach einigen Stunden die Flüssigkeit, und destillirt den Alkohol ab, wo dann beim Erkalten des Rückstandes weniger gefärbtes Phloridzin anschiesst. Durch ein oder zweimalige Behandlung mit Thierkohle hat man es ganz rein. Das auf die eine oder die andere Weise bereitete Phloridzin hat folgende Eigenschaften:

Es ist fast glänzend weiss, verschieden in seinem Ansehen, je nach der Natur der Auflösung, aus der es erhalten wurde. Es bildet seidenartige, aus feinen Nadeln bestehende Häufchen, wenn es sich aus einer concentrirten Auflösung ab-

setzt. Es krystallisirt dagegen, aus einer verdünnten Auflösung und bei langsamem Erkalten, in langen, platten, glänzenden und gewundenen Nadeln.

Der Geschmack ist undeutlich bitter, hintennach süßlich. Kaltes Wasser löst es kaum auf, kochendes aber in jedem Verhältniß. Weingeist und Holzgeist lösen es leicht und bei jeder Temperatur auf. Kochender Aether löst nur Spuren davon auf; in einem Gemenge von Alkohol und Aether ist es dagegen leicht löslich.

Es reagirt, wenn es rein ist, nicht auf Pflanzenfarben, und enthält keinen Stickstoff. Das in feinen Nadeln oder Blättchen krystallisirte Phloridzin gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

I.	0,450	gaben	0,875	Kohlensäure	und	0,250	Wasser.
II.	0,400	„	0,767	„	„	0,225	„
III.	0,500	„	0,980	„	„	0,270	„
IV.	0,400	„	0,768	„	„	0,225	„

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet		gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
32 At.	Kohlenstoff	2448,64	54,2	53,8	54,0	54,2	54,1
42 —	Wasserstoff	262,50	5,8	6,1	6,2	6,0	6,2
18 —	Sauerstoff	1800,00	40,0	40,1	39,8	39,8	39,7
		4511,14	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Um diese Atomverhältnisse außer allen Zweifel zu setzen, habe ich das Phloridzin mit Bleioxyd verbunden. Zu dem Zweck goß ich in eine kochende Auflösung von Phloridzin eine Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd, mit der Vorsicht, daß immer viel Phloridzin im Ueberschuß blieb. Es entstand ein Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, einen weißen, schwach gelblichen Körper darstellte.

Dieses Salz bot mir bei seiner Bereitung sonderbare Unregelmäßigkeiten dar; in einer kochenden Auflösung gebildet, enthält es beständig dieselbe Menge Basis; aber erzeugt es sich in Flüssigkeiten von verschiedenen Temperaturen, so wechselt die Menge der Basis in dem Salz je nach der Temperatur, bei welcher es sich gebildet hat, und anstatt 59 und 60% Bleioxyd erhält man, wie man bald sehen wird, zwischen 55 u. 60%.

Dieses Salz besitzt noch eine andere Eigenthümlichkeit. Man weiß, daß die Bleisalze gewöhnlich alles Wasser verlieren, welches sie bei ohngefähr 120° abgeben können. Das Phloridzinblei hält dagegen das Wasser noch zurück, selbst nachdem man es im leeren Raume oder in einem trockenen Luftstrome auf 140° erhitzt hat. Erhebt man die Temperatur auf 170°, so geht alles Wasser weg, was es ohne Zersetzung verlieren kann. Das Salz, welches bei 140° die Farbe nicht verändert hatte, nimmt bei ohngefähr 160° plötzlich eine dunkelgelbe Farbe an. — Die Resultate seiner Analyse sind:

I. 0,435 gaben 0,354 schwefelsaures Bleioxyd.

0,935 „ 0,802 Kohlensäure und 0,177 Wasser.

II. 0,521 „ 0,425 schwefelsaures Bleioxyd.

0,728 „ 0,664 Kohlensäure und 0,138 Wasser.

III. 0,600 „ 0,347 Bleioxyd und Blei, worin 0,132 metall. Blei.

1,000 gaben 0,913 Kohlensäure und 0,197 Wasser.

IV. 0,600 gaben 0,350 Bleioxyd und Blei, wovon 0,067 metall. Blei.

Diese Resultate entsprechen:

		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
32 At. Kohlenstoff	2448,64	26,0	25,4	25,3	25,26	„
30 — Wasserstoff	127,50	1,9	2,1	2,1	2,18	„
12 — Sauerstoff	1200,00	12,9	12,7	12,6	12,90	„
4 — Bleioxyd	5578,00	59,2	59,8	60,0	59,68	59,2
		9414,14	100,0	100,0	100,0	100,0

oder für die organische Materie:

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
82 At. Kohlenstoff	. 2448,6	63,8	63,4	63,13	62,8
30 — Wasserstoff	. 187,5	4,9	5,1	5,27	5,4
12 — Sauerstoff	. 1200,0	31,3	31,4	31,60	32,0
		3836,1	100,0	100,00	100,0.

Berechnet man nach diesen Daten das Verhältniß des Sauerstoffs der Base zu dem der organischen Materie, so findet man es wie 1 : 3, und man sieht hieraus, daß das Salz bestehen muß aus $C_{82} H_{30} O_{24} PbO$. Da aber die Analyse des krystallisirten Phloridzins das doppelte dieser Atomzahl gegeben hat, und da sie ohne Bruch urtheilbar sind, so muß man das Salz als ein zweibasiches, oder auch als ein vierbasisches Salz, von obiger Zusammensetzung betrachten.

Bei 100° verliert das Phloridzin sein krystallinisches Ansehen unter gleichzeitigem Verlust von Wasser. Bei 106° fängt es an zu schmelzen, bei 109° ist es vollkommen geschmolzen, wo es dann wie ein farbloses, flüssiges Harz aussieht. Bei völliger Schmelzung wird es, selbst nach Steigerung der Temperatur, wieder fest; bei 118° ist es noch weich, bei 130° ist es ganz hart, wie arabisches Gummi. Bei weiterer Erhitzung schmilzt es von neuem bei $158 - 160^{\circ}$, man kann dann die Temperatur bis auf 200° steigern, ohne daß eigenthümliche Erscheinungen auftreten.

Wenn dieser Punct erreicht ist, so kommt das Phloridzin in lebhaftes Kochen, indem es Wasser abgibt und sich stark dunkelroth färbt; bei ohngefähr 350° zersetzt es sich vollständig.

Der Wasserverlust des Phloridzins in den verschiedenen Temperaturen war folgender:

0,762 bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raume ge-

trocknetes Phloridzin wurden in einem Oelbade auf 100° erhitzt, und in den leeren Raum gebracht, und dieß so oft wiederholt, bis der Verlust constant war; er betrug $0,036 = 7,16$ pCt. Beim Erhitzen auf 110° , in derselben Weise, wo das Phloridzin geschmolzen war, stieg der Verlust auf 7,8 pCt.

Das Phloridzin ließ sich nun bis auf 185° erhitzen, ohne sein Gewicht im mindesten zu ändern. Von 200° , wo es ins Sieden kam, bis auf 275° erhitzt, wo der Verlust constant blieb, betrug der Wassergehalt 15,3 pCt.

Man ersieht hieraus, daß das Phloridzin bei 106° alles Wasser, d. h. 7,8 pCt., verliert, und man wird später sehen, daß der rothe Körper, der sich bei 200° bildet, viel eher als das Resultat einer Zersetzung als einer bloßen Wasserabgabe des Phloridzins selbst, betrachtet werden muß. Es wurde nicht untersucht, ob der Wasserverlust von 15,3 pCt. ganz constant sey, wohl aber durch mehrere successive Bestimmungen gezeigt, daß das Phloridzin zwischen 7,6 und 7,9 pCt. Wasser verliert. Bei den verschiedenen, unten zu erwähnenden Resultaten wurde immer untersucht, ob die ausgetrocknete Substanz die Eigenschaft noch besaß, das Phloridzin mit seinen Haupteigenschaften zu reproduciren.

0,942 verloren in dem Liebig'schen Austrocknungsapparat, der in eine kochende gesättigte Auflösung von Kochsalz gestellt war, $0,073 = 7,7$ pCt. — 0,740 verloren in demselben Apparat bei 140° $0,050 = 7,9$ pCt. — 1,857 verloren bei 160° $0,145 = 7,8$ pCt. — Endlich wogen 1,710, nach dem Trocknen auf gleiche Weise bei 175° , $1,578 = 7,7$ pCt. Verlust.

Untersuchen wir nun der Reihe nach jeden der durch die Einwirkung der Wärme erzeugten Körper.

Der erste, d. h. die bei 106° geschmolzene und bei 130° wieder festgewordene Materie, besitzt alle Eigenschaften des

Phloridzins selbst. In Wasser oder Alkohol aufgelöst, erhält man daraus unverändertes und krystallisirtes Phloridzin.

Der zweite, durch Schmelzen des vorhergehenden entstandene, besitzt noch alle chemischen Eigenschaften des Phloridzins. Er zersetzt sich in der That, durch Säuren in Phloretin und in Traubenzucker, wie man dies später bei Untersuchung der Einwirkung der Säuren auf das Phloridzin sehen wird; er verbindet sich eben so mit Bleioxyd, zu einem Salz, welches gerade so zusammengesetzt ist, wie das Phloridzinbleioxyd selbst. Er ist aber, im frisch bereiteten Zustande, weniger löslich in Wasser als das Phloridzin und setzt sich aus seiner Auflösung ohne krystallinische Form ab. Ueberläßt man aber die verdünnte Auflösung dieses Körpers der Verdampfung, so krystallisirt er sehr oft; kocht man die wässrige Auflösung einige Zeit, so erlangt er wieder die Eigenschaft zu krystallisiren. Muß man in diesem Körper nicht einen Fall von Dimorphismus sehen?

Der letztere endlich besitzt nichts mehr von den Eigenschaften des Körpers, woraus er entstanden ist. Er ist dunkelroth, kaum löslich in kochendem Wasser; in Alkohol und alkalischen Auflösungen löst er sich dagegen auf oder zersetzt sich durch Säuren nicht mehr, wie das Phloridzin, in Phloretin und in Traubenzucker.

Ich habe die Untersuchung dieses Körpers nicht so weit ausgedehnt, als er zu verdienen scheint. Wenn man durch Rechnung die Quantität Wasser sucht, welchen das krystallisirte Phloridzin in 100 Th. verlieren würde, um wasserfreies Phloridzin zu bilden, oder wenigstens so wie es in der Blei-Verbindung enthalten ist, so findet man, daß dies 15,0 pCt. seyn würden. Der Versuch gab nun 15,3 pCt. Wenn also dieser Körper das wasserfreie Phloridzin ist, so könnte man vermuthen, daß er sich zum wasserhaltigen Phloridzin verhält, wie der Caramel zum Zucker.

Kehren wir nun zum Wasserverlust des Phloridzins zurück und suchen wir mit seiner Hülfe dessen wahres Aequivalent festzustellen. Bei allen Bestimmungen betrug der Verlust 7,7—7,9 pCt.

Berechnet man, welcher Aequivalentenzahl Wasser das Mittel dieser verschiedenen Verluste entspricht, indem man immer die Formel $C_{32} H_{42} O_{12}$ beibehält, so findet man sie = 3 Atomen Wasser. Diese Zusammensetzung gibt einen Verlust von 7,5 pCt. Wasser.

Die Elementaranalyse des getrockneten Phloridzins beweist, daß dies in der That die Zusammensetzung ist; nämlich:

- I. 0,300 (bei 110°) gaben 0,159 Wasser und 0,644 Kohlenst.
 II. 0,346 (bei 160°) „ 0,180 „ „ 0,732 „
 III. 0,400 (bei 160°) „ 0,202 „ „ 0,840 „

Dies entspricht nun:

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
32 At. Kohlenstoff .	2448,64	58,6	58,2	58,6	58,1
36 — Wasserstoff .	225,00	5,4	5,7	5,7	5,6
15 — Sauerstoff .	1500,00	36,0	36,1	35,7	36,3
		4173,64	100,0	100,0	100,0.

Vergleicht man nun die Formel des krystallisirten Phloridzins mit der der ausgetrockneten Substanz, und die Formel der letzteren mit der des wasserfreien Phloridzins, so bemerkt man, daß das krystallisirte Phloridzin in der Wärme 3 At. Wasser verliert, und daß dieses dann seinerseits, durch seine Verbindung mit Bleioxyd, noch 3 weitere Atome Wasser abgibt. Man hat also:

Man könnte die Zusammensetzung dieses Körpers noch

auf eine andere Weise betrachten und annehmen, daß 2 ($C_{16}H_{14}O_6$) sich verbänden mit 3 At. Wasser zu dem trockenen Phloridzin, welches dann seinerseits 3 At. Krystallwasser aufnehme. — Aber die Einwirkung des Ammoniaks, der Luft und des Wassers zusammengenommen, machen diese Interpretation wenig wahrscheinlich.

Einwirkung der Säuren auf das Phloridzin.

Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure lösen das Phloridzin, welches auch ihre Concentration seyn mag, in der Kälte ohne die geringste Veränderung auf. Bei längerer Berührung damit wird es in Traubenzucker und in das andere krystallisirte Product zersetzt, welches bei Einwirkung aller verdünnten Säuren, Salpetersäure und Chromsäure ausgenommen, auftritt.

Verdünnte wässrige Mineralsäuren und selbst Kleesäure lösen es in der Kälte auf; es reicht aber hin, die saure Auflösung auf $80 - 90^\circ$ zu erwärmen, um darin, unter Verlust ihrer Durchsichtigkeit, einen krystallinischen Niederschlag hervorzubringen, die keineswegs mehr Phloridzin ist.

Die rückständige saure Flüssigkeit mit einer Base neutralisirt, welche mit der angewendeten Säure ein unlösliches Salz bildet, hinterläßt nach dem Verdampfen eine weiße, schwerlich krystallisirbare, zuckerartige Materie, fähig in Gährung überzugehen und welche in der That nichts anders ist als Traubenzucker, wie dieß die folgenden Resultate beweisen.

0,350 gaben 0,228 Wasser und 0,463 Kohlensäure.

Dieß entspricht der Formel des Traubenzuckers, nämlich:

		berechnet	gefunden
12 At. Kohlenstoff	918,24	— 36,8	— 36,6
28 — Wasserstoff	174,70	— 7,0	— 7,2
14 — Sauerstoff	1400,00	— 56,2	— 56,2
	<hr/> 2492,94	— 100,0	— 100,0.

Phloretin.

Das Phloretin, dem mit diesem Namen will ich den in dem Vorhergehenden durch Einfluss verdünnter Säuren erzeugten Körper bezeichnen, ist weiss, in kleinen Blättchen krystallisirt, von zuckrigem Geschmack, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in kochendem Wasser und Aether; löslich in jedem Verhältniss in Alkohol, Holzgeist und heisser concentrirter Essigsäure, woraus es sich in kleinen, sehr glänzenden krystallinischen Körnern absetzt.

Bis zu 100° erhitzt, so wohl für sich, als in Verbindung mit Bleioxyd, verliert es kein Wasser. Bei 180° schmilzt es. Ueber diese Temperatur hinaus zersetzt es sich gänzlich.

Concentrirte, den Sauerstoff nur schwierig abgebende, Säuren lösen es ohne Veränderung auf. Concentrirte oder verdünnte Salpetersäure zersetzt es unter Bildung desselben rothen Körpers, den dieselbe Säure aus Phloridzin erzeugt. Chromsäure verwandelt es in Ameisensäure und Kohlensäure. Bei Abhaltung der Luft wird es von alkalischen Auflösungen ohne Veränderung aufgenommen, wodurch sie einen sehr deutlichen süßen Geschmack bekommen. Bei Luftzutritt absorbiren diese Auflösungen Sauerstoff; das Phloretin, welches sie enthalten, verwandelt sich in einen orangefarbenen Körper, den ich nicht untersucht habe, welchen ich aber für denselben halte, der sich aus dem Phloridzin bei Einwirkung von Alkalien, Luft und Wasser bildet.

Leitet man einen Strom von Ammoniakgas über das Phloretin, so wird es rasch absorbirt. Die Materie erhitzt sich, wird flüssig, und bleibt so lange in diesem Zustande, als noch Absorption statt findet. Nach der Saturation wird die Materie wieder fest, ohne krystallinisches Ansehen. Das Phloretin verffert hierbei kein Wasser, nimmt aber 14,18 oder 13,5 pCt. Ammoniak auf, wie dies die folgenden Resultate beweisen.

0,550 Phloretin wogen nach der Absorbt. 0,628 = 14,1 pCt.

0,600 — — — — 0,681 = 13,5 —

Berechnet man hieraus das Atomgewicht des Phloretins, so findet man es ohngefähr = 1400.

In concentrirtem Ammoniak löst sich das Phloretin auf, fällt aber nach einigen Augenblicken in Verbindung damit nieder. Dieser Niederschlag bildet kleine, glänzende, gelbe Körner; an der Luft verliert er seinen Ammoniakgehalt, eben so beim Erhitzen der wässrigen Auflösung. Diese Auflösung fällt Mangan-, Eisen-, Zink-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze.

Die Analyse des Phloretins gab folgende Resultate:

I. 0,300 gaben 0,142 Wasser und 0,715 Kohlensäure.

II. 0,426 „ 0,208 „ „ 1,008 „

III. 0,400 „ 0,195 „ „ 0,950 „

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_6 H_6 O_2$. Aber das aus der Ammoniakverbindung abgeleitete Atomgewicht zeigt, daß sie viermal so groß genommen werden muß, in der Voraussetzung, daß es ein zweibasisches Salz sey; die Bildung des Phloretins nöthigt, darin etwas weniger Wasserstoff anzunehmen. Man hätte also:

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
24 At. Kohlenstoff .	1836	— 66,2	— 65,9	— 65,4	— 65,7	
22 — Wasserstoff	137	— 4,9	— 5,2	— 5,4	— 5,4	
8 — Sauerstoff .	800	— 28,9	— 28,9	— 29,2	— 28,9	
		2773	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Bleiverbindung des Phloretins gab mir folgende Resultate:

I. 0,300 dargestellt durch Fällung einer überschüssigen Auflösung der Ammoniakverbindung des Phloretins mit basisch essigsaurem Bleioxyd, und Trocknen bei 140° , gaben 0,276 schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,278 gaben 0,260 schwefelsaures Bleioxyd.

0,702, entsprechend 0,210 organischer Materie, gaben 0,107 Wasser und 0,517 Kohlensäure.

Dies entspricht ziemlich der folgenden Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
24 At. Kohlenstoff	. . .	1836,4 — 22,0 —	„ —	20,37
22 — Wasserstoff	. . .	137,5 — 1,6 —	„ —	1,69
8 — Sauerstoff	. . .	800,0 — 9,7 —	„ —	9,24
4 — Bleioxyd	. . .	5578,0 — 66,7 —	67,9 —	68,70
		8351,9	100,0	100,00.

Der Verlust an Kohlenstoff, welchen die Analyse gibt, rührt sicher daher, daß das Bleisalz eine Spur Bleioxyd enthält. Die Formel gibt in der That 66,8, während der Versuch 68,7 gab. Nimmt man aber auf das Bleioxyd keine Rücksicht, und berechnet nur die durch die vorhergehende Analyse für die organische Materie, welche das Salz enthält, erhaltenen Daten, so bekommt man in 100 Th.:

Kohlenstoff		65,32
Wasserstoff		5,42
Sauerstoff		29,26
		100,00

was mit der Formel des Phloretins übereinstimmt.

Bemerkenswerth ist es, daß das Phloretin bei seiner Verbindung mit Bleioxyd kein Wasser verliert.

Dasselbe beobachtet man in dem Silbersalz: auch gebe ich die folgende Analyse nur, um zu beweisen, daß dies in der That seine Zusammensetzung ist; die Unbeständigkeit des Silbersalzes erlaubte mir nicht, hieraus das Aequivalent des Phloretins auszumitteln, da die Menge des Silberoxyds immer wechselt.

0,500 Phloretinsilberoxyd, die durch Zersetzung der Ammoniakverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt waren, gaben 0,133 metallisches Silber.

204 *Staß, chemische Untersuchungen über das Phloridzin.*

0,475, entsprechend 0,340 organischer Materie, gaben 0,172 Wasser und 0,799 Kohlensäure. Diefz gibt in 100 Th.:

Kohlenstoff	65,0
Wasserstoff	5,6
Sauerstoff	29,4
	<hr/>
	100,0

was wiederum mit der Analyse des freien Phloretins übereinstimmt.

Bei Vergleichung der Formel des Phloridzins, $C_{32}H_{42}O_{18}$, mit der des Phloretins, $C_{24}H_{32}O_{11}$, bemerkt man, daß das Phloridzin durch Einwirkung der Säuren Kohlenstoff und Wasserstoff und Sauerstoff verliert, in den Verhältnissen, wo sie Wasser bilden.

Der directe Versuch gab Traubenzucker; folgende Gleichung versinnlicht diese Zersetzung:

trocknes Phloridzin. Phloretin. $\frac{1}{2}$ At. wasserh. Traubenzucker.

Nimmt man den Zucker als fertig gebildet darin an, so entspräche das getrocknete Phloridzin in der Reihe der Verbindungen des Traubenzuckers, dem Bleisaccharat, $C_{24}H_{32}O_{11}$, mit 2 At. Bleioxyd.

Die Zersetzung des Phloridzins in Traubenzucker und in Phloretin, scheint deshalb merkwürdig, weil dieses Resultat gewifs die Vorstellung ändern wird, die man sich von der Bildung des Zuckers in den Früchten gemacht hat. Man darf sich überhaupt fragen, ob der Zucker, der sich in den Früchten vorfindet, nicht von der zersetzenden Einwirkung der Säuren herrührt, die auch immer in diesen Früchten vorhanden sind, auf bis jetzt noch nicht isolirte oder in dieser Richtung untersuchte Materien.

Das Studium der Einwirkung von Säuren und Basen auf einige neutrale organische Substanzen bestärkt diese Ansicht

und beweist selbst, daß diese Wirkungsweise ziemlich allgemein ist. Hat Herr Piria kürzlich bei Einwirkung von Säuren auf das Salicin nicht Traubenzucker und einen harzartigen Körper erhalten? Die von Hrn. Liebig, durch Behandeln des Gerbstoffs mit Säuren und Basen erhaltene Gallussäure, wird sie nicht das Resultat einer ähnlichen Zersetzung seyn und wird der Verlust an Kohlenstoff und Wasser, den sie erleidet, nicht dazu verwendet worden seyn, um Zucker zu bilden? Gehört die von Fremy gefundene Aesculin-säure nicht in dieselbe Körperklasse? Alles dies ist wahrscheinlich; allein nur Versuche können es beweisen.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Phloridzin. — Phloretinsäure.

Verdünnte Salpetersäure löst, wie alle Säuren, das Phloridzin in der Kälte ohne Veränderung auf. Bei längerer Berührung damit wird es indessen zersetzt.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt es augenblicklich unter Entwicklung von Stickoxydgas, Kohlensäure und Bildung von Kleesäure und einer dunkelrothen Materie. Diese Materie stellt, nach dem Waschen mit Wasser, Auflösen in einem Alkali und Niederschlagen durch eine Säure, die *Phloretinsäure* dar. Sie ist rothfarben, sammtartig, unkrystallisirbar; zersetzt sich bei 150° unter Bildung von Stickoxydgas; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Alkalien; unlöslich in verdünnten Säuren, löslich aber in concentrirter Schwefelsäure, welcher sie eine blutrothe Farbe ertheilt. Concentrirte Salpetersäure zersetzt sie bei fortgesetztem Kochen unter Bildung von Kleesäure und einer Spur einer bitteren Materie, welche man für Kohlenstickstoffsäure hielt.

Aus Phloridzin oder Phloretin bereitet, liefert dieser Körper bei der Analyse immer dieselben Resultate.

- I. 0,400 gaben 0,798 Kohlensäure und 0,137 Wasser.
 II. 0,463 „ 0,927 „ „ 0,158 „
 III. 0,500 „ 0,980 „ „ 0,170 „
 IV. 0,653 „ 32 C. C. Stickgas bei 11° C. und u. 754^m B.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
24 At. Kohlenstoff	1836 — 55,1 —	55,2	55,4	55,6
20 — Wasserstoff	125 — 3,7 —	3,8	3,7	3,77
2 — Stickstoff	177 — 5,3 —	35,2	„	„
12 — Sauerstoff	1200 — 35,9 —	5,8	„	„
	3338 100,0	100,0.		

Vergleicht man diese Formel mit der des Phloretins, so sieht man, daß jedes Atom Phloretin 2 At. Wasserstoff verliert und N₂ O₄ aufnimmt, ganz übereinstimmend mit der Substitutionstheorie.

Die primitive Einwirkung der Salpetersäure auf das Phloridzin wäre also dieselbe, wie die der anderen Säuren; Klee- säure und Phloretinsäure wären das Resultat der nachfolgenden Einwirkung der Salpetersäure auf den Zucker und das Phloretin, nämlich:

Einwirkung des Ammoniaks.

Das krystallisirte Phloridzin absorbirt 10 — 12 pCt. Ammoniakgas, indem es zuerst darin schmilzt und nach der Sättigung zu einer farblosen Masse geseht.

An trockener Luft erleidet dieser Körper keine Veränderung; an feuchter Luft oder beim Benetzen der Verbindung wird die Farbe des Phloridzins immer dunkler, indem es vom Zeisiggelben übergeht in Orange, Roth, Purpurroth und dann Dunkelblau. Während dieser Einwirkung geht eine starke Sauerstoffabsorption vor sich. — Die Untersuchung dieses Körpers ist leider sehr schwierig, da seine Darstellung die äußerste Vorsicht erfordert.

Wenn diese so erhaltene blaue Masse immer gleichförmig wäre oder wenn sie der einzige Körper wäre, der sich bilden könnte, so würde nichts leichter seyn. Es entsteht aber, bei der Zersetzung des blauen Körpers durch dieselben Agentien, welche seine Bildung bedingt haben, ein anderer daraus. Auch begegnete es mir oft, den blauen Körper ganz zu verlieren und nur das Product zu erhalten, welches aus der Zersetzung des letzteren hervorging.

Diese Zersetzung ist unvermeidlich, wenn man sich anstatt der atmosphärischen Luft, des reinen Sauerstoffgases bedienen will; die blaue Materie wird alsdann in demselben Maasse zersetzt, als sie sich bildet.

Das sicherste Verfahren zu seiner Darstellung ist indeß das folgende: Ich brachte unter eine Glocke von ohngefähr 6 Liter Inhalt eine Schale, die eine Auflösung eines Ammoniaksalzes enthielt, aus welchem ich nach Willkühr Ammoniak entwickeln konnte. Ueber diese Schale stellte ich so viele Tassen, die eine von der anderen durch eine Glasplatte getrennt, als die Glocke aufnehmen konnte. Ich bedeckte endlich den Boden jeder Tasse ganz leicht mit feuchtem Phloridzin, und stellte das Ganze, um die darin befindliche Luft so feucht als möglich zu erhalten, über eine große mit Wasser gefüllte Schüssel.

Nach so vorgerichtetem Apparat wurde das Ammoniak aus dem Ammoniaksalz mittelst hineingeworfener Stücke Kali

entwickelt, und 24 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit war die in den Tassen enthaltene Materie schon in eine dicke, sehr dunkle Flüssigkeit umgewandelt. Es wurde nun das Ganze umgerührt, von neuem Ammoniak entwickelt und wieder 24 Stunden stehen gelassen. Nach 4—5tägiger Einwirkung besaß das Ganze so, je nach der Temperatur der Luft und je nachdem die Masse mehr oder weniger umgerührt worden war, das Ansehen eines sehr dicken fast schwarzen Syrups.

Diese Flüssigkeit ist, wie schon früher angedeutet, nicht eine bloße Auflösung eines einzigen Körpers. Sie enthält, außer freiem Ammoniak und diesem neuen Farbstoff, noch unzersetztes Phloridain. Es ist nothwendig, daß von diesem darin zurückbleibt, denn es ist das einzige Mittel, was ich auffinden konnte, um den Farbstoff vor seiner Zersetzung zu bewahren.

Es findet sich indessen darin, aller genommenen Vorsichtsmaßregeln ungeachtet, immer eine kleine Menge eines rothbräunlichen, bitteren, in Alkohol wenig, aber doch viel mehr als der blaue Farbstoff, löslichen Materie. Sie bildet sich besonders an den Rändern der Tassen und man bemerkt sie leicht, wenn man den Apparat nach einer gewissen Zeit der Einwirkung näher betrachtet. Man muß dieses Product sorgfältig wegnehmen; denn ist es einmal beigemischt, so ist es nur schwierig und vielleicht unmöglich, völlig von dem eigentlichen Farbstoffe zu trennen.

Eine Untersuchung der aus dieser Einwirkung hervorgehenden Producte hat mir gezeigt, daß der blaue Körper, welcher in der Materie sich findet, so wie sie bei der Reaction erhalten wird, von den ihn begleitenden Materien durch starken Alkohol geschieden werden kann, vorausgesetzt, daß diese Masse keinen großen Ueberschuß von Ammoniak enthält. Da ich fürchtete, die Materie durch Wärme zu zersetzen, so

brachte ich sie einige Zeit in den leeren Raum über Schwefelsäure. Als hierdurch der größte Theil des Ammoniaks entfernt war, goß ich die in etwas Wasser zertheilte Materie in einen großen Ueberschuß von Alkohol und erhielt so einen sehr schön blauen Niederschlag. Durch diese erste Behandlung wurde das beigemengte Phloridzin abgeschieden, da es in Alkohol leicht löslich ist, ebenso ein großer Theil des extractartigen Körpers, der sich darin befindet.

Nach dem Abfiltriren und Waschen der Materie mit neuem Alkohol wurde sie zwischen vielfach gelegtem Löschpapier geprefst, und darauf mit fast wasserfreiem Alkohol gekocht, um ihm die letzten Spuren darin löslicher Materie zu entziehen. Nach der Auflösung in etwas ätzendem Ammoniak und Verdampfen unter einer Glocke, die Stücke von Kali enthielt, besitzt diese Materie die Eigenschaften eines festen, unkrySTALLISIRbaren Körpers, von bitterem ammoniakalischem Geschmack und purpurblauer Farbe mit kupfrigem Reflex; unveränderlich an trockener Luft, leichtlöslich in kaltem Wasser, welchem sie eine prächtige blaue Farbe ertheilt. Diese Auflösung läßt beim Erwärmen Ammoniak fahren, wobei ein rother Körper niederfällt.

Dieser ist unlöslich in Alkohol, Holzgeist und Aether. In der Wärme verliert er Wasser und Ammoniak; Chlor entfärbt ihn augenblicklich. Verdünnte Säuren schlagen daraus eine so intensiv rothe Materie nieder, daß sie fast schwarz erscheint. Concentrirte Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, lösen ihn ohne Veränderung unter blutrother Färbung auf; Alkalien entwickeln aus diesen Auflösungen Ammoniak, die vollkommen roth bleiben, wenn alles Ammoniak daraus verjagt ist.

Mit einer desoxydirenden Materie behandelt, wird er augenblicklich farblos. Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirken dasselbe, unter gleichzeiti-

gem Absatz von Schwefel. Auch in Kali gelöstes Zinnoxidul entfärbt diesen Körper.

Die farblose Auflösung absorbiert an der Luft rasch Sauerstoff und wird wieder schön blau. Mit Thonerdehydrat wird die Auflösung ebenfalls entfärbt, indem sich die Thonerde blau färbt und Ammoniak frei wird.

Die Auflösung schlägt Eisen-, Zink-, Blei- und Silbersalze nieder, indem ein entsprechendes Ammoniaksalz in Auflösung bleibt.

Ohne Zweifel ist diese Materie das Ammoniaksalz eines neuen Farbstoffes, den ich *Phloridzein* nennen will.

Seine Analyse gab mir die folgenden Resultate:

I. 0,300 gaben 0,500 Kohlensäure und 0,170 Wasser.

0,400 „ 22,37 C. C. feuchtes Stickgas bei 16° und 0,750_m Druck.

II. 0,350 gaben 0,578 Kohlensäure und 0,198 Wasser.

0,470 „ 28 C. C. Stickgas bei 19,5° und 0,764_m Druck.

III. 0,400 gaben 0,655 Kohlensäure und 0,224 Wasser.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
32 At. Kohlenstoff	2448,64	— 46,0	— 46,1	— 45,7	— 45,0	
50 — Wasserstoff	312,00	— 5,8	— 6,2	— 6,2	— 6,2	
4 — Stickstoff	354,00	— 6,6	— 6,2	— 6,8	— „	
22 — Sauerstoff	2200,00	— 41,6	— 41,8	— 41,3	— „	
		5314,64	100,0	100,0	100,0.	

Diese Formel entspräche dem Phloridzin, zu welchem N₄ H₈ O₄ hinzugetreten wären, wir werden aber veranlaßt seyn, sie etwas zu modificiren.

Phloridzein.

Der rothe Niederschlag, welchen Säuren in der Auflösung des vorhergehenden Körpers bewirken, bildet das *Phloridzein*.

Das Verfahren, dessen ich mich bediente, um mir das Phloridzein zu den nachstehenden Analysen zu verschaffen, war folgendes:

Nachdem das durch Einwirkung von feuchtem Ammoniak und Luft auf das Phloridzin gebildete rohe Product durch Alkohol niedergeschlagen und sorgfältig mit demselben Lösungsmittel gewaschen worden war, löste ich die Materie in der geringsten Menge Wassers, und fügte zu dieser Auflösung tropfenweise mit Essigsäure angesäuerten Alkohol. Der entstandene Niederschlag ist, nach dem Auswaschen mit mehr und mehr concentrirtem Alkohol, das reine Phloridzein oder wenigstens so rein als ich es erhalten konnte.

Man muß sich wohl hüten zu der Auflösung, aus welcher man das Phloridzein fällen will, einen Ueberschuß von angesäuertem Alkohol hinzuzusetzen.

Das Phloridzein ist fest, unkrystallisirbar; sein äußeres Ansehen ist verschieden, je nach dem Zustand, in welchem es untersucht wird. In Masse hat es das Ansehen eines rothen Harzes, von glänzendem Bruch; dünne Stücke davon sind durchsichtig, von der Farbe des Santelholzes. In Pulverform ist es weniger durchsichtig und gleicht vollkommen dem von Robiquet durch Einwirkung derselben Agentien auf das Orcein gebildeten Orcein.

Es ist schwach bitter; in höherer Temperatur zersetzt es sich, ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. Kochendes Wasser löst es unter rother Färbung auf; kaltes Wasser löst es viel weniger. Alkohol, Holzgeist und Aether färben sich kaum damit.

Chlor zersetzt es augenblicklich; das Verhalten gegen Säuren ist aus dem, was wir von der Ammoniakverbindung gesagt haben, bekannt. Durch Alkalien verliert es bei Luftzutritt seine rothe Farbe und verwandelt sich in eine bräunliche Materie.

Die Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0,334 gaben 0,592 Kohlensäure und 0,170 Wasser.
 0,331 „ 14,5 C. C. Stickgas bei 18° u. 0,759^m Druck.
 II. 0,250 „ 0,442 Kohlensäure.
 0,426 „ 20 C. C. Stickgas bei 18° u. 0,765^m Druck.
 III. 0,305 „ 0,533 Kohlensäure und 0,160 Wasser.
 0,405 „ 18 C. C. Stickgas bei 15° u. 0,750^m Druck.
 IV. 0,354 „ 0,930 Kohlensäure und 0,185 Wasser.
 V. 0,302 „ 0,153 „

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
64 At. Kohlenstoff	4907	48,0	49,0	48,8	48,1	49,2	„
90 — Wasserstoff	562	5,5	5,6	„	5,8	5,7	5,6
6 — Stickstoff	531	5,1	5,0	5,4	5,1	„	„
42 — Sauerstoff	4200	41,4	41,4	„	41,0	„	„
		10190	100,0	100,0	„	100,0	„

Zur Feststellung dieser Formel verband ich das Phloridzin mit Silberoxyd, indem ich die Ammoniakverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd fällte. Der blaue, nicht mit Wasser gewaschene Niederschlag, weil dieses ihn zersetzt, wird so gut wie möglich gepresst, um das salpetersaure Ammoniak und das überschüssige Silbersalz zu entfernen, und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Er bildet dann ein wirkliches Silbersalz von pechschwarzer Farbe. Seine Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0,400 gaben 0,091 metallisches Silber.
 0,400 „ 0,162 Wasser und 0,551 Kohlensäure.
 II. 0,400 „ 0,087 metallisches Silber.
 0,400 „ 0,159 Wasser und 0,541 Kohlensäure.
 III. 0,120 „ 0,026 metallisches Silber.
 0,351 „ 0,135 Wasser.

IV. 0,367 gaben 0,132 Wasser.

I. 0,351 „ 12,5 C. C. Stickgas bei 16° u. 0,864^m Druck.

II. 0,293 „ 10,625 „ „ „ 15° u. 0,765^m Druck.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
64 At. Kohlenstoff	4897 — 38,1 — 38,1	37,4	„	„	„
86 — Wasserstoff	537 — 4,1 — 4,4	4,3	3,9	4,0	„
6 — Stickstoff .	531 — 4,1 — 4,2	4,3	„	„	„
40 — Sauerstoff	4000 — 31,1 — 28,9	30,5	„	„	„
2 — Silberoxyd	2903 — 22,6 — 24,4	23,5	23,2	„	„
	12868 100,0 100,0	100,0			

Die durch die Analyse der Bleiverbindung des Phloridzeins, welche durch Zersetzung des phloridzeinsäuren Ammoniaks mit dreifach basischem essigsauren Bleioxyd dargestellt war, erhaltenen Resultate stimmen vollkommen mit dieser Formel überein; man erhielt nämlich:

I. Von 0,500 bei 135° im leeren Raume getrockneter Materie 0,211 schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,529 gaben 0,222 schwefelsaures Bleioxyd.

Diefs gibt in Procenten:

	I.	II.
Bleioxyd	30,55	30,87
was mit der Formel $C_{64} H_{84} N_6 O_{39}$, 3 PbO übereinstimmt.		
Diese gibt:		

	in 100 Th.
$C_{64} H_{84} N_6 O_{39} =$	9853,2
3 PbO	4183,5 — 29,8
	14036,7.

Stellt man die verschiedenen Resultate zusammen, so hat man:

214. *Staufs, chemische Untersuchungen über das Phloridzin.*

Die Chemiker werden einsehen, mit welchem Vorbehalt ich diese Formeln vorschlagen muß; sie werden die Schwierigkeiten eines Gegenstandes mit in Betracht ziehen, welchen ich nicht zu meiner ersten Arbeit gewählt haben würde, wenn ich nicht in gewisser Art, als Mitarbeiter an der Entdeckung des Phloridzins, die Verbindlichkeit auf mich genommen hätte, die Kenntniss seiner Eigenschaften zu erweitern.

Ich habe mich im Laufe dieser Abhandlung darauf beschränkt, die Analysen durch, so zu sagen rohe, Formeln auszudrücken. Wenn diese später irgend eine Modification erleiden sollten, so wage ich zu hoffen, daß die Sorgfalt, welche ich auf die Ausführung der Analysen selbst verwendet habe, sie vor jeder bedeutenden Veränderung schützen werde.

Einwirkung der Alkalien.

Das Phloridzin löst sich in Alkalien leicht auf, ohne daß es davon verändert wird. Die Auflösungen sind alle blafs-gelb gefärbt, und lassen sich bei Abschlufs von Sauerstoff, unendlich lang aufbewahren. Setzt man zu einer, seit 8 Monaten bereiteten Auflösung eine Säure, so schlägt sich krystallisirtes Phloridzin nieder. Eine kochende Kalilauge von 45° Baumé scheint wie die Säuren zu wirken, indem sie den Zucker in eine schwarze Säure umwandelt.

Die Alkalien begünstigen nicht allein die Auflösung des Phloridzins, sondern dieses erleichtert auch die Auflösung der Basen. Setzt man Phloridzin zu einer Kalkmilch, so verschwindet diese nicht allein, sondern es hat sich gleichzeitig auch viel Kalk aufgelöst. Verdampft man diese Auflösung rasch

unter der Luftpumpe, so erhält man eine gelbe krystallinische Masse. Ihre Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 1,246 gaben 0,457 schwefelsauren Kalk.

II. 1,500, dargestellt durch Niederschlagen einer überschüssiges Phloridzin enthaltenden Auflösung von Phloridzinkalk mit Alkohol, gaben 0,540 schwefelsauren Kalk. Diefes gibt in 100 Th.:

	I.	II.
Kalk	15,2	— 14,9

und entspricht einer zweibasischen Verbindung des bei 106° getrockneten Phloridzins; nämlich:

$C_{32} H_{36} O_{15}$	4173,6	
2 CaO	712,0	— 14,6
	<hr/>	
	4885,6.	

Die Kalkverbindung des Phloridzins besitzt, wie das Kalksaccharat die Eigenschaft eine sehr beträchtliche Quantität Kupferoxydhydrat aufzulösen. Ich habe diese Verbindung nicht untersucht.

Wie der Kalk, so verbinden sich auch Baryt und Strontian mit dem Phloridzin.

Die Barytverbindung erhält man von sehr constanter Zusammensetzung durch Fällung einer Auflösung von Phloridzin in Holzgeist mit einer Auflösung von Baryt in derselben Flüssigkeit. Der mit Holzgeist gewaschene, rasch gepresste und bei Luftausschluss getrocknete Niederschlag ist das Barytsalz; es hält immer noch etwas Holzgeist zurück. Seine Analyse gab:

I. 0,320 gaben 0,147 schwefelsauren Baryt.

II. 1,000 „ 0,458 „ „

III. 0,922 „ 0,420 „ „

IV. 0,700, entsprechend 0,491 organischer Materie, gaben 0,260 Wasser und 1,035 Kohlensäure.

Dies macht in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.
Baryt	30,19	— 30,05	— 29,8	— „
Kohlenstoff . . .	„	— „	— „	— 58,34
Wasserstoff . . .	„	— „	— „	— 5,8
Sauerstoff . . .	„	— „	— „	— 35,8

was übereinstimmt mit der Analyse des trockenen Phloridzins und für den Baryt mit der Formel:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_{32} \text{H}_{36} \text{O}_{45} & . & . & . & 4173,7 \\
 2 \text{BaO} & . & . & . & 1913,7 \quad \text{—} \quad 31,1 \\
 \hline
 & & & & 6087,3.
 \end{array}$$

Setzt man die Auflösungen der Verbindungen des Phloridzins mit Alkalien der Luft aus, so absorbiren sie rasch Sauerstoff, indem sich ihre gelbe Farbe in eine rothbräunliche umändert; ihre starke alkalische Reaction verschwindet hierbei fast vollkommen. Es bildet sich bei dieser Reaction Kohlensäure, Essigsäure und ein rothbräunlicher Farbstoff. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Elemente, die unter Einfluß der Säuren in Zucker übergehen, sich in Essigsäure und das Phloretin in die bräunliche Materie verwandeln. Dieselbe Materie bildet sich auch, wenn man das Phloretin dem Einflusse der feuchten Luft und eines Alkali's aussetzt. Es spricht diese Einwirkung noch dafür, daß, wie schon erwähnt, die Alkalien sich gegen das Phloridzin wie die Säuren verhalten.

(Annal. de Chimie et de Phys. Bd. LXIX. S. 367.)