3. *Phloridzin*. — Es ist mir nicht gelungen, den Zucker so rein zu gewinnen, daß sich seine Eigenschaften studiren lassen. Das Phloridzin wurde längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure bei 80 bis 90° digerirt, nach dem Erkalten die Flüssigkeit vom Phloretin abfiltrirt, mit kohlensaurem Baryum behandelt, wieder filtrirt und zum Syrup verdunstet. Der Syrup war stark braun gefärbt und wurde deshalb mit absolutem Alkohol ausgezogen, der viel der färbenden Substanz ungelöst liefs, jedoch beim Verdunsten wieder braun gefärbte Zuckerkrystalle lieferte. Durch mehreremale wiederholte Ausfällung mit Bleiessig, Behandlung mit Thierkohle u. s. w. konnte keine Entfärbung herbeigeführt werden und schliesslich war durch Einwirkung der verschiedenen Reagentien der Zucker so verändert, daß er über Schwefelsäure nicht mehr krystallisirte, sondern selbst noch nach einem halben Jahre einen gefärbten Syrup bildete. Im Vacuum trocknete er zu einer festen, wie es schien krystallinischen Masse ein, die aber an der Luft rasch zerfloß. Es scheint mir, daß der Bleiessig allmählig eine Umänderung des Traubenzuckers, vielleicht in Glucinsäure bewirkt.

6. Notiz über Phloretin ;

von *O. Schmidt* und *O. Hesse*.

Phloretin absorbirt sehr leicht Chlor und Brom und liefert damit Verbindungen, die theilweise in hübschen Krystallen anschiefen, mit Chlor dargestellt aber so schwierig zu reinigen sind, daß wir uns darauf beschränkten, nur die mit Brom erhaltenen näher zu untersuchen.

Uebergießt man fein zerriebenes Phloretin mit Aether und tropft zu dem kalt gehaltenen Gemische Brom, so wird

dieses unter schwacher Erwärmung sogleich absorbirt. Findet eine bemerkbare Absorption von Brom nicht mehr statt, so hat man bei Anwendung von etwa 20 Grm. Phloretin ein Gemenge von dreifach- und vierfach-gebromtem Phloretin, aus dem sich aber durch Krystallisation weder das eine noch das andere ganz rein abscheiden läßt. Wir geben die analytischen Resultate der ersten, dritten und fünften Fraction. (Die Substanz wurde vor der Analyse bei 100° getrocknet.)

1. 0,234 Grm. lieferten 0,277 Grm. Kohlensäure und 0,044 Grm. Wasser.
3. 0,143 Grm. lieferten 0,1705 Grm. Kohlensäure und 0,029 Grm. Wasser.
5. 0,111 Grm. lieferten 0,139 Grm. Kohlensäure und 0,027 Grm. Wasser.

	$C_{15}H_{10}Br_4O_5$	1.	3.	5.	$C_{15}H_{11}Br_3O_5$
G	30,51	32,2	33,6	34,1	35,21
H	1,69	2,0	2,2	2,6	2,15.

Diese Analysen zeigen, daß das Tribromphloretin in Alkohol etwas löslicher ist, als das Quadribromphloretin.

Wir behandelten unseren ganzen Vorrath an gebromtem Phloretin wiederum mit Brom und erwärmten zur Unterstützung der Reaction das Gemisch gelinde. Nachdem die Absorption des Broms aufgehört hatte, wurde die Substanz zur Entfernung des Broms, der Bromwasserstoffsäure und einiger anderen Verbindungen mit vielem Wasser ausgekocht, wobei der Rückstand bröcklich wurde, sich dann in starkem kochendem Alkohol leicht löste und beim Erkalten in kleinen Nadeln herauskrystallisirte. Die alkoholische Lösung lieferte beim Vermischen mit ihrem gleichen Vol. kochenden Wassers einen blafsgelblichen krystallinischen Niederschlag, welcher mehreremal mit verdünntem Alkohol ausgekocht und zuletzt aus starkem kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. — Die Krystalle verloren bei 100° nichts am Gewicht.

1. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2165 Grm. lieferten 0,2415 Grm. Kohlensäure und 0,037 Grm. Wasser.

0,237 Grm. lieferten 0,301 Grm. Bromsilber.

2. Zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

0,367 Grm. lieferten 0,408 Grm. Kohlensäure und 0,069 Grm. Wasser.

	Berechnet nach $C_{15}H_{10}Br_4O_5$		1.	2.
C	180	30,51	30,4	30,3
H	10	1,69	1,9	2,0
Br	320	54,23	54,0	—
O	80	13,57	—	—
	590	100,00.		

Das Quadribromphloretin bildet blafsgelbliche kleine Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten, zwischen 205 und 210° schmelzen, sich hierbei dunkelroth färben und unter Schäumen zersetzen. In kochendem Wasser ist es unlöslich, in kochendem Alkohol wenig löslich, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung nicht sogleich wieder vollständig ab; in Aether ist es ziemlich leicht löslich und die gelbe Lösung ist zwar durch Thierkohle etwas zu entfärben und scheidet zuerst farblose Krystalle ab, die aber nach kurzer Zeit eben so gelb gefärbt sind, wie zuvor. Natronlauge und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe; die ammoniakalische Lösung färbt sich nach einiger Zeit braun. Kalkwasser färbt es beim Kochen violett, indem sich eine gleich gefärbte amorphe Substanz bildet.

Quadribromphloretin wird auch bei Behandlung des Phloridzins mit Brom erhalten. Etwa. 1 Grm. Phloridzin wurde mit Aether übergossen und so viel Brom hinzugesetzt, als absorhirt wurde. Es löste sich fast alles Phloridzin und die Lösung wurde über Kalk und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Rückstand bestand im Wesentlichen aus gebromtem Phloretin und wurde, um etwa noch beigemengtes Phloridzin zu zersetzen, mit wenig

Schwefelsäure behandelt. Das Ungelöste reinigten wir durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

0,2225 Grm. lieferten 0,255 Grm. Kohlensäure und 0,0375 Grm. Wasser.

	Berechnet nach $C_{16}H_{10}Br_4O_5$	Gefunden
C	30,51	31,2
H	1,69	1,8.

Ueberschüssiges Brom zersetzt das Phloretin, namentlich in der Wärme. Kochendes Wasser entzieht dann der knetbaren Masse Stoffe, die sich beim Erkalten in Prismen absetzen und von Ammoniak leicht gelöst werden. Die ammoniakalische Lösung ist zuerst braun, färbt sich allmählig an der Luft schön purpurviolett und später wieder braun.

Erste Krystallisation : Weiße verfilzte Nadeln, zwischen 97 und 104° schmelzend, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrend und bei 90° 2,8 pC. Wasser verlierend.

0,196 Grm. bei 90° getrocknet lieferten 0,224 Grm. Kohlensäure und 0,041 Grm. Wasser.

Zweite Krystallisation : Blaß röthlich gefärbte Nadeln, 9,5 pC. Krystallwasser enthaltend.

0,181 Grm. der bei 95° getrockneten wasserfreien Substanz lieferten 0,162 Grm. Kohlensäure und 0,029 Grm. Wasser.

Der Rest der beiden Krystallisationen wurde mit Bromwasser behandelt und das Gemisch zur Entfernung des ungebundenen Broms gelinde erwärmt. Die Substanz backte hierbei zusammen, wurde aber beim Erkalten der Flüssigkeit fest, färbte sich bei 80° etwas röthlich, erlitt jedoch einen so unbedeutenden Verlust, daß sie kein Krystallwasser mehr zu enthalten schien.

0,264 Grm. lieferten 0,2045 Grm. Kohlensäure und 0,030 Grm. Wasser.

Die aus den drei Analysen berechneten Zahlen liegen zwischen denen, welche das einfach- und das dreifach-gebromte Phloroglucin verlangt, und da diese Substanzen sich aufser-

dem gegen Ammoniak dem Phloroglucin ähnlich verhalten, so vermuthen wir, daß sie Gemenge mehrerer Bromsubstitutionsproducte des Phloroglucins sind.

	$C_6H_3BrO_3$	1.	2.	3.	$C_6H_3Br_3O_3$
G	35,12	31,1	24,4	21,1	19,83
H	2,43	2,3	1,7	1,2	0,82.

Greifswald, 16. Februar 1861.

Ueber Cäsium und Rubidium.

(Aus einem Schreiben von R. Bunsen an H. Kp.)

Die erste ausführlichere Untersuchung der beiden neuen, von Kirchhoff und mir durch Spectralanalyse aufgefundenen Elemente hoffen wir in kurzer Zeit vollendet zu haben. Beide Körper sind in ihren Verbindungen dem Kalium zum Verwechseln ähnlich und können weder durch Reagenzien noch durch das Löthrohr von demselben unterschieden werden. Sie lassen sich nur im Spectralapparate in kleineren Mengen erkennen und machen daher dieß Instrument zu einem unentbehrlichen bei analytischen Arbeiten.

Das erste der beiden Metalle haben wir *Rubidium* genannt, von *rubidus*, dunkelroth, in Beziehung auf zwei sehr merkwürdige Spectrallinien desselben, welche noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie *A* liegen und daher in einen Theil des Sonnenspectrums fallen, der nur noch durch außerordentliche Hilfsmittel dem Auge sichtbar zu machen ist. In größter Menge haben wir das Metall in den Lepidolithen angetroffen: der zu Rozena in Mähren vorkommende enthält ungefähr $\frac{2}{1000}$ seines Gewichts an Rubidiumoxyd; reicher