

Über das Phloretin.

Von Prof. Dr. H. Hlasiwetz in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 5. Juli 1853.)

Dieser interessante Körper hat sowohl für sich als auch in der Form seiner Zuckerverbindung als Phloridzin schon mehrfach die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen.

Die letzten Mittheilungen hierüber verdanken wir Roser und Strecker ¹⁾, davon der letztere aus mehreren dafür vorgeschlagenen Formeln $C_{30}H_{14}O_{10}$ als die richtige bezeichnete.

Eine nähere Deutung dieser Formel ist noch nicht versucht worden. Vermuthet wurde jedoch mehrfach, es möchte das Phloretin eine chemische Ähnlichkeit mit dem Saligenin besitzen, das Phloridzin mit dem Salicin verwandt sein.

Dieser Ansicht widersprach schon in der citirten Abhandlung Strecker; meine in der Absicht angestellten Versuche, durch das Studium der Zersetzungsproducte dieses Körpers seine eigentliche Natur kennen zu lernen, können, wie ich glaube, es vollkommen beweisen, dass wir es hier mit einem, in eine ganz andere Classe von Verbindungen gehörigen Körper zu thun haben, als der, die auch das Saligenin umschliesst.

Die Zersetzung, die das Phloretin durch kaustische Alkalien erleidet, ist sehr geeignet hierüber aufzuklären. Ich habe durch Behandlung mit Kalilauge zwei neue Substanzen erhalten, eine Säure und einen indifferenten Körper, beide krystallisirt und sonst chemisch wohl charakterisirt, von denen ich in dem Folgenden Gewinnung und Eigenschaften mitzuthellen mir erlaube, die einen Schluss gestatten auf die wahre Formel des Phloretins sowohl, als auch über den Platz den man diesem Körper wird anweisen müssen.

Phloretin wurde in Kalilauge (1·25 spec. Gew.) gelöst (2 Loth in etwa 400 CC.) und die gelbe Flüssigkeit in einer Silberschale kochend eingedampft, bis sie dick und breiig wurde und ein anfan-

¹⁾ Annal. d. Ch. u. Pharm. Bd. 74, S. 178 und 184.

gendes Schmelzen statthatte. Erhitzt man weiter, so wird die braune Masse lichter und es hat eine tiefer eingreifende Zersetzung Statt, die man vermeiden muss, will man an den neuen Producten nicht Verluste erleiden.

Bis dahin bemerkt man keine Gasentwicklung, und ich habe es zweckmässig befunden, die Einwirkung der Wärme zu unterbrechen, wenn die Masse die erwähnte breiige Consistenz erreicht hatte, zumal mich andere Versuche gelehrt hatten, dass die Zersetzung schon durch blosses anhaltendes Kochen mit der Lauge zu Ende geführt werden kann.

Bei meinen ersten Versuchen zersetzte ich nun die wiederaufgelöste Kalimasse, die eine braune Farbe besitzt, mit verdünnter Schwefelsäure, brachte das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne und zog die rückständige Salzmasse mit Alkohol aus; den Alkohol destillirte ich ab, und behandelte den Rest wieder mit Wasser. Aus dieser Flüssigkeit erhielt ich bei passender Concentration zweierlei Krystalle, davon die einen zuerst anschossen und gelb oder bräunlich gefärbt waren, die letzteren in den Mutterlaugen sich befanden und aus diesen ziemlich farblos krystallisirten. Zuletzt war es aber sehr mühsam durch Krystallisation die beiden Körper zu trennen, Verluste durch das wiederholte Auflösen etc. waren unvermeidlich, die Krystalle mussten mechanisch gesondert werden, und das Missliche aller dieser Umstände veranlasste mich, nachdem ich mir über das Verhalten der neuen Substanzen mehrere Erfahrungen gesammelt hatte, einen andern Weg einzuschlagen, bei dem ich stehen blieb und den ich nunmehr als vollkommen befriedigend empfehlen kann.

Es ist leicht, sich nach der folgenden Methode in kurzer Zeit eine ansehnliche Menge der beiden merkwürdigen Körper zu verschaffen.

Die breiige, nicht geschmolzene Kalimasse wird in Wasser gelöst und sofort ein Strom Kohlensäure hindurch geleitet, bis das überschüssige Ätzkali in kohlensaures verwandelt ist. Hierauf wird das Ganze im Wasserbade abgedampft, bis es zu erstarren anfängt. Diese noch sehr braune Masse wird nun mit starkem Alkohol 5 bis 6 Mal gut ausgekocht. Der Rückstand (a) wird aufbewahrt.

Die rothbraunen filtrirten Tincturen bringt man in ein verschliessbares Gefäss, und setzt so lange Äther hinzu als man noch eine Ausscheidung bemerkt, wozu meistens etwa das doppelte Volumen des angewandten Weingeistes erforderlich ist.

Auf den Ätherzusatz trübt sich sogleich das Ganze und es sondert sich in zwei Schichten, eine dicke ölige, schwere, die am Boden des Gefäßes sich ansammelt, und darüber stehend das anfangs milchige Ätherweingeist-Gemisch.

Über Nacht hat es sich ganz geklärt, es wird abgegossen und durch Destillation der Äther wiedergewonnen; hierbei gewinnt man meistens noch eine ganz kleine Menge desselben Körpers, der sich ausgeschieden hatte. Diese gefällte zweite Flüssigkeitsschicht ist nichts anderes als eine sehr concentrirte Lösung des Kalisalzes einer neuen Säure, das sich in Weingeist zwar leicht löst, in Äther aber ganz unlöslich ist und also gefällt wird. (Dass ich es überhaupt auf diese Weise und nicht durch blosses Abdestilliren des Alkohols darstelle, geschieht darum, weil beim langen Sieden sich die Flüssigkeit etwas zersetzt, was man schon an dem Tiefbraunwerden derselben erkennt, und dann ein sehr gefärbtes unreines Product gibt.)

Man verdünnt diese Lösung mit etwas Wasser, verjagt durch Kochen die letzten Antheile von Äther und Alkohol, und nachdem sie wieder syrupsdick geworden und erkaltet ist, zersetzt man sie sofort mit Salzsäure bis zur entschieden sauren Reaction.

Als bald erfüllt sich die Flüssigkeit mit Krystallen und nach kurzer Zeit ist sie zu einem Krystallbrei erstarrt, der die Säure mit etwas Chlorkalium gemischt enthält.

Das Ganze lässt man auf einem Filter abtropfen, presst es zwischen Papier und trennt nun die Säure von dem Chlorkalium durch Ausziehen mit starkem Alkohol.

Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols schießen starke prismatische Krystalle an, die wiederholt umkrystallisirt werden. Am besten ist es, das Umkrystallisiren aus Wasser vorzunehmen, worin sie etwas weniger löslich sind als in Alkohol.

Es war oft gar nicht nothwendig Entfärbungsmittel anzuwenden, denn nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren waren sie meist vollkommen farblos.

Aber es kann sein, dass man beim langsamen Krystallisiren einige Krystalle anderer Art bemerkt, die sich in der Regel durch ihre dunkle Färbung verrathen, die einer zweiten Substanz angehören, deren Gewinnung ich sogleich beschreiben werde.

In diesem Falle bringt man die Lösung durch Verdampfen zu stärkerer Concentration und stört die Krystallisation durch Umrühren

bis zum Erkalten der Masse. Der andere Körper bleibt in der Mutterlauge. Den Krystallbrei presst man schnell zwischen Papier ab und krystallisirt dann um. Die so gereinigte Substanz ist, wie bemerkt, eine Säure, die ich als Phloretin-Säure weiter abhandeln werde.

Der Kalirückstand (a) von den Auskochungen mit Alkohol enthält nun noch die grösste Menge eines anderen Körpers, der gleichzeitig gebildet wurde, der keine sauren Eigenschaften hat.

Obwohl er im reinen Zustande in Alkohol leicht löslich ist, so geht er doch mit kohlen-sauren Alkalien eine Verbindung ein, die diesem Lösungsmittel widersteht, denn nur ganz kleine Mengen desselben finden sich bei dem phloretinsauren Kali.

Die Hauptmenge desselben erhält man erst, wenn man die mit Weingeist erschöpfte Kalimasse mit einer stärkeren Säure zersetzt.

Zu dem Ende wird sie in Wasser gelöst und bis zur entschiedenen sauren Reaction verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt.

Man kann sofort, ohne von dem herausfallenden schwefelsauren Kali abzufiltriren, alles auf dem Wasserbade zur Trockne bringen und die Salzmasse mit starkem Alkohol oder besser mit Ätheralkohol auskochen, bis sie vollständig weiss erscheint.

Die alkoholischen Flüssigkeiten destillirt man wieder ab, verjagt aus dem mit Wasser verdünnten Rückstand den Rest des Weingeistes durch Kochen und lässt nun krystallisiren. Sehr bald nach dem Erkalten wird man eine reichliche Krystallisation eines noch stark gefärbten Körpers finden, dessen hervorstechendste Eigenschaft ist, dass er sehr süss schmeckt, wesshalb er bis auf Weiteres Phloroglucin genannt sein mag.

Die Mutterlauge geben bei neuem Verdampfen noch ansehnliche Mengen desselben.

Ausser diesen beiden Körpern bildet sich bei der angeführten Zersetzung des Phloretins kein weiteres Product. Ich habe mich davon mit grosser Sorgfalt zu überzeugen gesucht, und die Versuche vielfach und in verschiedener Weise wiederholt. Das Detail derselben übergehe ich jedoch, denn sie laufen schliesslich in das vorstehende Verfahren zusammen.

Phloretinsäure.

Ich glaube dem ersten der beiden gefundenen Körper keinen passenderen Namen geben zu können, wenn gleich unter diesem

bis jetzt meistens ein stickstoffhaltiger amorpher brauner Körper verstanden wird, den Stass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phloridzin dargestellt hat, und für den doch im Grunde dieser Name nicht ganz bezeichnend ist. Dass er aber ein Nitrosubstitut der neuen Säure ist, die ich beschreiben will, bezweifle ich mit Grund; seine Zusammensetzung gestattet wenigstens keine solche Beziehung zu derselben.

Die reine Phloretinsäure krystallisirt aus Wasser in schönen, oft zolllangen glänzenden gebrechlichen Prismen, die meistens sternförmig gruppirt sind. Aus Alkohol werden dieselben stärker erhalten, am schönsten aber aus Äther, worin die Säure am löslichsten ist. Wenn die ätherische Lösung durch freiwilliges Verdunsten syrupdick geworden ist, so erhält man bei grösseren Mengen Substanz, Krystalle von mehr als Zolllänge und bis nahezu $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke. Sie halten sich an der Luft unverändert und reagiren stark sauer. Ihr Geschmack ist etwas herb, säuerlich adstringirend.

Ihre wässerige Lösung zersetzt kohlen saure Salze leicht und gibt nur mit Bleiessig, salpetersaurem Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul Niederschläge. Die beiden letzteren sind krystallinisch.

Eisenchlorid färbt dieselbe grün.

Mit Ammoniak versetzt und mit Luft geschüttelt, färbt sie sich roth. Silbersalpeter wird auf Zusatz von etwas Ammoniak beim Erwärmen reducirt. Bleichkalklösung färbt sie vorübergehend rothbraun.

In kalter Salzsäure ist sie unlöslich, die erhitzte Lösung bräunt sich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie, schwach erwärmt, farblos, beim weiteren Erhitzen wird die Flüssigkeit grünbraun. Braunstein bewirkt keine Farbenveränderung.

In Salpetersäure ist sie sogleich mit rothbrauner Farbe löslich. Die wässerige Lösung kann ohne bemerkbare Zersetzung anhaltend gekocht werden. Zerrieben, mit Wasser befeuchtet und in einer Ammoniak-Atmosphäre stehen gelassen, zerfließt sie und wird gelbroth. Die Phloretinsäure erleidet weder beim Trocknen bei 100°, noch beim Schmelzen einen Gewichtsverlust. Sie schmilzt bei 128 bis 130° C. und erstarrt krystallinisch.

Sie gibt beim weiteren Erhitzen einen stechenden Dampf, brennt, gibt sehr wenig Kohle und verschwindet ohne Rückstand.

Die Analysen derselben haben ergeben ¹⁾:

I.	0·314	Gr. Substanz	gaben	0·742	Gr. Kohlensäure	und	0·185	Gr. Wasser
*II.	0·2912	„	„	0·6888	„	„	0·1662	„
°III.	0·3048	„	„	0·7198	„	„	0·1785	„
IV.	0·286	„	„	0·677	„	„	0·172	„

In 100 Theilen:

berechnet			gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₈	— 108 —	64·66 —	64·44 —	64·51 —	64·40 —	64·52
H ₁₁	— 11 —	6·38 —	6·54 —	6·34 —	6·50 —	6·68
O ₆	— 48 —	28·76 —	29·02 —	29·15 —	29·10 —	28·80
	162 —	100·00 —	100·00 —	100·00 —	100·00 —	100·00.

(Zu jeder Analyse diene Substanz von neuer Bereitung.)

Die Formel C₁₈H₁₁O₆, die ich berechnet habe, ist aus den übereinstimmenden Analysen der Salze abgeleitet, die den besten Anhaltspunkt für ihre Feststellung abgeben, denn sie sind sämmtlich wohl krystallisirt und leicht rein zu erhalten. Der einfachste Weg sie zu gewinnen ist, dass man die kohlensauren Salze der betreffenden Basen durch eine Lösung der Phloretinsäure zersetzt.

Kalisalz.

Aus kohlensaurem Kali und wässriger Lösung der Phloretinsäure oder durch Mischen einer Lösung von Phloretinsäure mit Kalilauge, Sättigen mit Kohlensäure, Abdampfen, Ausziehen der trockenen Masse mit starkem Alkohol. Ein Überschuss von Alkali verursacht dass sich die Lösung an der Luft braun färbt.

Das Salz krystallisirt aus der freiwillig verdunsteten alkoholischen Lösung strahlig oder bei grösseren Mengen in prismatischen Blättern, die oft eine ansehnliche Grösse erreichen. Von den dicken Mutterlaugen wird es zwischen Papier abgepresst und wiederholt umkrystallisirt. Es ist farblos, schmeckt erwärmend salzig, verwittert an der Luft und verliert beim Trocknen bei 100° C. sein Krystallwasser vollkommen.

¹⁾ Alle in dieser Untersuchung angeführten Analysen sind mit chromsaurem Bleioxyd und einer vorgelegten Schichte Kupferoxyd gemacht worden. Die mit * bezeichneten hat mein Assistent, Herr Fr. Bukeisen, ausgeführt.

Zur Analyse wurde das Salz im Wasserbade getrocknet.

- I. 0·287 Gr. Substanz gaben 0·551 Gr. Kohlensäure und 0·127 Gr. Wasser
 II. 0·323 „ „ „ 0·136 schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden	
C ₁₈	— 108 —	52·68	—	52·36
H ₁₀	— 10 —	4·87	—	4·91
O ₅	— 40 —	19·53	—	19·99
KO	— 47 —	22·92	—	22·74
	205	100·00	—	100·00.

Die Formel des Salzes ist daher : $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{KO}$.

Natronsalz.

Wie das Vorige dargestellt. Aus der sehr concentrirten Lösung, die sich leicht an der Luft röthlich färbt, krystallisirt es in strahligen Prismen, die beim Liegen an der Luft verwittern.

Nach dem Trocknen bei 100° gaben :

0·516 Gr. Substanz, 0·191 Gr. schwefels. Natron.

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₈	— 108 —	„	—	„
H ₁₀	— 10 —	„	—	„
O ₅	— 40 —	„	—	„
NaO	— 31 —	16·40	—	16·15
	189			

Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NaO}$.

Magnesiumsalz.

Aus kohlensaurer Bittererde und Phloretinsäurelösung. Farblose, wavelitartige Krystallanhäufungen.

Barytsalz.

Durch Eintragen von kohlensaurem Baryt in eine erwärmte Lösung der Säure bis zum Aufhören des Aufbrausens erhalten. Krystallisirt in sehr schönen langen, durchsichtigen, flachen Prismen. Bei 100° werden sie opak.

- I. 0·3786 Gr. Substanz gaben (bei 100° getrocknet) 0·6258 Gr. CO₂ u. 0·141 Gr. HO.
 II. 0·416 „ „ „ „ „ 0·205 „ BaO·SO₃
 *III. 0·2961 „ „ „ „ „ 0·1454 „ „ „

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C ₁₈	— 108 — 46·03	— 46·08	— "	— "
H ₁₀	— 10 — 4·26	— 4·14	— "	— "
O ₅	— 40 — 17·06	— "	— "	— "
BaO	— 76·6 — 32·65	— "	— 32·37	— 32·26
234·6 — 100·00				

Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{BaO}$.

Zinksalz.

Dargestellt wie das Barytsalz. Man muss jedoch die Lösung siedend filtriren, denn das Salz ist sehr schwer löslich und fällt sogleich aus der heissen Flüssigkeit in prächtigen glänzenden, flachen Prismen und Blättern heraus, die sich beim Abdampfen vermehren. Es ist nächst dem Barytsalze das schönste der untersuchten Salze; die atlasglänzenden Blätter haben ohngefähr das Aussehen des Cholerins. Es ist luftbeständig.

* 0·2973 Gr. Subst. gaben (bei 100° getrocknet) 0·5938 Gr. CO₂ u. 0·1358 Gr. HO.

Berechnet		Gefunden	
C ₁₈	— 108 — 54·40	— 54·47	
H ₁₀	— 10 — 5·03	— 5·04	
O ₅	— 40 — "	— "	
ZnO	— 40·5 — "	— "	
198·5			

Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{ZnO}$.

Silbersalz.

Man erhält dasselbe leicht durch Fällen einer reinen Lösung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei blendendweisser Nadeln, der sogleich bei Lichtabschluss filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden muss. Zwischen Papier abgepresst lässt man ihn im Dunkeln lufttrocken werden, und hierauf kann er bei 100° weiter entwässert werden. Das Salz ist sehr empfindlich für den Lichteinfluss und daher trotz aller Vorsicht meistens etwas gefärbt. Ebenso färbt es sich, wenn das noch feuchte Salz ins Wasserbad gebracht wird. Es ist leicht löslich in Essigsäure und Ammoniak.

* I. 0·3976 Gr. Substanz gaben 0·5638 Gr. Kohlensäure u. 0·1368 Gr. Wasser

II. 0·312 " " " 0·124 " Silber

III. 0·400 " " von anderer Bereitung gaben 0·156 Gr. Silber.

In 100 Theilen:

berechnet		gefunden		
		I.	II.	III.
C ₁₈	— 108 — 39·41	— 38·67 —	— " —	— " —
H ₁₀	— 10 — 3·63	— 3·82 —	— " —	— " —
O ₅	— 40 — 14·61	— " —	— " —	— " —
AgO	— 116 — 42·33	— " —	— 42·68 —	— 41·88
274 — 100·00.				

Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{AgO}$.**Quecksilbersalze.**

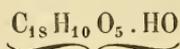
Sie entstehen schon beim Vermischen der Säurelösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und neutraler Oxydlösung. Es sind krystallinische Niederschläge.

Der mit dem Oxydulsalz erzeugte bildet prismatische Nadeln, der mit dem Oxydsalz durchsichtige tafelförmige Krystalle.

Die Äther-Verbindung der Phloretinsäure suchte ich durch Behandeln einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas zu erhalten.

Dabei wurde die Flüssigkeit braunroth, und als ich sie später im Wasserbade verdampfte, hinterblieb ein schön dunkelpurpurroth gefärbter Syrup, der spärlich kleine Krystalle ansetzte, die im reinen Zustande farblos sein mögen, deren Menge aber nicht hinreichte, weitere Versuche damit anzustellen.

Die Salze der Phloretinsäure entwickeln beim Erhitzen einen reizenden Dampf, dessen Geruch an Phenylalkohol erinnert. Die Phloretinsäure ist dem Vorstehenden zufolge einbasisch, ihr entspricht die Formel



die ihrer Salze ist dann allgemein: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{MO}$.

Ich wende mich nun zur Beschreibung des zweiten Zersetzungsproductes des Phloretins, welches weder saure noch basische Eigenschaften zeigt, dessen ich anfangs unter dem Namen

Phloroglucin

gedacht habe. Ich will von vornherein bemerken, dass dieser Körper die grösste Ähnlichkeit mit dem Orcin hat. So lange ich keine

Elementaranalyse desselben gemacht hatte, war ich in der That in Versuchung, ihn geradezu für dasselbe zu nehmen, so vieles hat er mit diesem Flechtenstoff gemein.

Allein es gibt doch ausser dem Unterschied in der Zusammensetzung einige besondere Kennzeichen für ihn, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Vor Allem lässt er sich so wie das Orcin nur schwierig farblos erhalten. Die, nach dem eingangs angegebenen Verfahren zunächst erhaltenen Krystalle sind immer stark gefärbt. Nach vielen Versuchen fand ich für das beste sie so zu reinigen, dass ich die wässrige Lösung derselben mit etwas Bleizuckerlösung versetzte (die keine Fällung hervorbringt) und sofort Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit leitete.

Das herausfallende Schwefelblei entfärbt bis zu einem gewissen Grade sehr schnell, die Flüssigkeit wird licht weingelb und gibt, nachdem sie wieder etwas eingedampft ist, den Körper in Krystallen, die, besonders wenn man die Operation einige Male wiederholt hatte, nur noch einen gelblichen Stich haben. Sie haben das Eigenthümliche, dass sie das Färbende einer wässrigen Lösung vollständig an sich ziehen, so dass diese, in dem Maasse als mehr herauskrystallisirt, immer farbloser wird.

Das ist aber weniger der Fall bei einer Ätherlösung. Lässt man die schon möglichst entfärbte Substanz aus Äther, worin sie sich schon in der Kälte leicht löst, krystallisiren und giesst bei Zeiten die Mutterlauge ab, so sind die Krystalle fast farblos, die Lauge bleibt gefärbt und nunmehr können sie wie angegeben noch einmal aus Wasser umkrystallisirt werden und erscheinen dann ungefärbt.

Es sind Krystalle des rhombischen Systems, die bei langsamem Verdunsten leicht die Grösse einer Linse erreichen, meistens unregelmässig entwickelte Prismenflächen zeigen, hart sind, zwischen den Zähnen knirschen und viel süsser schmecken als Zucker.

Ihre Lösungen verändern Pflanzenpigmente nicht. Aus concentrirten wässrigen Lösungen krystallisirt der Körper sehr schnell, langsamer aus Weingeist und Äther. In letzterem ist er am löslichsten. Aus absolutem Äther werden die Krystalle wasserfrei erhalten, die aus wässriger Lösung enthalten Krystallwasser.

Die wässrige Lösung verhält sich gegen Reagentien in folgender Weise:

Von Metallsalzen wird sie, mit Ausnahme von Bleiessig, nicht gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird reducirt, ebenso Silberlösung beim Erhitzen und besonders schnell auf Zusatz von etwas Ammoniak. Eisenchlorid bewirkt eine intensiv violetrothe Färbung; sie ist der des Phloridzins fast gleich. Bleichkalklösung gibt eine rothgelbe Färbung. Sie verblasst aber sogleich, wenn etwas mehr davon zugesetzt wird. Die Trommer'sche Zuckerprobe wird mit einer Phloroglucinlösung leicht erhalten. Bringt man eine Lösung des Körpers in kohlen-saurem Kali bis fast zur Trockne, so wird durch Alkohol oder Äther nur eine Spur desselben wieder ausgezogen; um so weniger, je wasserfreier diese Lösungsmittel sind. Dieses Verhalten gab mir die im Eingange beschriebene Methode der Trennung der Phloretinsäure von Phloroglucin durch Behandlung der kohlen-sauren Kalimasse mit Alkohol und Äther an die Hand.

Die ammoniakalische Lösung des Phloroglucins wird mit Luft geschüttelt rothbraun, später ganz undurchsichtig.

Die mit Wasser befeuchteten Krystalle zerfließen in einer Ammoniak-Atmosphäre zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Salpetersäure löst die Krystalle mit brauner Farbe. Erhitzte Salzsäure färbt sich rothgelb, kalte zeigt keine Einwirkung.

Wie man sieht, sind die meisten Reactionen des Phloroglucins denen des Orcins völlig gleich. Es unterscheidet sich jedoch von demselben dadurch, dass es nicht, wie vom Orcin bekannt ist, schon unter 100° schmilzt und dass es luftbeständig ist, d. h. seine Farbe beim Liegen nicht verändert, wie Orcin. Die Krystalle des wasserhaltigen Phloroglucins verwittern in der Wärme, behalten aber ihre Gestalt und können bei 100° ohne Veränderung getrocknet werden. Nur wenige Grade weiter erhitzt, werden sie etwas missfarbig, schmelzen aber erst bei circa 220°. Über diese Temperatur erhitzt sublimirt ein Theil. Die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch. Der Geruch überhitzten Phloroglucins hat nichts besonders Auffallendes. Die Kohle verbrennt ohne Rückstand.

(Beiläufig bemerkt, gibt die Hälfte der Summe der Schmelzpunkte des Phloroglucins und der Phloretinsäure ohngefähr den Schmelzpunkt des Phloretins, das bei 180° schmilzt. $\frac{130 + 220}{2} = 175$.)

Die nun folgenden Analysen sind immer mit Proben von verschiedener Bereitung ausgeführt.

a) Wasserhaltige Substanz; lufttrocken.

I.	0.350 Gr. Substanz gaben	0.570 Gr. CO ₂	und	0.1926 Gr. HO.
II.	0.3078 „ „ „	0.500 „ „ „		0.186 „ „
* III.	0.3434 „ „ „	0.5615 „ „ „		0.2033 „ „
IV.	0.3266 „ „ „	0.531 „ „ „		0.190 „ „

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C —	44.44 —	44.30 —	44.59 —	44.34
H —	6.11 —	6.04 —	6.57 —	6.46
O —	49.45 —	49.66 —	48.84 —	49.20
	100.00 —	100.00 —	100.00 —	100.00.

(I reinste Substanz, II fast farblos, IV etwas gefärbt. Der Wasserstoff in III ist in Folge eines kleinen Versehens etwas zu hoch.)

b) Wasserfreie Substanz

* I.	0.366 Gr. Substanz gaben	0.7565 Gr. CO ₂	und	0.1674 Gr. HO.
II.	0.333 „ „ „	0.699 „ „ „		0.155 „ „
III.	0.330 „ „ „	0.694 „ „ „		0.150 „ „
IV.	0.336 „ „ „	0.705 „ „ „		0.157 „ „
V.	0.401 „ „ „	0.837 „ „ „		0.180 „ „

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C —	56.37 —	57.24 —	57.32 —	57.19 —	56.92
H —	5.08 —	5.17 —	5.05 —	5.19 —	4.98
O —	38.55 —	37.59 —	37.63 —	37.62 —	38.10
	100.00 —	100.00 —	100.00 —	100.00 —	100.00.

(I 24 Stunden bei 100—108° getrocknet; dabei hatte sich das Pulver schwach gefärbt. II nach zwölfstündigem Trocknen im Wasserbade. III ebenso. IV war gelblich. V 2 Tage unter der Luftpumpe und 12 Stunden bei 80° getrocknet.)

Diese Procentgehalte lassen als einfachsten Formelausdruck C₆H₅O₅ für die wasserhaltige, C₆H₃O₃ für die getrocknete Substanz zu, dann aber natürlich alle Zahlen, welche im Verhältniss von 6 : 5 oder 6 : 3 stehen.

Ich glaubte mich für die Formeln C₁₂H₁₀O₁₀ und C₁₂H₆O₆ entscheiden zu müssen, nachdem ich gefunden hatte, dass das Phloroglucin mit derselben Leichtigkeit wie das Orcin ein Bromsubstitutionsproduct gibt, dessen analytische Resultate nur mit diesen beiden in Einklang zu bringen sind.

Die Übereinstimmung der berechneten und der gefundenen Werthe für das Phloroglucin ergibt sich dann aus Folgendem:

berechnet		gef. im Mittel		berechnet		gef. im Mittel	
C ₁₂	— 12 — 44·44 —	44·43	C ₁₂	— 72 — 57·13 —	57·00		
H ₁₀	— 10 — 6·17 —	6·29	H ₆	— 6 — 4·76 —	5·08		
O ₁₀	— 80 — 49·38 —	49·26	O ₆	— 48 — 38·11 —	37·92		
162 — 100·00 —		100·00	126 — 100·00 —		100·00.		

Es hinterliess ferner:

- I. 0·460 Gr. lufttrockene Subst. beim Trocknen 0·358 Gr. Subst.; Wasserverlust = 0·102
 II. 0·5582 „ „ „ „ „ 0·4305 „ „ ; „ = 0·122.

Berechnet		Gefunden	
C ₁₂ H ₆ O ₆	— 126 — 77·78 —	„ — „	
4HO	— 36 — 22·22 —	22·18 — 22·32	
162 — 100·00.			

(Unter der Luftpumpe war nach sechstägigem Stehen der Wasserverlust bloß bis auf 21·7—21·9 pCt. erhalten worden. Es wurde daher hierauf bei circa 90° das Trocknen durch 12 Stunden beendigt.)

Bromverbindung.

Wenn man in eine ziemlich concentrirte Lösung des Phloroglucins Brom tröpfelt, so verschwindet dieses schnell beim Umschütteln und macht einer reichlichen Ausscheidung von kleinen prismatischen Krystallen Platz, während sich die Flüssigkeit ein wenig erwärmt. Führt man mit dem Zusetzen von Brom so lange fort, bis die letzten Antheile desselben nicht mehr verschwinden, so ist schliesslich die Flüssigkeit in einen Krystallbrei dieses neuen Körpers verwandelt, von dem man auf einem Filter die rothgelbe bromwasserstoffhaltige Mutterlauge abtropfen lässt und mit kaltem Wasser etwas nachwäscht. Bei der ganzen Operation bemerkt man den heftigen zu Thränen reizenden Geruch, dessen auch Stenhouse ¹⁾ bei der Darstellung des Bromceids gedenkt. Überhaupt passt Stenhouse's Beschreibung der Bereitung dieses Körpers auch fast vollständig auf den in Rede stehenden aus dem Phloroglucin. Gegen Wasser verhält sich jedoch der letztere vom Bromceid verschieden. Denn

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 68, S. 96.

während von diesem angegeben ist, dass es in kaltem und heissem Wasser fast gleich unlöslich ist, in heissem jedoch schmilzt und beim Erkalten krystallisirt, ist das Bromphloroglucin in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich, löst sich aber in einer grösseren Menge kochenden Wassers vollkommen auf, und die Flüssigkeit lässt es nach dem Erkalten in den schönsten, oft sehr langen Krystallnadeln wieder anschiessen, die jedoch meistens noch einen bräunlichen Stich haben. Durch Behandeln der heissen Flüssigkeit mit Thierkohle können sie, wenn auch mit Verlust, entfärbt werden, denn es scheint, als zersetze sich der Körper etwas beim Kochen mit Wasser.

Sehr leicht löst sich derselbe auch in Alkohol und krystallisirt daraus in concentrisch gruppirten Prismen. Kohlensäure und ätzende Alkalien lösen ihn leicht mit brauner Farbe. Beim Liegen an warmer Luft werden die Krystalle matt und verlieren Wasser. Bei 100° können sie vollständig entwässert werden und zerfallen dann leicht zu Pulver.

- I. 0.5203 Gr. lufttrockene Subst. gaben 0.333 Gr. CO₂ und 0.108 Gr. HO.
 II. 0.5034 „ „ „ „ 0.322 „ „ „ 0.1018 „ „
 III. 0.500 „ „ „ „ 0.674 „ Bromsilb. (mit Kalk geglüht).
 IV. 0.542 „ „ „ „ 0.7276 „ „ „ „ „

In 100 Theilen:

berechnet		gefunden			
C ₁₂	— 12 — 17.26	— 17.45	— 17.44	— „	— „
H ₉	— 9 — 2.15	— 2.30	— 2.24	— „	— „
Br ₃	— 240 — 57.31	— „	— „	— 57.36	— 57.13
O ₁₂	— 96 — 23.28	— „	— „	— „	— „
417 — 100.00.					

Die Analysen der getrockneten Substanz haben ferner ergeben:

- I. 0.3478 Gr. Subst. gaben 0.267 Gr. CO₂ und 0.040 Gr. HO.
 * II. 0.4327 „ „ „ 0.315 „ „ „ 0.057 „ „
 III. 0.540 „ „ „ 0.8286 „ Bromsilber.
 IV. 0.2436 „ „ „ 0.3804 „ „

In 100 Theilen:

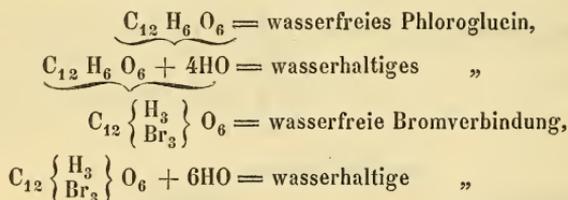
berechnet		gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C ₁₂	— 72 — 19.83	— 20.22	— 19.85	— „	— „
H ₃	— 3 — 0.82	— 1.27	— 1.46	— „	— „
Br ₃	— 240 — 66.11	— „	— „	— 66.07	— 66.08
O ₆	— 48 — 13.24	— „	— „	— „	— „
363 — 100.00.					

Bei den Versuchen, den Wasserverlust des krystallisirten Körpers direct zu bestimmen, wurde gefunden:

I.	0.4028 Gr.	Substanz verloren bei	100°	0.052 Gr.	HO.
II.	0.5025	„	„	„	0.065 „

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_{12}H_3Br_3O_6$	— 363 —	87.06 —	„	„
6HO	— 54 —	12.94 —	12.90 —	12.93
	417 —		100.00.	

Wenn auch, wie ich oben bemerkte, die Zusammensetzung des Phloroglucins eine Anzahl Formeln mit 6, 12, 16, 18, 28 Kohlenstoff etc. zulässt, so ist doch auf die Bromverbindung keine auszurechnen, die so wie die mit C_{12} den gefundenen Mengen entspräche, und es scheint geboten, die empirische Zusammensetzung dieser Körper demgemäss auszudrücken:



Die letztere Verbindung enthält demnach 2 Äq. HO mehr als die ursprüngliche Substanz.

Bleiverbindung des Phloroglucins.

Wie das Orcin wird das Phloroglucin auch durch Bleiessig gefällt. Der Vollständigkeit wegen habe ich diesen Niederschlag unter denselben Vorsichtsmassregeln wie Dumas ¹⁾ das Salz aus dem Orcin darstellte, erzeugt und untersucht.

Die Lösung des süssen Körpers wurde mit der Vorsicht mit Bleiessig versetzt, keinen Überschuss desselben hinein zu bringen, dann der weisse Niederschlag schnell mit destillirtem Wasser einige Male ausgewaschen, zwischen Papier abgepresst und unter die Luftpumpe gebracht. Erst nachdem er dort ausgetrocknet war wurde er zerrieben und bei 100° weiter getrocknet.

¹⁾ Ann. d. Ph. Bd. 27, S. 140.

Das Salz ist nicht so unbeständig wie das aus Orcin gewonnene und färbt sich nicht wie dieses beim Auswaschen und Trocknen roth.

0·6756 Gr. Substanz gaben 0·317 Gr. CO₂ und 0·069 Gr. HO.

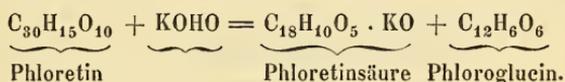
0·592 „ „ „ 0·4603 „ Bleioxyd.

Berechnet	Gefunden
C ₁₂ — 72 — 12·41 — 12·79	
H ₆ — 6 — 1·04 — 1·13	
O ₆ — 48 — 8·58 — 8·48	
PbO ₄ — 446 — 77·97 — 77·60	
572 — 100·00 — 100·00.	

Die Zusammensetzung C₁₂H₆O₆ + 4PbO kommt also auch mit jener des Orcinbleioxyds überein, welche Laurent und Gerhard zu C₁₄H₈O₄ + 4PbO umgerechnet haben.

Es sei mir nun erlaubt, die Beschreibung dieser Zersetzungsproducte des Phloretins mit einigen Bemerkungen zu beschliessen.

Was zunächst ihre Entstehung aus dem Phloretin angeht, so ergibt sich dieselbe sehr einfach aus folgender Gleichung:



Die Spaltung hat dann grosse Ähnlichkeit mit dem Zerfallen einer gepaarten Ätherverbindung durch Alkalien. Dieses Schema schliesst die Voraussetzung ein, dass die Formel des Phloretins = C₃₀H₁₅O₁₀ sei, eine Formel, welche aus den directen Ergebnissen der verschiedenen Analytiker und zuletzt aus Roser's entscheidenden Versuchen ¹⁾ gewonnen wurde. Sie wurde zuerst von Liebig ²⁾ aufgestellt, und würde ohne Zweifel allgemeine Geltung behalten haben, wenn nicht Strecker in einer die erste Abhandlung begleitenden Notiz statt derselben C₃₀H₁₄O₁₀ in Vorschlag gebracht hätte, um die Bildung des Phloridzeins besser erklärbar zu machen. Wenn ich mich demohngeachtet für die ältere Formel entscheide, so geschieht es nur, weil mir die angeführten Thatsachen mehr als alles Andere für dieselbe zu sprechen scheinen, denn abgesehen davon, dass auch der früheren Erklärung der Bildung des Phloridzeins aus

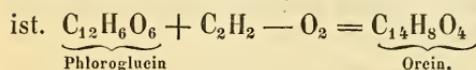
¹⁾ Annal. d. Ph. Bd. 74, S. 183.

²⁾ Annal. d. Ph. Bd. 30, S. 217.

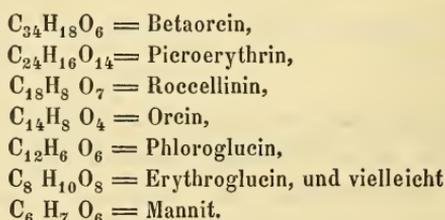
$C_{30}H_{15}O_{10} + C_{12}H_{10}O_{10} \cdot 4HO$ nichts widerspricht, müsste man für die Deutung der mitgetheilten Zersetzung doch zu sehr gezwungenen Voraussetzungen seine Zuflucht nehmen, da es nicht angeht, ein Äquivalent Wasserstoff aus den neuen Verbindungen herauszurechnen.

Welchen Classen von Verbindungen die beiden Substanzen angehören, kann man im Allgemeinen wohl bestimmen. Ich glaube, dass diese Körper zu keinen anderen näher stehen, als zu den eigenthümlichen Bestandtheilen der Flechten.

Die Ähnlichkeit des Phloroglucins mit dem Orcin ist in die Augen springend; es ahmt dasselbe in seinen hauptsächlichsten Verhältnissen so nach, dass man bei oberflächlicher Betrachtung es damit verwechseln könnte. Die Formeln geben bis jetzt wenig Aufschluss über diese Ähnlichkeit, da auch die des Orcins noch ganz empirisch ist.



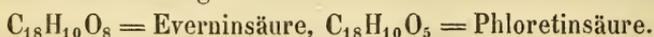
Aber es lassen auch alle die übrigen indifferenten Flechtenkörper, die ja höchst wahrscheinlich sehr nahe mit einander verwandt sind, aus ihren Formeln diese Beziehungen bis jetzt noch nicht erkennen.



Nicht ganz abzuweisen ist vielleicht der Gedanke, dass sie eine Art Alkohole sind, und es wäre zu versuchen, ob sich das nicht durch Darstellung der abgeleiteten Verbindungen beweisen liesse.

Das Phloroglucin scheint dazu, da das Phloridzin nunmehr in beliebiger Menge im Handel zu haben ist, am leichtesten verwendbar.

Die Phloretinsäure ihrerseits wüsste ich auch vorläufig nicht besser zu vergleichen als mit den Flechtensäuren. Sie ähnelt der Everninsäure, und unterscheidet sich empirisch genommen von dieser nur im Sauerstoffgehalt.



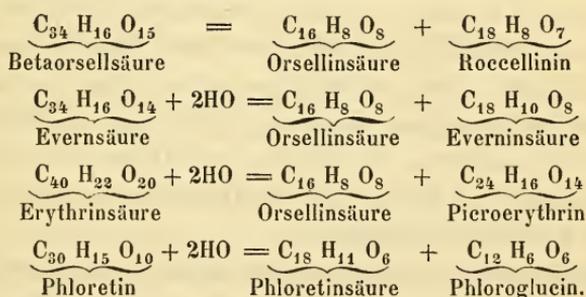
Andernteils habe ich die Vermuthung, die es mir vielleicht glückt in der Folge zu bestätigen, dass diese Säure vermöge gewisser Zersetzungsproducte in einer Beziehung zur Phenylreihe steht.

Ob die Phloretinsäure $C_{18}H_{11}O_6$ und das Tyrosin $C_{18}H_{11}NO_6$ mit einander etwas gemein haben, muss directen Versuchen aufzuklären überlassen bleiben. Die Vermuthung liegt übrigens nahe.

Bekanntlich hat schon Städel er ¹⁾ geäußert, es könnte das Tyrosin in die Spiroylreihe gehören, und weist zur Stütze dieser Meinung auf die Reaction mit Eisensalzen, das Verhalten gegen chlorsaures Kali und Salzsäure und den an Anilin erinnernden Geruch hin, den man beim Schmelzen von Tyrosin mit Kali und Braunstein erhält.

Diese Verdachtsgründe lassen sich auch für die Phloretinsäure geltend machen, und ich kann hinzufügen, dass auch diese, wenn man sie mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, anfangs sich rothbraun färbt, dann beim Erwärmen reichlich Gas entwickelt, endlich wieder gelb wird und getrübt ist von amorphen gelben Flocken. Den Geruch nach Phenylsäure beim Erhitzen der phloretinsäuren Salze habe ich schon erwähnt.

Um nun auf das Phloretin zurückzukommen, so scheint es mir am passendsten, es unter dieselben Gesichtspunkte zu bringen, wie die gepaarten Flechtensäuren, die auch mehr oder minder leicht in ähnliche Körper zerfallen. Wir hätten dann:



Für physiologisch interessant halte ich schliesslich den Zusammenhang der hier erzeugten, den Flechtensubstanzen so verwandten Körper mit einem so verbreiteten Stoff phanerogamer Pflanzen wie das Phloridzin der Obstbäume. Das Allgemeine der Thatsache ist für sich klar. Es lässt uns ahnen, wie verhältnissmässig einfach die Bildung gewisser eigenthümlicher Substanzen in den parasitischen Pflanzen sein mag, und man darf wohl die Hoffnung hegen, dass man

¹⁾ Göttinger Nachrichten 1833, S. 122.

auch vielleicht noch die Paarlinge des Phloretins fertig gebildet in solchen Pflanzen antreffen wird. Fragen solcher Art aber auf ihre letzten Gründe zurückzuführen, wird wohl erst einer ferneren Zukunft vorbehalten sein.

Der letzten Mittheilung über die Identität des Quercitrins und der Rutinsäure, die ich einer k. Akademie zu machen die Ehre hatte, erlaube ich mir durch die folgenden Zahlen noch eine Stütze mehr zu geben.

Professor Rochleder hatte die Güte, mir zu einem Versuch eine kleine Menge Rutinsäure zu überlassen, die seiner Zeit aus *Capparis sp.* gewonnen worden war.

0·255 Grm. dieser Substanz wurden in einem Kölbchen in etwa 50 CC. Wasser siedend gelöst und nach Zusatz von etwa 60 Tropfen verdünnter Schwefelsäure 4 Stunden lang im Kochen erhalten.

Die Zersetzung war dann beendet; die Flüssigkeit hatte sich mit kleinen citrongelben zarten Krystallen erfüllt, und als diese abfiltrirt wurden, erschien die anfangs gelbe Lösung vollkommen farblos. Dieses saure Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf 250 CC. verdünnt.

10 CC. Fehling'scher Kupferoxydlösung, welche 0·05 Zucker entsprechen, brauchten von dieser verdünnten Flüssigkeit 110 CC., um kochend vollständig reducirt zu werden. Hieraus berechnen sich 44·5 pCt. Zucker. Der rückständige gelbe Körper wurde bei 100° getrocknet und gewogen. Er betrug 0·148 Grm. = 58·03 pCt., und hatte alle Eigenschaften, die Rigaud vom Quercetin angegeben hat.

Die Formel $C_{36}H_{19}O_{21}$ für das Quercitrin verlangt: 44·6 pCt. Zucker und 59·8 pCt. Quercetin.

(Die Bestimmung des Quercetins fällt immer nur annähernd aus; in Rigaud's Versuchen schwanken die gefundenen Mengen bis zu 62·4 pCt.)

Somit erscheint es bewiesen, dass „Quercitrin“ und „Rutinsäure“ wirklich eins und dasselbe sind.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1855

Band/Volume: [17](#)

Autor(en)/Author(s): Hlasiwetz Heinrich Hermann

Artikel/Article: [Über das Phloretin. 382-400](#)