

plication des ein- für allemal bestimmten Absorptionscoëfficienten der Substanz mit dem, am Spectral-Apparat zu messenden Exstinctionscoëfficienten der zu untersuchenden Lösung. Der Exstinctionscoëfficient ist der negative Logarithmus der Lichtstärke, welche noch übrig bleibt, nach der Durchstrahlung einer Schicht des absorbirenden Mediums von 1 Centimeter Dicke.

Wegen des Näheren verweise ich auf eine Schrift „über die Anwendung des Spectral-Apparats zur quantitativen chemischen Analyse“, welche in einigen Monaten (bei Laupp in Tübingen) erscheinen wird.

100. Franz Reim: Ueber das Hämatoxylin.

(Eingegangen am 2. April.)

Die Untersuchungen über das Hämatoxylin, welche wir besitzen, *) haben bisher nur die empirische Formel dieser in mancher Beziehung interessanten Verbindung festzustellen vermocht. Es hat sich die Vermuthung Gerhardt's bestätigt, dass sie für das bei 130° C. getrocknete Präparat $C_{16}H_{14}O_6$ sei. Für das durch Oxydation in alkalischer Lösung daraus entstehende Hämatein, einen dunkel braunrothen Körper, folgt dann $C_{16}H_{12}O_6$. Eine nähere Gliederung dieser hohen Formeln ist noch nicht versucht worden, die gekannten Zersetzungsproducte sind dazu nicht charakteristisch genug.

Das Hämatoxylin ist zuckerartig süß.

Es liefert mit Oxydationsmitteln fast nur Oxalsäure.

Es lässt sich nicht nitriren.

Mit Chlor und Brom giebt es keine brauchbaren Substitutionsproducte, wenigstens sind sie aus den braunroth gefärbten, harzigen Massen, die man erhält, nicht rein zu gewinnen.

Es nimmt keinen Wasserstoff auf, wenn man es mit Natriumamalgam oder Zink und Schwefelsäure behandelt.

Von fünffach Chlorphosphor wird es, wie ich fand, zwar unter Bildung von Phosphoroxchlorid angegriffen, allein die Reaction geht weiter, als bis zur Entstehung eines Chlorides; aus der braunen Masse, die man erhält, lässt sich weder durch Destillation, noch durch Behandlung mit Aether eine reine Verbindung gewinnen.

Bei Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bilden sich nur amorphe, harige, keine krystallisirbaren Produkte.

Die Empfindlichkeit des Hämatoxylins gegen Alkalien, mit denen so schön gefärbte, violette Lösungen entstehen, ist bekannt. Mit

*) Erdmann, Journ. f. pr. Chem. XXV. 198, LXXV. 218.
Hesse, Annalen d. Chemis. CIX. 382.

Ammoniak erhält man Erdmann's Hämatein. Bei längerer Einwirkung entstehen humöse Substanzen.

Bei der Erhitzung mit Zinkstaub erhielt ich zwar einen krystallisirbaren Körper, der in einer öligen Flüssigkeit suspendirt war, allein seine Menge war höchst unbedeutend und ganz unzureichend zu näheren Untersuchungen. In Form uncondensirbarer, dicker Dämpfe zersetzte sich der grösste Theil.

Versuche, durch Jod oder Bromwasserstoff sauerstoffärmere Verbindungen zu erhalten, scheiterten gleichfalls. Immer langt man wieder bei dunkelbraunen, schmierigen oder harzigen Produkten an, die jeder Reinigung unzugänglich sind.

Nur drei Reactionen fand ich, durch welche reine Verbindungen entstehen, und die wenigstens zwei Fragen zu lösen erlauben: die nach der Anzahl der im Hämatoxylin vorhandenen Hydroxylgruppen, und die nach der Klasse von Verbindungen, in welche gehörig man sich das Hämatoxylin zu denken hat.*)

I. Cbloracetyl greift das Hämatoxylin unter Bildung von Salzsäure leicht an, und wenn die Reaction zu Ende ist, und man alles Flüchtige auf dem Wasserbade verjagt hat, behält man eine schwach gelb gefärbte syrupartige Masse zurück. Trägt man diese in Wasser ein, so entsteht eine milchweisse Trübung, und es scheiden sich weissgefärbte, käsige Flocken ab, welche sich nach einiger Zeit zu Boden setzen. Man bringt die vollkommen ausgefällte Masse rasch auf ein Filter, wäscht gut aus und löst sie in Alkohol oder Essigsäure unter Anwendung gelinder Wärme. Die concentrirten Lösungen erstarren beim Erkalten rasch zu einem Brei äusserst feiner, zarter, seidenglänzender Krystallbüschel, welche zwischen Fliesspapier abgepresst werden können und sich in diesem Zustande ohne merkliche Veränderung aufbewahren lassen.

Alle hier angegebenen Operationen müssen so rasch wie möglich nach einander ausgeführt werden, da die Verbindung im feuchten Zustande in Berührung mit der Luft einer raschen Verfärbung unterliegt.

Die lufttrockenen Krystalle enthalten kein Krystallwasser, lassen sich bei 100° C. ohne Zersetzung trocknen und geben dann bei der Analyse Zahlen, die nur mit einer Formel vereinbar sind, in welcher sechs Atome Wasserstoff durch sechs ⁴cetylgruppen ersetzt sind.

*) Das Hämatoxylin, welches ich zu meinen Versuchen verwendete, stammte aus der Fabrik des Hrn. Rud. Geigy in Basel. Das noch ziemlich gefärbte Präparat wurde durch Behandlung seiner Lösung mit schwefliger Säure entfärbt. (Vergleiche Hesse, Annalen d. Chemie CIX. 332.) Es gab bei der Analyse Zahlen, die vollständig mit der angenommenen Formel übereinstimmen.

$C_{16}H_{14}O_6$	gefunden	$C_{16}H_{14}O_6 + 8H_2O$	gefunden beim Trocknen bei 180°
C — 68,57	63,40	$H_2O — 15,2$	15,5
H — 4,63	4,55		

$C_{16}H_3(C_2H_3O)_6O_6$	gefunden im Mittel
C -- 60,6	60,0
H -- 4,7	4,8

Man kann also schliessen, dass aller Sauerstoff des Hämatoxylin als Hydroxyl vorhanden ist.

Ein ähnliches Substitutionsprodukt liefert auch das Chlorbenzoyl; indess ist dieses schon viel schwerer zu reinigen, und erscheint, wenn auch nur wenig gefärbt, immer nur als ein sprödes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer lösliches Harz.

II. Versetzt man eine ätherische Lösung des Hämatoxylin (1 : 50) mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure und lässt sie stehen, so färbt sich zunächst die Flüssigkeit gelb, weiterhin braunroth, und bald darauf beginnt die Bildung kleiner, braunrother, büschelförmiger Krystalle, die sich an den Wänden und dem Boden der Gefässe ansetzen. Ist die Bildung der Krystalle vorüber, so bringt man sie auf ein Filter, und wäscht so lange mit Aether, bis dieser ungefärbt abläuft. Es ist zweckmässig, nur mit kleinen Partien (5 bis 6 Grm.) zu arbeiten.

Die Verbindung löst sich im kalten Wasser wenig, im heissen vollständig mit braunrother Farbe. Beim Auskühlen erstarrt eine solche Lösung gallertartig, während sich an der Oberfläche grüne, schillernde Häute bilden. Trocknet man eine solche Gallerte unter der Luftpumpe oder in gelinder Wärme, so hinterbleibt die Substanz als ein scheinbar amorpher, blättriger Ueberzug mit prächtig grünem cantharidenartigem Glanze. Auch Weingeist löst die Verbindung, ohne dass sie jedoch daraus krystallinisch zu erhalten wäre. Ammoniak, sowie auch andere Alkalien färben noch Spuren prächtig blau violett. Die Krystalle enthalten Wasser, welches bei 100° C. nur unvollständig abgegeben wird. Man bemerkt übrigens während des Trocknens, dass sie zunächst lichter werden; führt man das Trocknen bei 130° zu Ende, so erhalten sie wieder eine dunklere, in's Grünliche schillernde Farbe.

Die beim Eintrocknen einer wässerigen Lösung erhaltenen grünen Lamellen entsprechen vollständig der Beschreibung, die schon Erdmann vom Hämatein giebt; und in der That hat die Analyse gezeigt, dass sie mit diesem Körper identisch sind, der nur bisher nie krystallinisch erhalten wurde. Die folgenden Analysen sind die Bestätigung dafür:

Grüne Lamellen, lufttrocken.	
$C_{16}H_{13}O_6 + 3H_2O$	gefunden
C -- 54,2	54,0
H -- 5,1	5,0

Ueber Schwefelsäure getrocknete Krystalle.

$C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$	gefunden
C — 60,4	60,6
H — 4,4	4,6

Bei 130° C getrocknete Krystalle.

$C_{16}H_{12}O_6$	gefunden
C — 64,0	63,9
H — 4,0	4,1

Der Wasserverlust der lufttrockenen und dann bei 130° C. vollständig getrockneten Substanz berechnet sich für 3 H₂O zu 15,2 pCt., gefunden wurden 14,7 pCt.

Das Hamatein lässt sich mit Leichtigkeit in Hämatoxylin zurückverwandeln. Es genügt, die wässrige Lösung desselben mit etwas Zink und Schwefelsäure, oder besser mit wässriger schwefliger Säure bis zur Entfärbung zu kochen, und die ausgekühlte Flüssigkeit mit Aether auszuziehen. Beim Verdunsten bleibt Hämatoxylin mit allen seinen Eigenschaften.

Die hier beschriebene Bildungswiese des Hämateins beweist, dass bei der Darstellung dieses Körpers nach Erdmann's Methode mittelst Ammoniak und Luft eben auch nur ein Oxydationsvorgang statt hat.

III. Schmilzt man Hämatoxylin mit Aetzkali (1:4) so lange, bis die violette Farbe der Schmelze in eine braune übergegangen ist, sättigt dann mit verdünnter Schwefelsäure und zieht die filtrirte Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten einen noch sehr gefärbten, syrupähnlichen Rückstand, der schwierig krystallisirt. Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Substanz, aus der er wesentlich besteht, unverändert destillirbar ist, wurde durch Destillation das Ganze gereinigt. Nachdem die ersten wässrigen, und Essigsäure enthaltenden Partien des Destillates abgegangen waren, erstarrte das später übergehende schnell krystallinisch, und war kaum gefärbt. Es war leicht zu constatiren, dass dieses Product nichts anderes ist als Pyrogallussäure, wie sowohl alle bekannten Reactionen, als auch die Analyse, bestätigten. Man erhielt:

$C_6H_6O_3$	gefunden:
C . . 57.1	56.7
H . . 4.7	4.9.

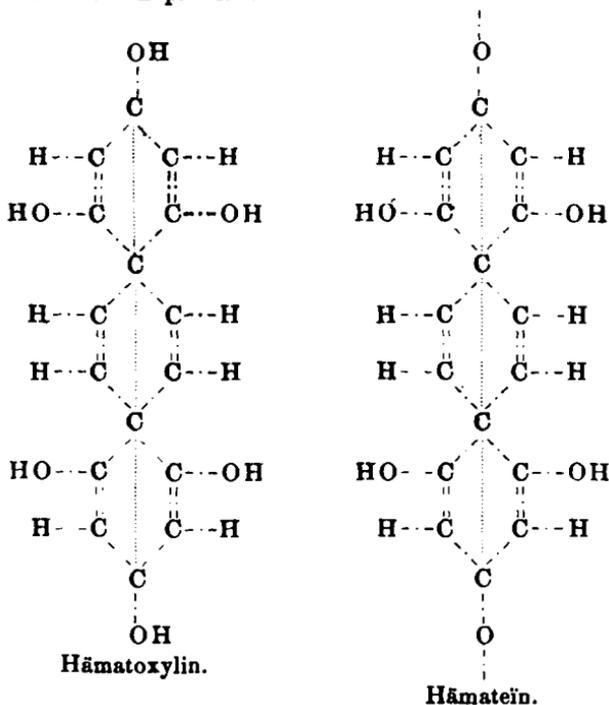
Nach den mitgetheilten Versuchen kann als bewiesen betrachtet werden:

- 1) Dass das Hämatoxylin nicht die Constitution jener zuckerartigen Substanzen besitzt, wie das Phloroglucin etwa.
- 2) Dass es ein Derivat der sogenannten aromatischen Reihe ist.

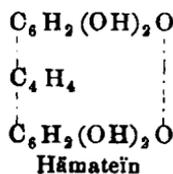
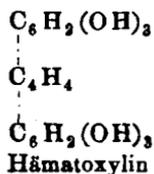
- 3) Dass es ein dem Hydrochinon. ähnliches Verhalten gegen schwache Oxydationsmittel zeigt. Es entsteht das Hämatein, welches zum Hämatoxylin in demselben Verhältnisse steht, wie das Chinon zum Hydrochinon.

- 4) Dass es sechs Hydroxylgruppen enthält.

Diese Thatsachen sind allerdings noch nicht vollständig hinreichend, um mit aller Bestimmtheit eine Strukturformel für diese hoch zusammengesetzte Verbindung aufzustellen. Indessen dürfte die nachstehende vorläufig doch noch der passendste Ausdruck seiner Zusammensetzung sein, in welcher angenommen ist, dass drei Phenolringe unter einander verknüpft sind.

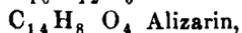
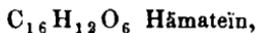


Hierbei bleibt die Vertheilung der Hydroxylatome freilich ziemlich willkürlich. Von zweien indess. muss doch angenommen werden, dass sie jene benachbarte Stellung haben wie im Hydrochinon. Diese Struktur liesse auch den abgekürzten Ausdruck zu:



nach welchem die Entstehung der Pyrogallussäure aus dem Hämatoxylin leicht ersichtlich wäre.

Es liegt sehr nahe, das Hämatein auch mit dem Alizarin zu vergleichen,



und ich will demnächst mit Rücksicht auf diese scheinbare Beziehung einige Versuche anstellen.

Die dem Hämatoxylin nächstverwandte Verbindung ist, wie man weiss, das Brasilin $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_7$. Die Differenz der Formeln beider Körper ist $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, und Bolley*) hat vor einiger Zeit die Mittheilung gemacht, dass das Brasilin bei der Behandlung mit Salpetersäure Pikrinsäure liefert, die sich unter den Oxydationsprodukten des Hämatoxylins nicht findet. Es scheint demnach das Brasilin ein Derivat des Hämatoxylins zu sein, in welchem die Gruppen C_6H_5 und OH eingelagert sind. Ich besass nicht Material genug, um ausgedehntere Versuche mit Brasilin anzustellen; indessen habe ich doch beobachten können, dass die Bildung eines krystallisirten Brasileins in derselben Weise daraus erfolgt wie die des Hämateins aus Hämatoxylin.

Das gelbe Nitroprodukt, welches Salpetersäure aus Brasilin erzeugt, ist jedoch seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach nicht, wie Bolley angiebt Pikrinsäure, sondern Styphniusäure, jene Nitrosäure, deren Identität mit Trinitroresorcin zuletzt von Schreder festgestellt worden ist.**)

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

101. V. Wartha: Lösungsmittel für Indigoblau.

(Eingegangen am 4. April.)

A. A. de Aguiar und Alex. Bayer***) beschreiben eine Methode, um Indigo aus seiner Lösung in Anilin rein darzustellen, und bemerken, dass sie bis jetzt mit andern Flüssigkeiten zu keinem Resultat gekommen sind. — Ich kann nun mittheilen, dass ich einige Stoffe gefunden habe, mittelst welcher man Indigoblau leicht in Krystallen darstellen kann. Zunächst löst venetianischer Terpentin, bis zum beginnenden Sieden erhitzt, das Indigotin mit derselben blauen Farbe, wie Schwefelsäure oder Anilin. Nach dem Erkalten scheiden sich prachtvolle, kupferroth glänzende, ganz dem krystallinischen Anilinblau ähnliche Krystalle aus, welche mit dem Mikroskop im polari-

*) Journ. f. pr. Chem. XCIII. 351.

**) Diese Berichte IV. 161.

***) Ann. Chem. Pharm. CLVII, 366.