

119. **Karl Zulkowsky: Ueber die Bestandtheile des Corallins.**  
Vorläufige Mittheilung.  
(Eingegangen am 12. März.)

Der nach der Methode von Kolbe und Schmitt dargestellte Farbstoff, welcher im Handel den Namen Corallin führt, war bis jetzt ziemlich häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen, welche jedoch bekanntermaassen noch zu keinem definitiven Abschluss geführt haben.

Schon vor etwa 7 Jahren war ich in derselben Richtung thätig, allein ich fand mich veranlasst, diese Arbeiten einzustellen; einerseits weil mich deren Resultate nicht befriedigten, andererseits weil aus mehreren nacheinander erschienenen Publikationen zu ersehen war, dass sich mehrere bewährte Chemiker desselben Gegenstandes bemächtigt hatten.

Erst die in jüngster Zeit von den Herren Emil und Otto Fischer mitgetheilten Ansichten über die Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure<sup>1)</sup> und die von den Herren C. Liebermann und F. Schwarzer gemachte Entdeckung, dass Rosolsäure aus Salicylaldehyd und Phenol gebildet werden kann<sup>2)</sup>, veranlassten mich zur Wiederaufnahme dieser Arbeit.

Gräbe und Caro schlugen bekanntlich zur Reinigung der aus Fuchsin dargestellten Rosolsäure eine Methode vor<sup>3)</sup>, welche ich auch bei Corallin zu benutzen gedachte. Nach deren Vorschrift wird Rosolsäure in Aetznatron gelöst und diese Lösung mit schwefliger Säure übersättigt. Hierbei werden alle harzartigen Beimengungen etc. abgeschieden und in der Flüssigkeit lässt sich durch Zusatz einer Mineralsäure und nachheriges gelindes Erwärmen die Rosolsäure im Zustande grosser Reinheit abscheiden. Durch Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens soll man schliesslich ein völlig reines Präparat erhalten.

Bei der Behandlung des Corallins in der eben geschilderten Weise schied sich eine so bedeutende Menge eines harzartigen Körpers ab, dass sich schwer begreifen lässt, wie derselbe bisher übersehen werden konnte. Die Menge betrug im Durchschnitt 50 pCt. des Rohcorallins. Aus der von dem Harze abgetrennten Flüssigkeit wurde Rosolsäure in harten, klingenden Krusten erhalten, welche wohl krystallinische

<sup>1)</sup> E. Fischer u. O. Fischer: Zur Kenntniss des Rosanilins, diese Berichte, IX. Jahrg., p. 891. Siehe auch meine Abhandlung: Bemerkungen zur Rosanilin- und Rosolsäure-Frage in diesen Berichten, IX. Jahrg., p. 1078.

<sup>2)</sup> C. Liebermann u. F. Schwarzer: Zur Kenntniss der Rosolsäure, diese Berichte, IX. Jahrg., p. 800.

<sup>3)</sup> C. Graebe u. H. Caro: Annalen d. Chem. und Pharm. 1875, CLXXIX, p. 184.

Textur zeigten, allein selbst nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens nicht völlig rein dargestellt werden konnten.

Die weingeistige Lösung der gereinigten Produkte gab mit Natriumbisulfid noch immer eine dunkle Färbung, auch war es mir nicht möglich, das Präparat zum Krystallisiren zu bringen. Erst durch weitere Reinigung desselben mit Magnesia nach der Methode von H. Fresenius gelang die Krystallisation mit Leichtigkeit.

Mich interessirte vor Allem der harzartige Rückstand, welcher bei der Behandlung mit schwefliger Säure erhalten wird. Derselbe schmilzt in kochendem Wasser und wird beim Erkalten hart und spröde, besitzt eine blassrothe, an Stocklack erinnernde Farbe ohne jeglichen Metallglanz. Aetzende Alkalien lösen ihn mit rother Farbe auf; setzt man nunmehr Ferridcyankalium hinzu, so entsteht eine dermassen tiefrothe Färbung, dass eine unglaublich grosse Verdünnung nöthig erscheint, um zu einer durchsichtigen Flüssigkeit zu gelangen.

Schon Kolbe und Schmitt gewahrten, dass die alkalische Lösung des Corallins durch Ferridcyankalium dunkler gefärbt werde, und H. Fresenius führt als Kriterium der Reinheit der aus Corallin abgeschiedenen Rosolsäure das Nichteintreten dieser Farbenwandlung an. Caro und Wanklyn schreiben diese Erscheinung der Gegenwart von Leukorosolsäure zu.

Da die Wirkung des Ferridcyankaliums offenbar in der Uebertragung von Sauerstoff besteht, so glaubte ich nunmehr Leukorosolsäure unter Händen zu haben. Dass dieser Vorgang auf einer Oxydation beruht, geht aus der Umwandlung des Ferridcyankaliums in Ferrocyankalium hervor, welches sich chemisch nachweisen lässt, ferner aus der Thatsache, dass auch andere oxydirende Körper, wie z. B. Quecksilberoxyd, in der Wärme diese Wirkung äussern. Ich versuchte nunmehr das für Leukorosolsäure gehaltene Harz in Rosolsäure überzuführen, indem die alkalische Lösung desselben so lange mit Ferridcyankalium versetzt wurde, bis eine kleine Probe keine weitere Verdunklung zeigte. Aus der oxydirten Lösung schied Salzsäure grosse Mengen eines dunkelrothen Niederschlages ab, welcher durch Waschen gereinigt, keinen Metallglanz zeigte. Die weingeistige Lösung ist weniger gefärbt als die der Rosolsäure, und die alkalische besitzt eine violetterothe Farbe, gerade so wie eine Fuchsinlösung. Durch Trocknen dieses Niederschlages erhält man eine compacte, wie Rothholzextract aussehende Masse. Durch die Farbe der alkalischen Lösungen unterscheidet sich das Oxydationsprodukt des Corallinbestandtheils sehr deutlich von Rosolsäure, welche mit alkalischen Flüssigkeiten carminrothe Lösungen giebt.

So lange die Natur des im Corallin in grosser Menge vorkommenden, harzartigen Körpers nicht bekannt ist, möchte ich denselben einstweilen als Pseudorosolsäure bezeichnen.

Wenn man Corallin dem von H. Fresenius angegebenen Reinigungsverfahren unterwirft<sup>1)</sup>, nämlich mit Wasser unter Zusatz von Magnesia atschocht, so bleibt schliesslich ein dunkelroth gefärbter Magnesiarückstand zurück, aus welchem Salzsäure einen harzartigen, keinen Metallglanz besitzenden Körper abscheidet, der alle früher geschilderten Eigenschaften der Pseudorosolsäure besitzt und als solche erkannt wird.

Ein anderer, kleinerer Theil derselben ist in den Auskochenungen enthalten, ein Beweis, dass deren Magnesiumverbindung schwerer löslich ist als jene der Rosolsäure. Wird Letztere durch Salmiakpulver herausgefällt, so gelangt nur sehr wenig Pseudorosolsäure in den Niederschlag; die Hauptmenge ist im Filtrat enthalten. Fasst man das Gesagte in einem Endurtheil zusammen, so gelangt man zu folgenden Schlüssen.

1) Das nach Kolbe und Schmitt dargestellte Corallin ist der Hauptsache nach ein Gemenge zweier Substanzen, von denen die eine ein krystallisirbarer, metallglänzender, unter dem Namen Rosolsäure bekannter Körper ist.

2) Der zweite Gemengtheil stellt eine blassrothe, harzartige Masse dar, welche vorläufig als Pseudorosolsäure bezeichnet werden mag, und welche durch Oxydation in einen dunkelrothen Körper umgewandelt wird.

3) Die Pseudorosolsäure oder das Oxydationsprodukt derselben ist allem Anscheine nach identisch mit jener Substanz, welche kürzlich die Herren Liebermann und Schwarzer aus Salicylaldehyd erhalten haben.<sup>2)</sup>

Genannte Chemiker erhielten beim Zusammenmischen von Salicylaldehyd und Schwefelsäure eine rothe, keinen Metallglanz habende, der Rosolsäure ähnliche Substanz, die sich von der Letzteren auch durch die violette Farbe der alkalischen Lösungen und die geringere Löslichkeit des Magnesiumsalzes unterschied. Wurde aber obigem Gemische Phenol in einem gewissen Verhältnisse zugesetzt, so resultirte eine metallglänzende Verbindung mit allen Eigenschaften, welche der Rosolsäure zukommen.

Um über die Natur der Pseudorosolsäure weitere Aufschlüsse zu erlangen, gedenke ich das Verhalten derselben zu Ammoniak und Anilin bei höherer Temperatur zu prüfen, da bekanntlich Corallin unter diesen Verhältnissen 2 andere Farbstoffe (rothes Corallin und Azulin) liefert, welche höchst wahrscheinlich auch keine chemische Individuen, sondern Gemische darstellen dürften.

1) Journal f. pract. Chemie V, p. 184 — 206.

2) Diese Berichte, XI. Jahrg., p. 800.

Von geringerem Interesse ist das Verhalten des Corallins beim Schmelzen mit Aetzkali; ich führe dieses nur deshalb an, weil H. Fresenius unter den hierbei entstehenden Reactionsprodukten eines derselben übersehen hat, nämlich die Paraoxybenzoesäure. Durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure versetzten Schmelze mittelst Aether erhält man reichliche Mengen dieser Säure, welche ich an ihrer Elementarzusammensetzung, ihren Eigenschaften und Salzen erkannte.

Von grösserer Bedeutung ist dagegen die Thatsache, dass Rosolsäure, in absolutem Alkohol gelöst, durch eine alkoholische Lösung von Aetzkali quantitativ herausgefällt wird. Der hierbei entstehende Niederschlag ist dunkelvioletroth gefärbt, die darüberstehende Flüssigkeit besitzt eine kaum wahrnehmbare Färbung.

Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, salzartige Verbindungen der Rosolsäure von constanter Zusammensetzung zu erhalten, was die chemische Untersuchung derselben nicht wenig erschwerte. Ich verspreche mir von obiger Reaction die Möglichkeit zu einer Kaliumverbindung von constanter Zusammensetzung zu gelangen, welche sodann den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Metallverbindungen bilden dürfte. Vielleicht lässt sich dieselbe auch für die Reindarstellung der Rosolsäure verwerthen.

Nachdem nunmehr festgestellt erscheint, dass bei der Bildung des Corallins nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren nicht ein, sondern zwei Körper in nahezu gleichen Mengen gebildet werden, von denen die chemische Zusammensetzung des einen noch völlig unbekannt ist, so kann von einer Deutung dieses Processes vorläufig noch keine Rede sein.

Brünn, Laboratorium der Lehrkanzel für chem. Technologie an der k. k. techn. Hochschule.

## 120. L. Pfaundler: Ueber die Temperatur der Dämpfe aus siedenden Salzlösungen.

(Eingegangen am 27. Febr.)

Wenn ich auf dieses schon vielfach behandelte Thema zurückkomme, so geschieht es, weil, wie mir scheint, die Ansichten der Fachmänner über dasselbe noch immer nicht ganz geklärt sind. Ich schliesse dies unter Anderem aus den Mittheilungen von Friedr. C. G. Müller in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup>, mit welchen ich mich in mehreren Punkten nicht einverstanden erklären kann.

Bevor ich auf den Kern der Frage eingehe, will ich kurz einige damit im Zusammenhange stehende, von F. C. G. Müller

<sup>1)</sup> Diese Ber. IX, S. 1629 und X, S. 7.