

494. C. Etti: Ueber das malabrische Kinogummi und eine daraus zu erhaltende neue Substanz, das Kinoïn.

[Der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien am 18. Juli 1878 vorgelegt und im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.]

(Eingegangen am 25. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Kinogummi, von dem bekanntlich mehrere Sorten von verschiedener Abstammung im Handel vorkommen, wurde schon öfters untersucht. Die Angaben von Berzelius, Gerding und Hennig nicht weiter berührend, erwähne ich, dass Eisfeldt¹⁾ Brenzkatechin sowohl durch Ausziehen des malabrischen Kino mit Aether erhielt, als auch aus der durch trockene Destillation des Gummi erhaltenen Flüssigkeit, welche zugleich „nach Kreosot roch“. Hlasiwetz und Malin²⁾ stellten aus einer nicht näher bezeichneten Kinosorte durch Schmelzen mit Kaliumhydrat Phloroglucin und Protocatechusäure dar. Auf ähnliche Art erhielt Stenhouse³⁾ aus einem ostindischen Kino Protocatechusäure.

Aus einem Kino, dessen Aussehen dem von den Lehrbüchern der Pharmacognosie als malabrischen bezeichneten vollkommen entspricht, bekam ich durch Ausziehen mit Aether eine farblose, sehr schön krystallisirende Substanz, die ich mit dem Namen „Kinoïn“ belegen will.

Obwohl ich bei Beginn der Untersuchung dasselbe durch Extraktion des Kino mit Aether gewonnen habe, so fand ich es später für vortheilhafter, den im Nachfolgenden zu beschreibenden Weg einzuschlagen, weil beim Extrahiren mit Aether das Kino sehr bald zusammenbackt und dadurch ein vollständiges Ausziehen desselben unmöglich wird. In zum Kochen erhitzte verdünnte Salzsäure (1:5) wird die Hälfte ihres Gewichtes Kino eingetragen. Alsbald scheidet sich das Kinoroth als weiche, nach der Entfernung des Feuers langsam fest werdende Masse aus, während das Kinoïn mit geringer Menge Kinoroth verunreinigt in Lösung bleibt. Den Rückstand kocht man nochmals mit Wasser aus, vereinigt diesen Auszug mit dem anfänglich erhaltenen und schüttelt ihn nach dem Erkalten mit Aether öfter aus. Nach Entfernung des Aethers findet sich ein krystallinischer, roth gefärbter Rückstand vor, der in wenig heissem Wasser aufgenommen wird. Nach dem Erkalten scheiden sich ziemlich farblose Krystalle aus, während am Boden eine geringe Menge von harzähnlichem Kinoroth haftet, das noch Kinoïnkristalle einschliesst, die ihm durch kochendes Wasser entzogen werden können. Durch mehr-

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie 92, 102.

²⁾ Ebendasselbst 134, 122.

³⁾ Ebendasselbst 177, 187.

maliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man reine, farblose Krystalle von Kinoïn, dessen Ausbeute aus einem Kilo Kinogummi etwa 15 g betrug.

Das Kinoïn krystallisirt in farblosen, deutlich ausgebildeten Prismen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem Wasser leicht, in Weingeist bei jeder Concentration sehr leicht löslich sind. Aether nimmt weniger davon auf. Die weingeistigen und wässerigen Lösungen verändern sich beim längeren Stehen an der Luft, beim Kochen mit Säuren und beim Abdampfen nicht, geben mit Leim keinen Niederschlag und werden durch Eisenchlorid roth gefärbt. Feuchte Krystalle, auf dem Wasserbade getrocknet, verändern sich unter Rothfärbung. Das Kinoïn ist wasserfrei und durch Trocknen über Schwefelsäure, von anhängender Feuchtigkeit befreit, lieferte es bei der Analyse folgendes Resultat:

	I.	II.
C	60.91 pCt.	61.08 pCt.
H	4.59 -	4.52 -

Daraus berechnet sich die Formel $C_{14}H_{12}O_6$, welche verlangt:

C	60.87 pCt.
H	4.35 -

Trocknet man Kinoïn bei $120-130^{\circ}$ bis kein Gewichtsverlust mehr bemerkbar ist, so nimmt es eine rothe Farbe an und wird amorph. Die so erhaltene Substanz ist in Wasser schwer, dagegen in Weingeist leicht löslich. Die Lösungen fällen nun Leim und die weingeistige hinterlässt beim Abdampfen einen intensiv roth gefärbten Rückstand, der, bei 120° getrocknet, bei der Verbrennung folgende Zahlen gab:

C	62.85 pCt.
H	4.35 -

Diese Werthe entsprechen der Formel $C_{28}H_{22}O_{11}$, welche

C	62.92 pCt.
H	4.15 -

verlangt und darauf hinweist, dass 2 Moleküle Kinoïn beim Erhitzen auf die angegebene Temperatur 1 Molekül Wasser verlieren.

Mit diesem Anhydride ist das Kinoroth, aus welchem das malabarische Kinogummi hauptsächlich besteht, identisch. Man erhält jenes aus diesem, indem man das Kinogummi in der zwölffachen Menge kochenden Wassers löst und die Lösung erkalten lässt, worauf das Kinoroth als harzähnlicher Niederschlag ausfällt, während Kinoïn und eine gummiartige Substanz in Lösung bleiben. Den Niederschlag löst man in der geringsten Menge verdünnten Weingeistes, filtrirt, fällt mit Wasser, wäscht aus und trocknet. Die bei 120° getrocknete Substanz enthält

C	62.91 pCt.
H	4.48 -

Dieses auf den angegebenen zwei Wegen dargestellte Anhydrid ist als Gerbstoff des Kinogummi zu betrachten. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid schmutziggrün gefärbt. Es ist in Alkalien löslich und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Auf 160—170° erhitzt, schmilzt es und verliert nochmals Wasser. Erhält man es bei dieser Temperatur, so wird es nach einiger Zeit wieder fest, und wenn es constantes Gewicht angenommen hat, zeigt es folgende Zusammensetzung:

C 65.16 pCt.

H 4.16 -

welche Zahlen auf die Formel $C_{28}H_{20}O_{10}$ hinweisen, die verlangt:

C 65.12 pCt.

H 3.87 -

Es ergibt sich daher, dass das erste Anhydrid durch die angegebene Behandlung noch ein Molekül Wasser verliert.

Den nämlichen Zweck erreicht man, wenn dasselbe mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gekocht wird. Das zweite Anhydrid fällt ebenfalls Leim, ist von rother Farbe und amorph.

Um Aufschluss über die Constitution des Kinoins zu erhalten, wurde dasselbe mit mässig starker Salzsäure in Röhren eingeschlossen und vier Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ein beträchtlicher Druck, das entweichende Gas brannte mit schwach leuchtender, grün gesäumter Flamme (Chlor-methyl). Der Inhalt derselben bestand aus einer röthlich gefärbten Flüssigkeit neben geringen Mengen einer dunkelrothen, harzigen Ausscheidung. Ersterer wurde mit Wasser verdünnt, von letzterer abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und nach dessen Entfernung der krystallisirte Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung enthält vornehmlich zwei Körper neben Spuren des erwähnten rothen Harzes, welches durch Zusatz von etwas Bleiessig entfernt wird. Nach dem Entbleien resultirt ein fast farbloses Filtrat, das, auf dem Wasserbade eingengt, mit Bariumcarbonat, zuletzt mit einigen Tropfen Aetzbarytlösung neutralisirt wird. Nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, blieb nach dem Verdampfen dieses eine krystallinische Substanz zurück, die in Wasser sehr leicht löslich ist und alle Eigenschaften des Brenzkatechins besass, dessen Gegenwart auch durch die Analyse der sublimirten Verbindung, die bei 102° schmilzt, bestätigt wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	65.25 pCt.	65.45 pCt.
H	5.73 -	5.45 -

Die mit Baryt neutralisirte und vom Brenzkatechin befreite Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug liess beinahe farblose Kry-

stalle zurück, die nach dem Umkrystallisiren völlig farblos erschienen und, an der Luft getrocknet, bei 100°

I.	II.	III.
9.42	9.65	9.46

Procent Wasser verloren. Die wasserfreie Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	IV.	V.	VI.
C	49.27	49.25	49.24
H	3.82	3.78	3.77.

Diese Werthe führen zur Formel der Gallussäure $C_7H_6O_5 + H_2O$. (Berechnet für ein Molekül Krystallwasser 9.57 pCt. und für die wasserfreie Substanz C 49.41 pCt., H 3.53 pCt.)

Die aus Kinoïn dargestellte Gallussäure krystallisirt leicht aus Wasser in sehr langen, seidenglänzenden Prismen und zeigt die bekannten Reactionen der Gallussäure¹⁾, besitzt aber den Schmelzpunkt 232°, während dieser gewöhnlich zu 200° angegeben wird. Diese Verschiedenheit veranlasste mich, noch folgende Derivate darzustellen, um eine etwaige Differenz auch hier constatiren zu können.

Die Dibromgallussäure, dargestellt durch Zusammenreiben der wasserfreien Säure mit überschüssigem Brom, krystallisirt mit einem Molekül Wasser, gab bei der Analyse genau für die Formel $C_7H_4Br_2O_5$ stimmende Zahlen und zeigte einen Schmelzpunkt von 150°. Für Dibromgallussäure giebt Grimau²⁾ den Schmelzpunkt zu 140° an.

Der Aethyläther, in gewöhnlicher Weise bereitet, schmolz bei 141°. Ernst und Zwenger³⁾ geben 150° als Schmelzpunkt für diesen Aether an.

Beim vorsichtigen Erhitzen meiner Gallussäure im Wasserstoffstrome beobachtete ich, dass vor der beginnenden Zersetzung sich ein krystallinischer Anflug bildete, der Schmelzpunkt und Reactionen der angewendeten Gallussäure besass. Erst über 235° wurde ein Sublimat erhalten, das die sämtlichen Reactionen des Pyrogallols besass, aber bei 131° schmolz. Diese sonderbaren Erfahrungen veranlassten mich, Gallussäure und Pyrogallol aus verschiedenen Quellen vergleichend zu prüfen. Zu meiner Ueberraschung fand ich den Schmelzpunkt von Gallussäure an verschiedenen Präparaten sehr divergirend, nie aber unter 222°, nämlich 222—232—240°, und den der Pyrogallussäure stets zu 131°, während in den Lehrbüchern 115° oder 118° angegeben

¹⁾ Bezüglich der Reaction von Eisenchlorid auf Gallussäure will ich anführen, dass die entstehenden Färbungen wesentlich von der Concentration der betreffenden Lösungen abhängen und zwischen schwarzblau, schwarzgrün, blau, grünlich und bräunlichgrün variiren. (Vergl. Gmelin's Handbuch der Chemie VI, 315.)

²⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, V. Supplementband 235.

³⁾ Ebendasselbst 159, 29.

wird¹⁾. Diese auffallenden Differenzen bedürfen der Aufklärung, beziehungsweise der Richtigstellung. Bevor ich mich daher endgiltig über die Identität oder Verschiedenheit der vorliegenden Gallussäure ausspreche, will ich weitere vergleichende Versuche anstellen, über die ich seiner Zeit berichten werde.

Aus dem so eben Besprochenen geht hervor, dass das Kinoïn²⁾ bei der Behandlung mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre in Chlormethyl, Gallussäure und Brenzkatechin zerfällt und daher als ein Gallussäure-Brenzkatechin-Methyläther angesehen werden kann, dem die früher angeführte, mit den verzeichneten Analysen genau übereinstimmende Formel $C_{14}H_{12}O_6$ zukommen muss.

Bei der trockenen Destillation liefert das Kinoroth wenig eines wässerig-öliges Destillats, während die Hauptmasse der Substanz verkohlt. Bei der Fraktionirung des übergegangenen Oeles erhielt man hauptsächlich Phenol und Brenzkatechin. Dem ersteren waren geringe Mengen eines äherartigen Körpers (Anisol, Guajakol) beigemischt, da beim Erhitzen desselben mit HCl etwas Chlormethyl entstand; eine Trennung vom überschüssigen Phenol konnte jedoch eben wegen den unbedeutenden Quantitäten nicht vorgenommen werden.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

495. W. La Coste und A. Michaelis: Ueber Mono- und Diphenylarsenverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 26. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Leichtigkeit, mit der sich Phosphenylchlorid in grosser Menge direct aus Phosphorchlorür und Benzol darstellen lässt, veranlasste uns zu untersuchen, ob sich diese Reaction nicht verallgemeinern, namentlich zur Darstellung des dem Phosphenylchlorid entsprechenden Monophenylarsenchlorürs verwerthen lasse, und so zum Ausgangspunkt für die Darstellung einer grossen Reihe organischer Arsenverbindungen werden könne.

Ein Gemenge aus 1 Liter Arsenchlorür und $\frac{1}{2}$ Liter Benzol wurde etwa 40 Stunden lang im Phosphenylapparat erhitzt und sodann fractionirt; es ergab sich dabei ein zwischen 240 und 260° siedender Antheil, der zu einer blättrig krystallinischen, von einer öligen Flüssigkeit durchdrungenen Masse erstarrte, und durch seinen, namentlich in der Wärme heftig reizenden Geruch, sowie durch seine energisch ätzende Wirkung auf die Haut die Anwesenheit von Monophenylarsenchlorür verrieth.

¹⁾ Nachträglich ersehe ich aus den Annalen der Chemie 179, 236, dass Stenhouse den Schmelzpunkt des reinen Pyrogallols bei 131.5° findet.

²⁾ Aus dem Kinoroth wurden die nämlichen Spaltungsprodukte erhalten.