

#### 4. N. Franchimont: Ueber den Farbstoff des Sandel- und des Caliaturholzes.

[Mittheilung aus dem Laboratorium zu Leiden.]

(Eingegangen am 7. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Sicherer hat geraspelttes Sandelholz mit siedendem Alkohol ausgezogen, die eingeengte Flüssigkeit mit Wasser niedergeschlagen und wiederholt damit ausgekocht. Der Niederschlag wurde dann in kaltem Alkohol gelöst, mit alkoholischer Bleiacetatlösung niedergeschlagen und der bleihaltige Niederschlag so lange mit Alkohol ausgekocht, als dieser sich durch Zufügen von Wasser trübte. Die so gereinigte Bleiverbindung wurde in Alkohol suspendirt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die alkoholische Flüssigkeit wurde wieder mit Wasser niedergeschlagen und dieser Niederschlag mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Schliesslich wurde der Farbstoff in heissem Alkohol gelöst und soviel Wasser zugefügt, dass die Flüssigkeit noch eben klar blieb, wobei er sich dann beim Abkühlen vollkommen aschefrei ausschied. Der Schmelzpunkt dieser leider nicht krystallisirten Substanz lag bei 104—105°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, ätzenden und kohlensauern Alkalien und wird aus den beiden letzten Lösungen durch Salzsäure, nicht aber durch Kohlensäure niedergeschlagen. In Aether ist sie nur sehr schwer löslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die Elementaranalyse gab Hrn. Sicherer folgende Zahlen:

C	64.39	64.53
H	5.26	5.11,

so dass er diesem Körper die Formel  $C_{17}H_{16}O_6$ , welche C 64.55 H 5.18 verlangt, zuschreibt.

Das Caliaturholz wurde genau auf dieselbe Weise bearbeitet und lieferte eine grössere Ausbeute an Farbstoff, der bei der Analyse dieselben Zahlen gab: C 64.51, H 5.2.

Der so erhaltene Farbstoff wurde mit Aetzkali geschmolzen und lieferte neben geringen Mengen eines sehr flüchtigen Körpers mit dem Geruch des Rosenholzes, Essigsäure, Resorcin und aller Wahrscheinlichkeit nach auch Protocatechusäure und Pyrocatechin.

Er wurde weiter mit sehr concentrirter Salzsäure in zugeschnmolzenen Röhren einige Stunden auf 150—180° erhitzt. Es war sehr starker Druck in den Röhren bemerkbar und das gebildete Gas brannte mit grüner Flamme und trübte Barytwasser nicht, Kohlensäure war also nicht anwesend. Das Gas wurde nun in eine alkoholische Kaliumsulfhydratlösung geleitet, es bildete sich sofort Chlorkalium, und der unangenehme Geruch eines Mercaptans war sehr bedeutend. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Quecksilberoxyd geschüttelt, sie erwärmte sich stark und gab beim Abkühlen ein Mercaptid, das nach

dem Umkrystallisiren aus Alkohol zu Quecksilberbestimmungen angewandt wurde. Diese ergaben 67.67 pCt. und 67.56 pCt. Hg. Methylmercaptid verlangt 68.02 pCt., Aethylmercaptid 62.11 pCt. Hg. Das Gas war also Chlormethyl. Jetzt wurde die Menge bestimmt, welche aus einem bestimmten Gewicht Farbstoff zu erhalten war. Das Durchleiten trocknen Salzsäuregases durch den geschmolzenen Farbstoff führte zu keinen Resultaten. Hr. Sicherer erbitzte daher zwei Gramm des Farbstoffs mit concentrirter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohr auf  $150^{\circ}$  und fing das entwickelte Gas über Quecksilber auf, wobei 80 cc erhalten wurden. Das Rohr wurde wieder verschlossen und nochmals erbitzt, jetzt bis etwa  $200^{\circ}$ . Nach dem Oeffnen wurden noch 56 cc Gas aufgefangen. Zum dritten Male und selbst noch höher erbitzt, war in dem Rohr kein Druck mehr bemerkbar. Im Ganzen wurden also aus 2 Gramm 136 cc erhalten. Da nun 1 cc  $\text{CH}_3\text{Cl}$  bei  $0^{\circ}$  und 760 mm 0.002257 g wiegt, wurden 0.307018 g erhalten, oder wenn man die von Hrn. Sicherer gefundene Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$  mit dem Molekulargewicht 316 annimmt, nahezu 48.5 g, während ein Molekül Methylchlorid 50.5 verlangen würde. Procentisch müssten, wenn  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$  eine Methylgruppe abspaltet, 15.9 pCt. Chlormethyl erhalten werden, während der Versuch 15.3 pCt., also nahezu die berechnete Menge, ergab.

Der Rückstand wurde nach dem Erhitzen mit Salzsäure mit Wasser ausgewaschen und dann mit siedendem Alkohol ausgezogen. Ein grosser Theil blieb ungelöst zurück und löste sich auch in Aether nicht; er bildete eine glänzend schwarze Masse, welche in Aetzalkalien löslich war, durch Kohlensäure aber aus diesen Lösungen niedergeschlagen wurde. Durch wiederholtes Lösen und Fällen mit Säure wurde er zu reinigen versucht, was aber nicht gelang. Die Analysen lieferten verschiedene Zahlen, und wurde desshalb die weitere Untersuchung aufgegeben.

Der in Alkohol lösliche Theil, dessen Lösung eine andere Farbe zeigte als die des ursprünglichen Farbstoffs, wurde durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt und nach dem Trocknen analysirt. Herr Sicherer fand:

C	51.72	51.6
H	5.4	5.39

und berechnete daraus die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ , welche C 51.61, H 5.37 verlangt.

Die mit dem Farbstoff erhitze Salzsäure enthielt noch einen Körper, der sich mit Aether ausziehen liess und in farblosen Nadeln krystallisirte. Besser wurde die Säure mit Wasser verdünnt und destillirt. Das Destillat wurde von Eisenchlorid nicht gefärbt, gab aber mit Bromwasser sofort einen Niederschlag von glänzenden Nadelchen, deren Schmelzpunkt zu  $81^{\circ}$  gefunden wurde. Für weitere Untersuchungen war die gewonnene Menge des Körpers zu gering.

Durch Erhitzen mit Wasser auf  $180^{\circ}$  wird der Farbstoff nicht verändert. Unter den Oxydationsmitteln wurden Salpetersäure und Kaliumpermanganat gewählt. Der Farbstoff wurde mit Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt war, gekocht, bis er ganz gelöst war. Es bildete sich viel Oxalsäure und daneben ein stark gelb färbender, intensiv bitter schmeckender Körper, der mit Kali ein schwer lösliches, explosives Salz bildete, also wahrscheinlich Pikrinsäure oder vielleicht Styphninsäure war.

Zur Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde der Farbstoff in der möglichst kleinsten Menge Kali gelöst und unter Erwärmen soviel Permanganatlösung hinzugefügt, bis die Farbe der Flüssigkeit braun-gelb war; dann wurde mit Salzsäure angesäuert, und, weil sich ein starker Geruch nach Vanille bemerkbar machte, mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung liess nach dem Abdestilliren eine ölartige Flüssigkeit zurück, in der sich nach einiger Zeit Krystalle bildeten. Nachdem etwa 100 g Farbstoff auf diese Weise verarbeitet waren, wurde die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit geschüttelt, diese nochmals mit Aether ausgezogen und dann durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Durch Erwärmen wurde die schweflige Säure verjagt und die Flüssigkeit wieder mit Aether ausgezogen. Dieser liess nach dem Abdestilliren eine schwach gelb gefärbte, stark nach Vanille riechende Substanz zurück, deren Menge aber nicht ausreichte, um durch Umkrystallisiren den genauen Schmelzpunkt des Vanillins finden zu können. Ausserdem wurden Oxalsäure und Essigsäure als Oxydationsprodukte nachgewiesen. Reductionsmittel wie Zink und Salzsäure, Zinn und Salzsäure, Aetzkali und Zinkstaub scheinen keine Einwirkung auf dem Farbstoff auszuüben. Er wurde mit Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf  $110^{\circ}$  erhitzt, die Flüssigkeit nachher mit Wasser verdünnt und destillirt. Hierbei wurde wenig Jodmethyl erhalten, und das überdestillirte Wasser gab mit Bromwasser einen Niederschlag. Es hatte also dieselbe Einwirkung wie bei der Salzsäure stattgefunden. Der Rückstand wurde nun mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhitzt und die Röhren, in denen sehr starker Druck herrschte, nach kurzer Zeit geöffnet. Schliesslich wurde die Temperatur bis auf  $260^{\circ}$  gebracht. Nachdem nun der Inhalt mit Wasserdampf destillirt war, schwammen auf dem Destillate Tröpfchen einer ölartigen Flüssigkeit, welche den Geruch aromatischer Kohlenwasserstoffe zeigten. Schliesslich wurde noch ein Acetylderivat des Farbstoffs dargestellt, welches jedoch nicht analysirt wurde. Da beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine Einwirkung stattfand, wurde im zugeschmolzenen Rohr auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Der Inhalt wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei eine schwach rosa gefärbte Substanz zurückblieb, die aber nicht krystallisirte. Die alkoholische Lösung blieb auch beim Kochen ungefärbt,

färbte sich aber sogleich, wenn eine Spur Aetzkali in die siedende Lösung gebracht wurde. Es liegt also offenbar ein Acetylderivat vor.

Obgleich nun die erhaltenen Resultate noch keinen bestimmten Schluss über die Constitution des Farbstoffs erlauben, so bestätigen sie doch die Beziehung dieses Körpers zu den aromatischen Stoffen und insbesondere zu der Protocatechusäure.

### 5. L. Gabba und O. Textor: Ueber den Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Wassers bei der Herstellung der Rohseide.

[Mittheilung aus dem istituto tecnico superiore di Milano.]

(Eingegangen am 9. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Allgemein wird angenommen, dass der Seidenfaden, wie er von dem Seidenwurm behufs seiner Verpuppung erzeugt wird, mit einem „Firniss“ überzogen sei, der sich in kochendem Seifenwasser auflöst. Mit dem sogenannten „Firniss“ oder „Gummi“ lösen sich aber auch die „färbenden Bestandtheile“ des Seidenfadens auf, denn die zum Zweck der Färbung abgekochte Rohseide ist jederzeit weiss, sei es, dass die Seide ursprünglich grün oder gelb gewesen. Hiernach wären bei der Seide zu unterscheiden:

1) die im Wasser löslichen Bestandtheile als Seidenfirniss und Farbstoffe,

2) die im Wasser unlöslichen Bestandtheile, als Seidenfaser.

Nach Paul Franceson's Arbeiten, die im *Moniteur des Soies* Nr. 678 veröffentlicht wurden, wäre der Verlust an löslichen Bestandtheilen für grüne Cocons gleich 28.20 pCt. des Gewichtes der eigentlichen Hülle.

Gemäss unseren Versuchen beziffert sich dieser Verlust bei widerholtem Abkochen mit Seife nur auf 22.260 pCt., der Verlust der Rohseide beträgt 20,136 pCt.; mithin sind 2,124 pCt. der Verlust an löslichen Substanzen während der Herstellung der Rohseide durch Abwicklung von 2, 3 oder mehreren Coconsfäden in heissem Wasser.

Nun sind aber gerade die löslichen Bestandtheile jene, die der Rohseide Ansehen, Farbe und Stärke verleihen; sie sollten also der Rohseide erhalten bleiben, damit man ein bestmöglichstes Produkt erziele.

Um das Abwickeln des Cocons zu ermöglichen, muss das natürliche Gummi, welches das kunstreiche Gewebe des Insektes zusammenhält, erweicht aber nicht gelöst werden; wogegen umgekehrt wieder dieses erweichte Gummi dazu dienen muss, die einzelnen Coconsfäden zusammen zu kleben, um, erhärtend, den Rohseidenfaden als einen homogenen Faden erscheinen zu lassen und ihm Stärke (*Tenacita*) zu geben.