

Mittheilungen.

532. Adolf Baeyer: Ueber die Beziehungen der Zimmtsäure zu der Indigogruppe.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Nachdem durch die Entdeckung einer leicht auszuführenden Synthese des Indigblau's in der Geschichte dieses Farbstoffes ein bedeutungsvoller Abschnitt eingetreten ist, sei es mir erlaubt einen kurzen Rückblick auf den Gang meiner Untersuchungen, welche zu diesem Ziele geführt haben, zu werfen. Da das Resultat dieser Arbeiten in vielen, zerstreuten und oft scheinbar nicht zusammenhängenden Notizen niedergelegt ist, so darf ich hoffen meinen Fachgenossen einen Dienst zu erweisen, wenn ich einerseits zeige, dass die Entdeckung des künstlichen Indigo's die Frucht einer langen Reihe systematischer und innig mit einander verbundener Experimentaluntersuchungen ist, und andererseits das Gebiet etwas genauer bezeichne, auf welchem ich augenblicklich auf Grund der von mir und meinen Schülern aufgefundenen Thatsachen beschäftigt bin.

Die erste Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte, war die Eliminirung des Sauerstoffs im Isatin, und es ist bekannt, wie dieselbe in den Jahren 1865 und 1866 durch Ueberführung des Isatin's in Dioxindol, Oxindol und Indol gelöst wurde. Der beinahe übergrosse Aufwand an Zeit und Arbeit, den die Auffindung der zu dem letzteren Zweck nothwendigen Zinkstaubmethode gekostet hatte, wurde übrigens schon 1868 durch die in meinem Laboratorium von den Herren Graebe und Liebermann auf Grund derselben gemachten Entdeckung des künstlichen Alizarins belohnt.

Meine Anstrengungen waren von nun an darauf gerichtet, eine leichtere Darstellungsmethode für das Indol aufzufinden, da dieser Körper damals von mir als die Muttersubstanz der Indigogruppe angesehen wurde. Im Jahre 1868¹⁾ wurde eine direkte Darstellung desselben aus dem Indigblau mittelst Zinkstaub aufgefunden, 1869²⁾ eine synthetische Bildung aus der Nitrozimmtsäure und deren Reduktionsprodukten. In der letzteren Abhandlung befindet sich folgende Stelle, welche ich hier wörtlich wiederholen will, weil sie das Programm meiner Indigoarbeiten bis auf den heutigen Tag enthält:

¹⁾ Diese Berichte I, 17.

²⁾ Diese Berichte II, 679.

„Wenn man das Indol auf synthetischem Wege darstellen will, so muss man nach obiger Formel in das Benzol eine zweigliedrige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und dann beide miteinander verbinden. Die hierzu nöthigen Bedingungen finden sich in der Nitrozimmtsäure verwirklicht, wenn man sich Kohlensäure und den Sauerstoff der Nitrogruppe wegdenkt. Und in der That liefert, wie wir gefunden haben, Nitrozimmtsäure beim Schmelzen mit Kali Indol.“

Kurz darauf kündigte Kekulé¹⁾ an, er sei mit Versuchen beschäftigt aus einem Körper, welcher ebenfalls die oben angegebenen Bedingungen erfüllt, nämlich aus der Ortho-nitrophenyllessigsäure, Isatin darzustellen. Da diese Bemühungen zu keinem Resultate geführt hatten, unternahm ich neun Jahre später mit Hrn. Suida, welcher mich im Jahre vorher bei der mit Hrn. Caro gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit über die Darstellung von Indol aus kohlenwasserstoffhaltigen Anilinderivaten²⁾ unterstützt hatte, eine analytische Untersuchung des Isatins³⁾, aus welcher unzweifelhaft hervorging, dass Kekulé's Formel für die Isatinsäure die richtige ist, dass dagegen das Dioxindol und das Oxindol nichts anderes sein können als die inneren Anhydride der Orthoamidomandel- und der Orthoamidophenyllessigsäure. Eine unmittelbar darauf folgende synthetische Untersuchung⁴⁾ ergab dasselbe Resultat und führte durch Oxydation des Oxindols zu einer Synthese des Isatins⁵⁾, welche durch eine kurze Zeit darauf von Claisen und Shadwell⁶⁾ in Bonn auf einem andern sehr eleganten Wege ausgeführte Synthese eine weitere Bestätigung fand.

Da ich nun schon im Jahre 1870⁷⁾ mit Emmerling das Isatin in Indigo übergeführt hatte, war hiermit das Problem der künstlichen Darstellung dieses Farbstoffes gelöst. Das Reagens indessen, welches uns zu diesem Zwecke gedient hatte — ein Gemisch von Dreifachchlorphosphor, Phosphor und Acetylchlorid — war ein sehr complicirtes, und es handelte sich jetzt darum, die Art und Weise seiner Wirkung näher zu studiren. Es stellte sich dabei heraus, dass man viel einfacher und glatter zum Ziele gelangt⁸⁾, wenn man zuerst Chlorphosphor — und zwar besser das Pentachlorid — und dann erst Phosphor oder ein anderes Reduktionsmittel auf das Isatin einwirken lässt. Die Idee lag nun nahe auf demselben Wege vom Oxindol zum Indol zu gelangen, und es wurde auch wirklich ein Körper von der

1) Diese Berichte II, 748.

2) Diese Berichte X, 692, 1262.

3) Diese Berichte XI, 584; XII, 1326.

4) Diese Berichte XI, 582.

5) Diese Berichte XI, 1228.

6) Diese Berichte XII, 350.

7) Diese Berichte III, 514.

8) Diese Berichte XI, 1296.

Zusammensetzung eines zweifach gechlorten Indols erhalten ¹⁾, indessen konnte daraus wegen der Neigung Condensationsprodukte zu bilden nur schwierig Indol gewonnen werden. Die Versuche mit dem Oxindol, welches 2 Atome Kohlenstoff in der Seitenkette enthält, führten in naturgemässer Weise zu einer gleichen Behandlung der entsprechenden Körper mit 3 Atomen Kohlenstoff, des Carbostyrls und des Hydrocarbostyrls. Letzteres lieferte mit Leichtigkeit ein dem zweifach gechlorten Indol entsprechendes zweifach gechlortes Chinolin, welches in das gewöhnliche Chinolin übergeführt wurde ²⁾. Bei einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Seitenkette gelang der Schluss des Ringes indessen nicht mehr, und es konnte daher der 1869 aufgestellte und oben citirte Satz in folgender Weise erweitert und vervollständigt werden ³⁾:

„Durch die Synthese der Körper aus der Indigogruppe und durch die vorstehende Untersuchung ist der Nachweis geliefert, dass die Amidogruppe in der Orthostellung sich leicht mit dem zweiten und dem dritten Atom der Seitenkette verbindet, wie es scheint aber nicht mit entfernteren. Zu dem Schlusse dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht nothwendig; so bildet sich z. B. direkt ein chinolinähnlicher Körper, wenn das dritte Kohlenstoffatom wie beim Phenyläthylmethylketon in der Ketonform vorhanden ist, und man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form eines Alkohols, eines Aldehydes oder einer Ketongruppe vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche entweder der Indol- oder der Chinolingruppe angehören.“

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung wurde dann in einer, ebenso wie die vorige, mit Hrn. Jackson gemeinschaftlich veröffentlichten Abhandlung ⁴⁾ gegeben, indem gezeigt wurde, dass das Methylketon der Orthoamido-Phenylelessigsäure durch spontane Wasserabspaltung in das Methylketol übergeht, eine Base von der Zusammensetzung eines methylirten Indols. Wenn nun das Keton diese Reaktion zeigt, so musste angenommen werden, dass der Aldehyd Indol oder einen damit isomeren Körper liefern würde, und es wurden daher Versuche zur Darstellung des Orthonitrophenylelessigsäurealdehydes eingeleitet. Zunächst gelangte ich zu der Erkenntniss, dass das Oxystyrol Glaser's identisch ist mit dem Aldehyd der Phenylelessigsäure ⁵⁾, und dass man erwarten konnte in derselben Weise von der Orthonitrophenyloxyacrylsäure zu dem Orthonitro-

¹⁾ Diese Berichte XII, 456.

²⁾ Diese Berichte XII, 459, 1320.

³⁾ Diese Berichte XIII, 115.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 187.

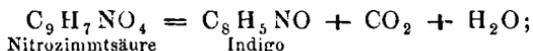
⁵⁾ Diese Berichte XIII, 306.

phenylessigsäurealdehyd zu gelangen, wie dies bei den nicht nitrierten Verbindungen möglich ist. Sodann gewann ich aber auch die Ueberzeugung, dass zur synthetischen Darstellung von Indigo, Isatin und Indol die Zimmtsäure trotz des Verlustes, den man durch Abspaltung von Kohlensäure erleidet, ein besserer Ausgangspunkt ist als die Phenylessigsäure, so dass die folgenden Versuche eigentlich nichts Anderes sind als die Ausführung des 1869 aufgestellten und so lange merkwürdiger Weise unbeachtet gebliebenen Programmes.

Orthonitrozimmtsäure.

Die Darstellung der Orthonitrozimmtsäure gelingt leicht nach der von Beilstein und Kuhlberg ¹⁾ gegebenen Vorschrift und ebenso die Trennung der Para- von der Orthosäure mittelst der ungleichen Löslichkeit der Aether. Bei gut geleiteter Operation beträgt die Ausbeute an Orthosäure 60 pCt. der angewendeten Zimmtsäure. Der Schmelzpunkt der Säure und des Aethyläthers wurde höher gefunden als Beilstein und neuerdings Tiemann ²⁾ angaben, nämlich bei 240° unc. und bei 44°. Der Aether krystallisirt nach Messungen des Hrn. Dr. Friedländer im rhombischen System und zeigt das Axenverhältniss: a : b : c = 0.9265 : 1 : 0.5174.

Die Orthonitrozimmtsäure zeigt in Bezug auf ihre Zusammensetzung eine sehr einfache Beziehung zum Indigblau:



versucht man aber durch concentrirte Schwefelsäure, die dieser Gleichung entsprechende Umwandlung zu bewerkstelligen, so wird zwar ein blauer Körper gebildet, aber weder Indigblau noch eine Sulfosäure desselben. Diese Reaction ist indessen zur Erkennung der Orthonitrozimmtsäure sehr brauchbar, da man die Lösung derselben in concentrirter Schwefelsäure nur stehen zu lassen oder gelinde zu erwärmen braucht, um die blaue Farbe auftreten zu sehen.

Orthonitrozimmtsäuredibromid.

Die Nitrozimmtsäuren verbinden sich mit Brom unter ähnlichen Bedingungen wie die Zimmtsäure selbst. Man kann z. B. das Orthonitrozimmtsäuredibromid darstellen, indem man die Säure in flüssiges Brom einträgt oder Bromdämpfe darauf einwirken lässt. Merkwürdiger Weise verhindert das Licht die Aufnahme der Bromdämpfe, so dass nach Dr. Friedländer's Beobachtungen Nitrozimmtsäure im Bromdampf dem Sonnenlicht ausgesetzt so gut wie gar nicht an Gewicht zunimmt.

¹⁾ Ann. 163, 125.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2056.

Das Dibromid wird am besten aus Benzol umkrystallisirt, und erscheint dann in farblosen, kurzen Nadeln, die gegen 180° unter Zersetzung und Bildung von Spuren von Indigo schmelzen. Es löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht auf und scheidet sich daraus beim Erkalten fast vollständig in farblosen Blättchen aus; längeres Kochen verträgt die wässrige Lösung jedoch nicht. Die Analyse ergab Folgendes für $C_9H_7Br_2NO_4$:

	Berechnet	Gefunden
C	30.59	30.73 pCt.
H	1.98	2.18 -
Br	45.33	45.36 -

Der Schmelzpunkt des Aethyläthers wurde bei $110-111^{\circ}$, der des Methyläthers bei $98-99^{\circ}$ gefunden.

In kaustischen Alkalien löst sich das Dibromid farblos und ohne Zersetzung, lässt man diese Lösung indessen stehen oder erwärmt sie gelinde, so färbt sie sich gelb, zunächst unter Bildung von Ortho-nitropropionsäure, sodann von Isatin. Erhitzt man eine wässrige Lösung mit wenig Natronlauge, mit kohlen-saurem Natron oder mit kohlen-saurem Baryt, so wird gleichzeitig etwas krystallinisches Indig-blau gebildet. Beim Erhitzen des Dibromids mit Natronlauge und Zinkstaub wird Indol gebildet, welches durch die Farbenreaktionen, sowie durch die Pikrinsäureverbindung identificirt wurde.

Orthonitrophenylpropionsäure.

Das Verhalten des orthonitrirten Dibromids gegen Alkalien weicht insofern sehr bedeutend von dem des nicht nitrirten ab, als die Bromwasserstoffentziehung bei dem ersteren sehr leicht vollständig stattfindet, während das letztere nur durch energische Einwirkung von alkoholischem Kali ganz in Propionsäure übergeführt werden kann. Dieses verschiedene Verhalten hat dazu geführt, auch die beiden isomeren Nitrozimmtsäuren in Bezug auf die Festigkeit der Bindung substituierender Elemente in der Seitenkette einem vergleichenden Studium zu unterwerfen, dessen Resultate nächstens mitgetheilt werden sollen.

Zur Darstellung der Propionsäure lässt man eine wässrige Lösung des Dibromids in überschüssiger Natronlauge einige Zeit stehen, fügt dann eine Säure hinzu und trocknet die ausgeschiedenen, fast farblosen, schimmernden Blättchen bei gewöhnlicher Temperatur. Man kann eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser bewerkstelligen, doch muss längeres Erhitzen vermieden werden. So dargestellt bildet die Orthonitropropionsäure farblose Nadeln, welche sich beim Erhitzen dunkel färben und sich bei $155-156^{\circ}$ unter starkem Aufblähen plötzlich zersetzen. Die Salze der Alkalien

sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren schlecht, in überschüssigen Alkalien sind sie dagegen schwer löslich. Die schwerer löslichen Salze der Erden können aus Wasser umkrystallisirt werden, das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der beim Erhitzen sehr heftig explodirt. Die Analyse ergab für $C_9H_5NO_4$:

	Gefunden	Berechnet
C	56.48	56.51 pCt.
H	2.62	3.06 -

Der Aethyläther krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln und schmilzt bei 60—61°.

Orthonitroacetylen.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Orthonitrophenylpropionsäure in demselben Sinne wie die nicht nitrirte Verbindung unter Bildung von Orthonitroacetylen. Zur Darstellung dieses Körpers wurde die wässrige Lösung der Propionsäure entweder am Rückflusskühler gekocht oder auf 150° erhitzt und dann die gebildete Substanz im Dampfstrom übergetrieben. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt stellt er farblose Nadeln dar vom Schmelzpunkt 81—82°, die sich am Licht gelb färben. Die Verbindung ist in heissem Wasser, Alkohol und vielen anderen Lösungsmitteln reichlich löslich, besitzt einen stechenden Geruch, liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelblichweissen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen voluminösen, rothen Niederschlag, welcher beim Erhitzen schwach verpufft. Die Analyse ergab für $C_8H_5NO_2$:

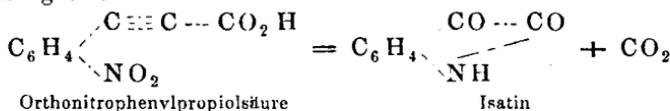
	Berechnet	Gefunden
C	65.3	65.25 pCt.
H	3.4	3.54 -

Behandelt man Orthonitroacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak in der Wärme, so bildet sich eine ölige Base, welche durch Wasserdampf übergetrieben werden kann, den Kúpengeruch im höchsten Grade besitzt und daher wahrscheinlich auch bei der Reduktion des Indigo in der Kúpe als Nebenprodukt entsteht. Die Substanz ist zwar noch nicht näher untersucht, da sie aber basische Eigenschaften besitzt und mit ammoniakalischer Kupfer und Silberlösung einen gelben, resp. gelblichweissen Niederschlag liefert, so kann kaum ein Zweifel in Bezug auf die Natur derselben aufkommen.

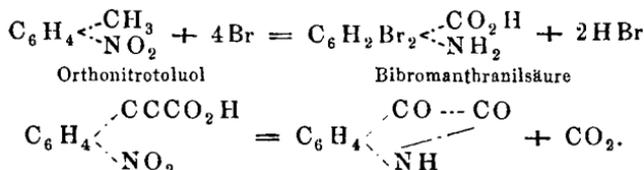
Bildung von Isatin aus der Orthonitrophenylpropionsäure.

Kocht man eine Lösung von Orthonitropropionsäure in Alkalien oder alkalischen Erden, so bildet sich Isatin in so reichlicher Menge, dass dies wohl die beste Darstellungsmethode für diesen Körper sein

dürfte. Bei einem derartigen Versuche wurden z. B. 86 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Die Reaktion findet nach folgender Gleichung statt:



und ist auf den ersten Blick sehr auffallend, da ausser der Kohlensäureabspaltung eine Reduktion der Nitrogruppe, sowie eine Oxydation der kohlenstoffhaltigen Seitenkette stattfindet. Erinnert man sich aber an die von Wachendorff beobachtete und von Greiff in einer Mittheilung aus dem hiesigen Laboratorium zuerst richtig interpretirte Einwirkung von Brom auf Orthonitrotoluol, so erscheint die Isatinbildung als ein durchaus analoger Vorgang, der auf einer Wechselwirkung der beiden in der Orthostellung befindlichen Gruppen beruht:

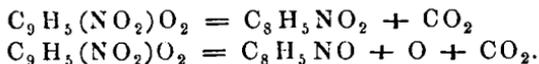


Indigobildung aus Orthonitrophenylpropionsäure.

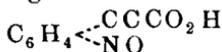
Erwärmt man eine Lösung der Säure in Alkalien, z. B. in sehr verdünnter Natronlauge, in Soda- oder Aetzbarytlösung, bis zum Kochen, so entsteht auf Zusatz eines Körnchens Trauben- oder Milchsücker zuerst eine blaue Färbung und sodann eine reichliche Abscheidung von feinen blauen Nadelchen von kupferrothem Glanze, deren Menge auf weiteren Zusatz von Zucker zunimmt, bei zu viel Zucker in Folge von Küpenbildung aber wieder abnimmt. Der so erhaltene Körper ist bei Anwendung von Alkalien nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol vollständig reines Indigoblau und ist frei von Indirubin. Die Ausbeute beträgt circa 40 pCt. der Propionsäure, während die Theorie 68 pCt. verlangt, der Verlust wird hauptsächlich durch Isatinbildung bedingt. In derselben Weise lässt sich auch der Indigo auf der Faser erzeugen, wenn man dieselbe mit einer Lösung von propionsaurem Natron, Soda und Traubenzucker tränkt und nach dem Trocknen dämpft.

Begreiflicher Weise kann man nach diesem Verfahren auch direkt aus dem Orthonitrozimmtsäuredibromid Indigo erzeugen, man braucht z. B. eine Lösung desselben in Barytwasser nur eine Minute zu kochen, um dann auf Traubenzuckerzusatz Indigo entstehen zu sehen. Es ist jedoch vortheilhafter die Propionsäure zuvor in reinem Zustande darzustellen.

Was nun den Vorgang bei dieser Indigbildung betrifft, so ist zunächst klar, dass sie in einem nahen Zusammenhange mit der Entstehung des Isatins aus der Orthonitrophenylpropionsäure steht. Kocht man diese Säure mit einem Alkali, so wird unter Kohlensäureabspaltung Isatin gebildet, sorgt man durch Zusatz eines Reduktionsmittels gleichzeitig für Wegnahme eines Sauerstoffatoms, so entsteht Indigblau.



Die hier benutzte Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}$ für das Indigblau soll übrigens, wie ich in Folge einiger Publikationen über diesen Gegenstand ausdrücklich hervorheben will, nicht die Constitution dieses Farbstoffes, sondern nur die procentische Zusammensetzung ausdrücken. Das einzige Mal, wo ich mich über die Zusammensetzung des Indigblaus ausgesprochen ¹⁾, habe ich die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ angewendet und bin noch jetzt der Meinung, dass dieser Farbstoff obige Gruppe mindestens zweimal enthält. Man kann sich danach den Vorgang etwa so vorstellen, dass durch die Wirkung des Traubenzuckers vorübergehend eine unbeständige Nitrosoverbindung



gebildet wird, welche unter Kohlensäureabspaltung und gleichzeitiger Condensation zweier oder mehrerer Moleküle mittelst der C_2HNO Gruppe Indigo erzeugt. So glatt diese Reaktion auch in Wirklichkeit verläuft, so wenig scheint sie mir indessen ohne weiteres für die Aufstellung einer Formel geeignet, und ich verschiebe dies daher bis zu einer günstigeren Gelegenheit.

Orthonitrophenylchlormilchsäure.

Diese Säure kann leicht nach der Glaser'schen Methode durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Orthonitrozimmtsäure in verdünnter Natronlauge erhalten werden. Aus der Flüssigkeit scheidet sich als Nebenprodukt ein bei $57\text{--}60^\circ$ circa schmelzender Körper aus, der Orthonitrochlorstyrol zu sein scheint, nach der Entfernung desselben erhält man durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether die Chlormilchsäure, welche durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin als weisse, krystallinische Masse erhalten wird vom Schmelzpunkt $119\text{--}120^\circ$. Die Analyse ergab für $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClNO}_5$.

	Berechnet	Gefunden
C	43.99	44.59 pCt.
H	3.26	3.52 -
Cl	40.46	40.71 -

¹⁾ Diese Berichte I, 17.

Die Säure giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam, sowie bei der Reduktion der alkalischen Lösung mit Eisenvitriol Indol, die geeignetsten Bedingungen bleiben indessen noch auszumitteln.

Orthonitrophenyloxyacrylsäure.

Die orthonitrierte Chlormilchsäure lässt sich durch alkoholisches Kali in derselben Weise in die entsprechende Oxyacrylsäure verwandeln, wie die nicht nitrierte Chlormilchsäure nach Glaser's Vorgang. Die Orthonitrophenyloxyacrylsäure ist in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in Form flacher Nadeln aus, aus der alkalischen Lösung wird sie durch Säuren in Form sechsseitiger Blättchen abgeschieden. Die Analyse ergab für $C_9H_7NO_5$.

	Berechnet	Gefunden
C	51.66	52.12 pCt.
H	3.34	3.54 -

Das Silbersalz wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat als ein beständiger weisser krystallinischer Niederschlag erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.18	34.19 pCt.

Bildung von Indigo aus Orthonitrophenyloxyacrylsäure.

Der Schmelzpunkt der Säure ist nicht genau zu bestimmen. Bei unvorsichtigem Erhitzen findet eine Verpuffung statt unter Bildung einer braunen Masse, erwärmt man aber langsam, so beginnt die Substanz über 110° zu schmelzen, entwickelt lebhaft Kohlensäure und verwandelt sich in eine dunkelblaue Masse. Auf Alkoholzusatz erhält man daraus eine braune Lösung, in der glänzende Krystallfittern von Indigblau herumschwimmen, die sich unter dem Mikroskop als schön blaue regelmässig ausgebildete Tafeln zu erkennen geben. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn man die Säure in Phenol oder Eisessig erhitzt, die Ausbeute an Indigblau ist aber in allen Fällen sehr gering. Was den Vorgang bei dieser Reaktion betrifft, so muss offenbar ein Theil der Substanz auf Kosten eines andern oxydirt werden:



Beim Kochen der Orthonitrophenyloxyacrylsäure mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure treten verschiedene Produkte auf, mit deren Studium ich augenblicklich beschäftigt bin.

Versuche, die oben geschilderte künstliche Darstellung des Indigblau's der Technik zugänglich zu machen, sind in der badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen unter Leitung des Herrn Dr. Caro im Gange. Aus diesem Grunde habe ich die in dieser Notiz ent-

haltenen Thatsachen, welche schon zu Anfang dieses Jahres aufgefunden worden sind, erst jetzt veröffentlichen können, hoffe dafür aber auch in nicht zu langer Zeit meinen Fachgenossen eine um so ausführlichere Bearbeitung des hier nur skizzirten Gebietes vorlegen zu können.

533. F. König: Ueber den Nachweis von Fuchsin im Wein.

(Eingegangen am 2. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ogleich es an Mitteln nicht mangelt, eine Verfälschung des Rothweines mit Fuchsin zu entdecken, so dürfte es doch nicht ohne Interesse sein, eine neue Methode für den Nachweis jenes Farbstoffes im Wein oder einer andern Flüssigkeit kennen zu lernen, welche bei grosser Einfachheit der Ausführung Spuren jenes Farbstoffes noch erkennen lässt, welche sich nach den bisher angewandten Methoden unmittelbar nicht mehr entdecken liessen. Die hier zu beschreibende Methode gründet sich auf die Fixirung des Farbstoffes auf Wolle, die Zerstörung der Wollfaser durch Kalilauge und auf das Ausschütteln des Rosanilins aus der alkalischen Flüssigkeit mit Aether. Die Ausführung ist folgende:

Etwa 50 ccm Wein werden mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt, bis die rothe Farbe in ein schmutziges Grün übergegangen ist. Man bringt nun in die Mischung Fäden reiner, weisser Wolle von etwa einem halben Gramm Gewicht, und kocht das Ganze in einem Kolben so lange, bis aller Alkohol und der Ueberschuss an Ammoniak verjagt sind, wobei die grüne Farbe allmählich in braunroth übergeht. Hierbei wird der grösste Theil des Weinfarbstoffes zerstört, während Fuchsin oder andere Anilinfarbstoffe sich auf der Wolle fixiren. Letztere wird aus der Flüssigkeit genommen und durch Waschen mit Wasser und Ausdrücken gereinigt. War die Quantität des Fuchsins im Wein einigermaassen beträchtlich, so giebt sich dieser Farbstoff unmittelbar durch starke Färbung der Wolle zu erkennen. Aber auch bei unverfälschtem, dunklen Rothwein nimmt die Wolle immer eine schwach röthliche Farbe an. Um daher jeden Zweifel zu heben, bringt man die Wolle in ein Reagirröhrchen und befeuchtet sie darin mit reiner Kalilauge, die etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{10}$ festes Kalihydrat gelöst enthält. Die Wolle darf nur stark durchfeuchtet sein, nicht in der Kalilauge schwimmen. Man erhitzt unter starkem Schwenken vorsichtig, bis die Wolle sich vollständig zu einer mehr oder weniger braunen Flüssigkeit gelöst hat. Nach dem Erkalten mischt man die Lösung zuerst mit etwa ihrem halben Volumen reinen Alkohols und schichtet das gleiche Volum Aether darüber, worauf man erst gelinde, dann stark schüttelt. Die lästige Emulsionsbildung, welche die Methode