

95. Chr. Dralle: Ueber das Hämatoxylin und Brasilin.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um durch Einwirkung verschiedener Reagentien auf Hämatoxylin und Brasilin vielleicht zu Produkten zu gelangen, welche einen Schluss auf die Struktur dieser Körper zu ziehen gestatten. Da dieses doch nicht gelungen ist, so sollen die Versuche hier nur in aller Kürze beschrieben werden, jedoch wird auch der misslungenen Versuche Erwähnung gethan, um späteren Forschern vielleicht unnöthige Arbeit zu ersparen. Eine ausführlichere Beschreibung an anderen Orte behalte ich mir vor. Eine Aufzählung der früheren Arbeiten in diesem Gebiet kann deshalb unterbleiben.

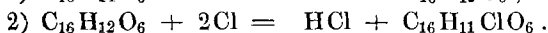
I. Hämatoxylin.

Durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure im Zuschmelzrohre bei 110—115° bildeten sich neben unverändertem Hämatoxylin schwarze schmierige Massen, in welchen farblose Kryställchen eingebettet lagen, die sich auf keine Weise isoliren liessen. Behandlung der Masse mit allen gewöhnlichen Lösungsmitteln führte nicht zum Ziele.

Genau dasselbe erfolgte bei Einwirkung von 40procentiger Bromwasserstoffsäure. Auch hier entstanden farblose Krystalle, theils in länglicher Tafel, theils in Spiessform, aber es gelang mir nicht, dieselben von dem Uebermaass der schmierigen Substanzen zu trennen.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf wässrige Hämatoxylinlösung entstanden keine isolirbaren Produkte, wie dieses auch bei den Versuchen von Erdmann (Journ. für pr. Chemie 26, 202) und Reim (diese Berichte IV, 329) der Fall gewesen war.

Etwas günstiger waren die Bedingungen, wenn der Versuch so modificirt wurde, dass zu einer wässrigen Hämatoxylinlösung titrirtes Chlorwasser tropfenweise zugesetzt wurde, bis ein bestimmtes molekulares Verhältniss erreicht war. Es entstanden verschiedene Chlorsubstitutionsprodukte, deren Abscheidung noch am Besten durch Zusatz von Kochsalzlösungen als ziegelrothe Niederschläge, beim Trocknen metallglänzender Massen, gelang; zum Krystallisiren waren sie durchaus nicht zu bringen. Bei Anwendung von zwei Molekülen Chlor auf 1 Molekül Hämatoxylin entstand ein Produkt, welches 9.09 pCt. Chlor, bei einer zweiten Darstellung 10.26 pCt. Chlor enthielt. Dichlorhämatoxylin sollte 18.91 pCt. Chlor enthalten, Monochlorhämatein 10.61 pCt. Chlor. Demnach schien Folgendes nach einander vor sich zu gehen:



Jedenfalls sind diese beiden Vorgänge nicht streng von einander getrennt, denn auch bei Einwirkung von 1 Molekül Chlor auf Hämatoxylin entstanden schon chlorhaltige Produkte, während nach Gleichung 1 nur Hämatein entstehen sollte. Obwohl die Chlorbestimmung auf den Körper $C_{16}H_{11}ClO_6$ passt, so wage ich doch nicht, das von mir erhaltene Produkt als diesen anzusprechen, da ihm die Merkmale einer einheitlichen chemischen Verbindung abgingen.

Durch Einwirkung von getrocknetem Chlorgas auf trocknes Hämatoxylin konnte ich nicht weiter als bis zu einem Chlorgehalt von 6 pCt. gelangen. Dagegen erhielt ich durch Zusatz von Chlorwasser zu wässriger Hämatoxylinlösung, so lange noch Farbenreaktionen mit Natronlauge und Ammoniak entstanden, ein Produkt von 17.78 pCt. Chlorgehalt, das man auch noch als keine einheitliche Verbindung ansehen kann.

Mit Brom konnte Reim kein bestimmtes Produkt erhalten. Es gelingt jedoch leicht und sicher in folgender Weise: Man setzt zu einer heissen Lösung von 1 Molekül Hämatoxylin in Eisessig 4 Moleküle in Eisessig gelöstes Brom. Die Flüssigkeit färbt sich erst kirschroth und bald scheiden sich tiefrothe spiessige Krystalle ab, deren Menge beim Eindampfen zunimmt. Die mit Eisessig, dann mit Aether gewaschenen Krystalle werden, um Zersetzung zu vermeiden, schnell bei 100° getrocknet. Sie zersetzen sich oberhalb 120° und gelingt ein Umkrystallisiren, selbst aus Eisessig, nicht ohne theilweise Zersetzung. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

					Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2O_6$
C	41.13	—	—	—	41.73 pCt.
H	2.94	—	—	—	2.58 »
Br	34.81	34.87	34.61	34.33	34.78 »

Das Dibromhämatoxylin ist in Wasser mit braunrother Farbe löslich, ebenso ohne Zersetzung in verdünnter Kalilauge; beide Lösungen geben an Aether nichts ab, die alkalische auch nicht nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure; es ist also kein Hämatoxylin zurückgebildet, weshalb man wohl annehmen kann, dass nicht Addition, sondern Substitution von Brom im Kern stattgefunden hat. Wenn man die Substanz mit alkoholischem Kali im Zuschmelzrohre bei 100° digerirt und das Produkt ansäuert, so nimmt Aether eine missfarbige braune Substanz auf.

Versuche, das Dibromhämatoxylin zu acetyliren, führten zu keinem greifbaren Produkt. Ebenso wenig war dieses der Fall mit der Kalischmelze. Bei letzterer entstanden Ameisensäure und Oxalsäure, sonst aber nur theerige und kohlige Substanzen.

Die Versuche mit Einwirkung von Salpetersäure auf Hämatoxylin ergaben nichts von Reim's Resultaten Abweichendes.

Durch concentrirte oder besser rauchende Schwefelsäure entsteht jedenfalls eine Hämatoxylinulfosäure, doch wurden die Versuche in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt.

Die Einwirkung von Zinkstaub in der Hitze auf Hämatoxylin erfolgt nach der von Reim angegebenen Weise; von neuen Beobachtungen wäre nur der Nachweis von Kohlensäure in den entweichenden Gasen und das Auftreten eines mit blauer Farbe brennenden Gases zu verzeichnen, wie die Gegenwart von Resorcin in dem geringen Destillate.

Phosphor und Jodwasserstoffsäure mit Hämatoxylin bei 130° erhitzt, ergab kein Resultat.

Jodmethyl in Gegenwart von Methylalkohol und zwei Molekülen KOH auf 1 Molekül Hämatoxylin wirkt auf letzteres bei 100° ein, aber eine Isolirung der Produkte gelang nicht.

Jodäthyl verhält sich genau ebenso. Es wurden viele Versuche mit Abänderung der Mengen von Kali und Jodmethyl, sowie der andern Bedingungen, angestellt, aber stets nur harzige, unfassbare Produkte erhalten.

Salpetrige Säure auf wässrige Hämatoxylinlösung wirkend, giebt nur eine sehr geringe Menge eines braunschwarzen Niederschlages.

Salzsaures Diazobenzol giebt mit einer Lösung von einem Molekül Hämatoxylin in zwei Molekülen KOH sofort einen gelbbraunen Niederschlag, welcher sich stickstoffhaltig zeigte. Die alkalische Lösung gleicht in der Farbe der des Hämatoxylins, unterscheidet sich aber von der letzteren sofort dadurch, dass Säure darin einen Niederschlag hervorbringt. Das wahrscheinlich entstandene Hämatoxylinazobenzol konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Vermuthlich wird man mit andern Diazoverbindungen weitere Hämatoxylinazokörper, und vielleicht fassbarere erhalten.

Die nächsten Versuchsreihen wurden mit Acetylhämatoxylin angestellt, welches ja leicht zugänglich ist und von dem man annehmen konnte, dass es sich den Reagentien gegenüber vielleicht beständiger als das Hämatoxylin zeigen würde.

Uebermangansaures Kali gab damit selbst bei mehrfacher Abänderung der Bedingungen kein Acetylhämatoxylin, sondern gleich Kohlensäure und Oxalsäure.

Mit Salpetersäure konnte durchaus kein Nitrokörper erhalten werden.

Chlor gab auch kein fassbares Produkt.

Mit Brom konnte man dagegen, aber nur bei genauer Einhaltung folgender Bedingungen, zum Ziele kommen. 1.0 Acetylhämatoxylin wurde mit 3.03 einer 20procentigen Bromlösung in Eisessig (2 Moleküle Brom) im Zuschmelzrohr 3—4 Stunden lang bei 100—110° er-

hitzt. Aus der klaren tiefrothen Lösung setzten sich Krystalle ab, welche mit Eisessig und Aether abgewaschen und längere Zeit erst über Natronhydrat, dann über Chlorcalcium getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_5Br_4O_6(CH_3CO)_5$
C	37.56	—	37.90 pCt.
H	2.60	—	2.41 »
Br	39.08	37.93	38.64 »

Es lag also ein vierfach bromirtes Pentacetylhämatoxylin vor, obwohl nur zwei Moleküle Brom angewandt wurden. Die Ausbeute war übrigens nur 15 bis 20 pCt. der Theorie, was obiges Resultat verständlich macht. Wendete man 4 Moleküle Brom an, so erhielt man keine Krystalle. Das Produkt zersetzt sich oberhalb 180^0 ohne zu schmelzen.

II. Brasilin.

Die Reaktionen verliefen ganz ähnlich dem Hämatoxylin.

Mit Salzsäure erhielt ich aus der Eisessiglösung lange Krystallnadeln, die aber beim Umkrystallisiren nicht wieder zu erhalten waren.

Bromwasserstoffsäure verhält sich wie beim Hämatoxylin.

Mit Chlor und Brom konnte ich trotz vieler Versuche ebenso wenig wie Liebermann (diese Berichte IX, 1883) krystallisirbare Produkte erlangen.

Schwefelsäure verhält sich gegen Brasilin genau so wie gegen Hämatoxylin.

Die Kalischmelze lieferte neben Oxalsäure und Ameisensäure erhebliche Mengen von Resorcin. Eine weitere Dicarbonsäure ausser Oxalsäure war nicht nachzuweisen, so wenig wie beim Hämatoxylin.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub erhält man Resorcin, was ja E. Kopp schon längst (diese Berichte IV, 334) als Produkt der trocknen Destillation des Brasilins nachgewiesen hat.

Jodmethyl mit 4 Moleküle KOH auf 1 Molekül Brasilin angewandt, giebt einen ziegelrothen Körper, dessen Spektrum von dem des Brasilins sehr abweicht. Ferner giebt die alkoholische Lösung keine Reaktion mehr mit Eisenchlorid, auch die Reaktionen mit Alkalien sind verschwunden. Die Lösung in Alkohol oder in Eisessig zeigt eine schöne Fluorescenz aus dem Bronceenen ins Gelbgrüne. Es liegt also wohl jedenfalls ein neuer Körper, ein Methylbrasilin vor, welches leider durch kein Lösungsmittel krystallisirt und analysenrein erhalten werden konnte.

Mit salzsaurem Diazobenzol giebt alkalische Brasilinlösung einen stickstoffhaltigen Körper, welcher aber nur 2.10 pCt. Stickstoff

enthielt, während schon bei Eintritt einer N=N-Gruppe 7 pCt. vorhanden sein müssten. Es lag also jedenfalls ein Gemenge mit unverändertem Brasilin vor, wofür auch die Farbproben sprechen. Eine Reinigung des Brasilinazobenzols konnte nicht erzielt werden.

Es wurde auch mit Acetylbrasilin gearbeitet. Weder durch Chamäleon noch durch Salpetersäure liess sich ein Acetylbrasilein erhalten. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Brasilein bekam man allerdings einen Körper, welcher vermuthlich das gesuchte Produkt erhielt, aber nicht rein zu erhalten war.

Viele Versuche mit Einwirkung von Brom auf Acetylbrasilin führten ebenso wenig zu fassbaren Produkten.

Die hier beschriebenen Versuche sind auf Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Prof. Lunge im technisch-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich angestellt worden.

96. Chr. Dralle: Ueber die Oxydation des Purpurins.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bekannt, dass Krapp-Purpurin viel weniger beständig ist gegen Oxydationsmittel, als seine synthetisch dargestellten Isomeren und in dieser Beziehung noch mehr hinter dem Alizarin zurücksteht. Schunk und Römer (diese Berichte X, 175) haben gezeigt, dass eine Lösung von Purpurin in Kalilauge, dem Lichte ausgesetzt, nach kurzer Zeit entfärbt wird. Was aber dabei entsteht, war bis jetzt nicht bekannt. Ich habe den Versuch wiederholt und in dem Reaktionsprodukt durch Ausziehen mit Aether Phtalsäure mit aller Sicherheit nachweisen können; der Schmelzpunkt des durch Sublimiren entstehenden Anhydrides 128°, derjenige des daraus darstellbaren Imides bei 226° und die Fluoreszenzreaktion mit Resorcin stimmen vollkommen.

Ebenso entsteht Phtalsäure bei der Oxydation des Purpurins in alkalischer Lösung mittelst Ferridcyankalium. Dieses Reagens giebt auch mit Chinizarin Phtalsäure, dagegen mit Alizarin keine solche und überhaupt keinen krystallisirbaren Körper in dem ätherischen Extrakte.

Zürich, den 8. Februar 1884. Techn.-chem. Laboratorium des
Polytechnikums.
