

von uns für das Rhamnetin ermittelte Formel ist nicht, wie Herzig mehrfach angiebt, $C_{12}H_8O_5$, sondern $C_{12}H_{10}O_5$. Das Dibenzoyl- und Dipropionylrhamnetin haben wir nicht als gelbe Verbindungen beschrieben, wie Herzig anführt, indem er zugleich aus der gelben Farbe bezüglich der Constitution der Verbindungen weitere Schlussfolgerungen zieht; vielmehr wurden beide Verbindungen in den Annalen als »fast farblos«, in der Notiz in diesen Berichten die erstere als »fast farblos«, die letztere als »schwach gelblich« bezeichnet, so dass die Verbindungen wohl eher als farblos zu betrachten sein dürften.

8. Einen nächsten Zusammenhang zwischen Quercetin und Rhamnetin haben schon vor Hrn. Herzig nicht allein Hörmann und ich¹⁾, sondern wohl auch die meisten früheren Beobachter vermuthet, und wegen der ungemeinen Aehnlichkeit dieser Verbindungen vermuthen müssen. Einen Beweis, dass beide Verbindungen in dem von Herzig angenommenen Anhydridverhältniss zu einander stehen, kann ich aber in dessen Versuchsergebnissen nicht finden.

669. R. Kayser: Ueber das Lokao oder chinesische Grün.

(Eingegangen am 27. December.)

Als Lokao oder Lukaou kommt ein grüner Farbstoff im Handel vor, der in China angeblich aus den Riuden verschiedener Rhamnusarten dargestellt wird. Das Lokao wurde zuerst im Jahre 1848 von Daniel Koechlin-Schouch in einem von China nach Europa gelangten grünen Baumwollengewebe vorgefunden und später von Persoz in seinen allgemeinen Eigenschaften untersucht²⁾. Nach einer Reihe von Jahren ist dann das chinesische Grün der Gegenstand eingehenderer Untersuchungen gewesen, welche L. Cloëz und E. Guignet³⁾ ausführten. Nach den Letztgenannten ist das chinesische Grün ein Farbenlack, der 26.2 pCt. Asche hinterlässt und durch Wasser nach und nach gelöst wird. Durch kohlen-saures Ammonium wird dem Lokao die färbende Substanz entzogen und bleibt dieselbe nach dem Verdampfen der Lösung in Verbindung mit Ammonium zurück. Der Farbstoff, den Cloëz und Guignet Lokain nannten, ist nach ihnen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 299.

²⁾ M. P. Schützenberger, die Farbstoffe 1870, Bd. II, p. 469 ff.

³⁾ Diese Berichte V, 388, 389.

nach der Formel $C_{28}H_{34}O_{17}$ zusammengesetzt. Die in Wasser mit blauer Farbe lösliche Ammoniumverbindung wird durch Zusatz von Weingeist aus der Lösung abgeschieden und entspricht ihre Zusammensetzung der Formel $C_{28}H_{33}O_{17}NH_4$. Cloëz und Guignet fanden ferner, dass Lokaïn durch verdünnte Schwefelsäure in der Wärme in Glucose und Lokaëtin ($C_9H_8O_5$) zerlegt werde, welches letztere eine in Wasser und kohlenurem Ammonium nicht lösliche violette amorphe Substanz bildete. Die genannten Chemiker erhielten bei der Behandlung des Lokaëtins mit Salpetersäure Oxalsäure und einen gelben, krystallisirbaren Körper; durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure erhielten sie einen grünen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_6O_4$. L. Cloëz und E. Guignet bestätigten schliesslich noch die Angaben, welche Persoz hinsichtlich der Einwirkung reducirender Agentien auf den Farbstoff des Chinagrün gemacht hatte.

Anderweitige Angaben über das Lokao, als die im Vorstehenden angeführten, scheinen in der Literatur nicht vorhanden zu sein.

Die äussere Beschaffenheit des Lokao ist noch heute die gleiche, wie sie von Persoz beschrieben wurde. Es bildet dünne, etwas gebogene Scheiben von 1—4 mm Dicke und 20—40 mm Seitenlänge; sie haben eine blaue Farbe und gleichzeitig violetten und grünen Schimmer, sind leicht zerbrechlich, aber schwierig zu pulverisiren, da sie unter dem Pistill zusammenballen.

Bei der äusseren Uebereinstimmung des zur folgenden Untersuchung verwandten Lokao mit vorstehender Beschreibung unterschied es sich dennoch durch einen weit höheren Gehalt an mineralischen Beimengungen (47.5 pCt., meist Thon und Calciumcarbonat, Persoz fand 28.8 pCt. Aschenbestandtheile).

Nach dem Vorgange von L. Cloëz und E. Guignet wurde das chinesische Grün mit einer concentrirten Lösung von kohlenurem Ammonium wiederholt ausgezogen, die zusammengegossenen Auszüge filtrirt und hierauf mit etwa dem doppelten Volum Weingeist von 90 pCt. versetzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde der durch den Weingeistzusatz entstandene tiefblaue Niederschlag von der darüberstehenden braungelben Flüssigkeit durch Filtration befreit und noch so lange mit 70 procentigem Weingeist ausgewaschen, bis das Filtrat kaum gefärbt abliëf. Der bei mässiger Wärme getrocknete Rückstand bildete eine bronceglänzende Masse, welche zu einem blauschwarzen Pulver zerreiblich war. Die getrocknete Masse wurde noch weiter wiederholt durch Auflösen in Wasser unter etwas Ammoniakzusatz und Fällung mit Weingeist gereinigt. Schliesslich wurde die zuletzt erhaltene Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut im Dampfbade unter tropfenweiser Zufügung vom Ammoniakflüssigkeit eingedunstet und dann erkalten gelassen. Auf diese Weise wurde

eine reichliche Menge kleiner bronceglänzender Krystalle erhalten, die sich ebenso wie die bronceglänzende, nichtkrystallinische Masse zu einem schwarzblauen Pulver zerreiben liessen.

Die Untersuchung der erhaltenen Substanz ergab in ihr das Vorhandensein von Ammoniak neben einer Säure, die, um ihre Herkunft anzudeuten, Lokaonsäure genannt werden mag.

Lokaonsäure, $C_{42}H_{48}O_{27}$. Die Ammonium-Verbindung der Lokaonsäure wurde in Wasser gelöst und mit der zur Bildung von Ammoniumoxalat erforderlichen Menge von Oxalsäure in wässriger Lösung versetzt. Der entstandene tiefblaue, flockige Niederschlag wurde, nach Entfernung des entstandenen Ammoniumoxalates durch Auswaschen, bei $100^{\circ}C$. getrocknet. Die so erhaltene Lokaonsäure bildet eine pulverige, blauschwarze Masse, die durch Druck Metallglanz annimmt. Die aschen- und stickstofffreie Substanz gab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

	Gefunden			Berechnet für $C_{42}H_{48}O_{27}$
	I.	II.	III.	
C	50.96	50.87	51.00	51.22 pCt.
H	4.92	5.08	5.10	4.87 »
O	—	—	—	43.90 »

Die aus den vorstehenden Analysen berechnete Zusammensetzung der Lokaonsäure entspricht sonach der Formel: $C_{42}H_{48}O_{27}$.

Die Lokaonsäure ist in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol unlöslich, sie wird von einer verdünnten Lösung von Ammoniak sowie von Kaliumhydroxyd sowie Natriumhydroxyd leicht mit rein blauer Farbe gelöst, welche durch Reductionsmittel, besonders durch Schwefelwasserstoff, in eine blutrothe umgewandelt wird, die sich an der Luft jedoch sehr bald in eine rein grüne verwandelt.

Ammoniumverbindungen der Lokaonsäure.

1. Monoammoniumverbindung, $C_{42}H_{47}O_{27} \cdot NH_4$. Wird die vorhin beschriebene krystallinische Ammoniumverbindung der Lokaonsäure bei $100^{\circ}C$. bis zum constanten Gewichte getrocknet, so verliert sie Ammoniak, ohne jedoch ihre äussere Beschaffenheit zu verändern oder ihre Löslichkeit in Wasser zu verlieren. Die Analyse der Verbindung gab dann nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	III.
C_{42}	50.35	50.66	50.52	—	— pCt.
H_{51}	5.09	5.17	5.16	—	— »
O_{27}	43.15	—	—	—	— »
N	1.39	—	—	1.54	1.48 »

2. Diammoniumverbindung, $C_{42}H_{46}O_{27} \cdot (NH_4)_2$. Benetzt man in einem Porzellanschälchen die Krystalle der Monoammoniumverbindung mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit und lässt über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte trocknen, so hinterbleibt ein krystallinischer Körper von gleichem Aussehen und gleichen Eigenschaften wie die vorige Verbindung. Es sind jedoch jetzt zwei Moleküle Ammoniak an Lokaonsäure gebunden vorhanden, wie aus den folgenden analytischen Resultaten hervorgeht:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C_{42}	49.50	49.22	—	— pCt.
O_{54}	5.30	5.51	—	— »
O_{27}	42.43	—	—	— »
N_2	2.75	—	2.84	2.91 »

Die Diammoniumverbindung fängt bereits bei $40^{\circ} C.$ an einen Theil ihres Gehaltes an Ammoniak zu verlieren und in die Monoammoniumverbindung überzugehen.

Die von Guignet für sein Lokaïnammium angenommene Zusammensetzung $C_{28}H_{33}O_{17} \cdot NH_4$ verlangt C 50.98, H 5.61, O 41.27, N 2.12 pCt.; da der dieser Zusammensetzung zukommende Stickstoffgehalt etwa in der Mitte zwischen dem Gehalte an Stickstoff liegt, welchen die Monoammoniumverbindung gegenüber der Diammoniumverbindung besitzt, so hat allem Anscheine nach bei den Untersuchungen Guignet's ein Gemenge der beiden Ammoniumverbindungen vorgelegen.

Baryumverbindung der Lokaonsäure, $C_{42}H_{46}BaO_{27}$.

Versetzt man die Lösung der Diammoniumverbindung mit einer Lösung von Baryumchlorid, so entsteht eine reine dunkelblaue flockige Fällung, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei $100^{\circ} C.$ ein tiefblaues Pulver mit Bronze glanz darstellt. Die so dargestellte Baryumverbindung war wie folgt zusammengesetzt:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{42}	45.04	44.92	44.34 pCt.
H_{46}	4.11	4.21	4.13 »
Ba	12.24	12.09	12.13 »
O_{27}	38.60	—	— »

Die Baryumverbindung ist in Wasser und Weingeist unlöslich.

Bleiverbindung der Lokaonsäure, $C_{42}H_{46}PbO_{27}$.

Man versetzt die Diammoniumverbindung mit Bleizuckerlösung, wäscht und trocknet den entstandenen tiefblauen pulverigen Niederschlag bei $100^{\circ} C.$ Es hinterbleibt die Bleiverbindung als schwarz-

blaues Pulver mit Bronze glanz. Die angegebene Formel verlangt 17.41 pCt. Pb, gefunden wurden bei zwei Bestimmungen: I. 17.58, II. 17.65 pCt.

Kaliumverbindung der Lokaonsäure, $C_{42}H_{46}K_2O_{27}$.

Zu einer concentrirten wässerigen Lösung der Diammoniumverbindung der Lokaonsäure fügt man die dreifache Menge Weingeist, in welchem man eine ausreichende Menge Kaliumhydroxyd gelöst hat. Man erhält so die Kaliumverbindung der Lokaonsäure als dunkelblauen, pulverigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei $100^{\circ} C$. eine dunkelblaue Masse bildet, welche sich leicht zu einem indigblauen Pulver mit Kupferglanz zerreiben lässt. Die angenommene Formel verlangt 7.35 pCt. Kalium; gefunden wurden: I. 6.85 pCt., II. 7.09 pCt. Kalium.

Eine der Monoammoniumverbindung entsprechende Verbindung des Kaliums mit der Lokaonsäure herzustellen, gelang nicht.

Das Spectrum der in Wasser löslichen Verbindungen der Lokaonsäure zeigt in verdünnter Lösung völlige Absorption von roth und gelb, während im übrigen Theil des Spectrums keinerlei Absorption auftritt.

Einwirkung verdünnter Säuren auf Lokaonsäure.

Bereits L. Cloëz und E. Guignet beobachteten bei ihrer bereits mehrfach erwähnten Untersuchung die Spaltung der von ihnen Lokaïn genannten Lokaonsäure durch verdünnte Schwefelsäure in der Wärme in einen violetten Körper und in ein von ihnen als Glucose betrachtetes Kohlehydrat. Um die hierbei entstehenden Körper genauer kennen zu lernen, wurden 20 g der Monoammoniumverbindung der Lokaonsäure in 600 ccm Wasser gelöst, zu welcher Lösung 20 g Schwefelsäure mit 200 ccm Wasser gemischt gefügt wurden. Unter Hindurchleiten von Kohlensäure wurde hierauf die ganze Mischung etwa eine Stunde hindurch im Dampfbade erwärmt und dann unter fortdauerndem Hindurchleiten von Kohlensäure erkalten gelassen. Hierauf wurde die grünlich braune Ausscheidung auf ein Filter gebracht und von der gelblich gefärbten, Schwefelsäure enthaltenden Lösung befreit. Die Ausscheidung dient zur Reindarstellung der Lokansäure, die Lösung zur Gewinnung des entstandenen Kohlehydrates: der Lokaose.

Lokansäure, $C_{36}H_{36}O_{21}$. Die wie beschrieben erhaltene Ausscheidung von Lokansäure lässt sich durch Auswaschen mit Wasser nicht völlig von Ammoniumsulfat befreien; sobald die freie Schwefelsäure durch Auswaschen zum grösseren Theile entfernt ist, nimmt der

Niederschlag unter Uebergehen der grünlichen Färbung in eine violette eine schleimige Beschaffenheit an und verstopft die Poren des Filters. Die Reindarstellung der Lokansäure in einer für die Analyse geeigneten Form gelang nur auf folgende Weise. Sobald die schleimige Beschaffenheit des Filterinhaltes auftrat, wurde letzterer in ein Becherglas gespült und mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, wodurch eine tief blauviolette Lösung erzielt wurde. Nach dem Filtriren wurde die erhaltene Lösung mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure schwach übersättigt, wobei sich die Lokansäure als blauvioletter, pulveriger Körper abschied, welcher nach völligem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. ein violetschwarzes, krystallinisches Pulver darstellte, welches durch Druck Bronze glanz annahm.

Die so dargestellte Lokansäure ist in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform unlöslich, leicht löslich jedoch in verdünnten Alkalien mit violettblauer Farbe, welche jedoch bei sehr weit fortgesetzter Verdünnung in Rosa übergeht.

Die Untersuchung der Lokansäure ergab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C ₃₆	53.73	53.44	53.50	53.56 pCt.
H ₃₆	4.47	4.59	4.43	4.62 »
O ₂₁	41.79	—	—	— »

Die von Guignet angenommene Zusammensetzung für sein Lokaëtin nach der Formel (C₉H₈O₃)^x verlangt C 52.42, H 3.88, O 43.68, die Differenz zwischen den von Guignet erhaltenen Zahlen und den bei den Analysen I—III gefundenen erklärt sich aus der bereits angedeuteten Schwierigkeit bei der Reindarstellung der Lokansäure, besonders betreffs der Entfernung des Ammoniumsulfats aus der schleimig gewordenen Masse.

Die bei 100° C. getrocknete Lokansäure giebt bei 120° C. ein Molekül Wasser ab, wie daraus hervorgeht, dass bei zwei Wasserbestimmungen, welche bei 120° C. ausgeführt wurden, 2.35 pCt. und 2.42 pCt. Wasser erhalten wurden; die Rechnung verlangt 2.22 pCt. Die Wasserabspaltung geht ohne weitere Zersetzung vor sich und besitzt die Lokansäure nach derselben das gleiche Verhalten zu Lösungsmitteln und Fällungsmitteln wie vorher.

Ammoniumverbindung der Lokansäure, C₃₆H₃₅O₂₁.NH₄.

Lokansäure, in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst, giebt auf Zusatz von dem doppelten Volum Weingeist eine blauviolette, flockige Ausscheidung einer Ammoniumverbindung der Lokansäure. Die ausgewaschene und bei 100° C. getrocknete Ausscheidung bildet eine kupferglänzende Masse, welche sich zu einem schwarzblauen Pulver

zerreiben lässt. Der Körper ist in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich, die in starker Verdünnung rosa erscheint.

Die Verbindung besass folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C ₃₆	52.61	52.25	52.32	— pCt.
H ₃₉	4.75	4.81	4.92	— »
O ₂₁	40.92	—	—	— »
N	1.70	—	—	1.82 »

Die Versuche, eine Diammoniumverbindung der Lokansäure, wie sie bei der Lokaonsäure erhalten wurde, darzustellen, ergaben negative Resultate.

Baryumverbindung der Lokansäure, C₃₆H₃₄BaO₂₁.

Die Lösung der Ammoniumverbindung, mit etwas Ammoniakflüssigkeit versetzt, giebt auf Zusatz von Baryumchloridlösung eine blaue, flockige Ausscheidung, die, vor dem Zutritt von Kohlensäure geschützt, nach einigen Tagen pulverig krystallinisch wird. Die Verbindung bildet nach dem Trocknen bei 100° C. ein schwarzblaues Pulver mit Metallglanz, welches unlöslich in Wasser und Weingeist ist.

Die Analyse ergab nachstehende Zusammensetzung.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₃₆	46.00	45.82	45.66 pCt.
H ₃₄	3.62	3.65	3.83 »
Ba	14.58	14.48	14.93 »
O ₂₁	35.78	—	— »

Bleiverbindung der Lokansäure, C₃₆H₃₄PbO₂₁.

Die Ammoniumverbindung der Lokansäure liefert auf Zusatz einer Bleizuckerlösung eine blaue Ausscheidung, die ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet ein blauschwarzes Pulver mit Metallglanz darstellt. Die Zusammensetzung der Verbindung ist folgende:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₃₆	42.81	42.24	— pCt.
H ₃₄	3.36	3.57	— »
Pb	20.51	—	21.05 »
O ₂₁	33.32	—	— »

Das Spectrum der in Wasser löslichen Verbindungen der Lokansäure ist bei Anwendung stark verdünnter Lösungen, deren Färbung jedoch noch nicht in rosa übergegangen ist, ein sehr charakteristisches und zeigt völlige Absorption von Gelb und Gelbgrün. An anderen

Stellen des Spectrums ist keinerlei Absorption wahrnehmbar. Von dem Spectrum der Verbindungen der Lokaonsäure ist jenes der Verbindungen der Lokansäure schon durch die völlige Absorption des Roth bei ersterem unterschieden.

Lokaose, $C_6H_{12}O_6$.

Das bei der Ausscheidung der Lokansäure erhaltene Filtrat wurde durch Erwärmen mit Baryumcarbonat von Schwefelsäure befreit, dann filtrirt und bis zur Trockne eingedunstet. Der gelblich gefärbte Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und mit der dreifachen Menge Weingeist behandelt, hierauf von einer geringen, bräunlichen, flockigen Ausscheidung abfiltrirt und dann von Weingeist befreit. Die noch schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde dann mit Thierkohle entfärbt und die hierdurch erhaltene wasserhelle Flüssigkeit eingedunstet bis fast zur Trockne, dann mit etwa der fünffachen Menge heissen Weingeistes aufgenommen und zum langsamen Verdunsten über Chlorcalcium hingestellt. Nach einiger Zeit hatte eine reichliche Abscheidung von kleinen, nadelförmigen Krystallen stattgefunden. Dieselben wurden gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

		Gefunden	
		I.	II.
C ₆	Berechnet 40.00	39.72	39.60 pCt.
H ₁₂	6.67	6.85	6.90 »
O ₆	53.33	—	— »

Die Lösung der Lokaose scheidet aus Fehling's Lösung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, in der Siedhitze sofort Kupferoxydul aus, sie reducirt Goldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, giebt mit Eisenchlorid keinerlei Farbenerscheinung.

Um den Reductionswerth der Lokaose zu Fehling's Lösung festzustellen, wurde eine 1procentige Lösung der ersteren hergestellt und nach der für die Bestimmung der Glucose von Allihn gegebenen Methode vorgegangen. Drei Versuche ergaben folgende Resultate:

I. 100 g Lokaose: 95.6 g Kupfer; II. 100 g Lokaose: 95.1 g Kupfer; III. 100 g Lokaose: 95.4 g Kupfer.

Da nach Allihn 100 g Glucose in 1procentiger Lösung 195 g Kupfer entsprechen, so beträgt der Reductionswerth der Lokaose, im Mittel zu 95.4 angenommen, fast genau nur die Hälfte des Reductionswerthes der Glucose. Von der Glucose unterscheidet sich die Lokaose übrigens auch noch durch ihre optische Passivität.

Der Vorgang bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Lokaonsäure ist sonach folgender: $C_{42}H_{48}O_{27} = C_{36}H_{36}O_{21} + C_6H_{12}O_6$. Nimmt man an, dass in der Lokansäure ein Molekül Wasser, weil bei

120° C. ohne weitere Zersetzung der Lokansäure entfernbar, als Hydratwasser vorhanden sei, so erfolgt der Vorgang selbstverständlich unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser.

Um die Richtigkeit des Spaltungsvorganges, wie er eben angegeben worden ist, zu controliren, wurde eine bestimmte Menge Lokaonsäure in Form der Diammoniumverbindung mit Schwefelsäure in der bereits angegebenen Weise behandelt. In dem auf ein bestimmtes Volum gebrachten Filtrate wurde der Gehalt an Lokaose unter Zugrundelegung des bereits gefundenen und angegebenen Reductionswerthes bestimmt.

Nach der angegebenen Spaltungsformel der Lokaonsäure müssen 100 Theile derselben 18.28 Theile Lokaose liefern; gefunden wurden bei drei Bestimmungen je 18.6; 18.0; 18.7 pCt.

Einwirkung von Reductionsmitteln auf Lokaonsäure und Lokansäure.

Es ist bereits angeführt worden, dass die Farbe der in Wasser löslichen Verbindungen der Lokaonsäure durch Reductionsmittel, besonders durch Schwefelwasserstoff, eine blutrothe wird. Eine gleiche Farbenercheinung zeigen auch die entsprechenden Verbindungen der Lokansäure. Die Veränderlichkeit der hierdurch entstehenden Reductionsproducte ist jedoch eine so grosse, dass es nicht gelang, dieselben zu isoliren. Von den zahlreichen Versuchen, die angestellt wurden, um diesen Zweck zu erreichen, mag nur einer angeführt werden, wengleich auch dieser nur zweifelhafte Resultate lieferte. Lokaonsaures Ammonium wurde in Wasser gelöst und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Auf Zusatz von Weingeist entstand eine rothbraune, flockige Ausscheidung, die nach mehrtägigem Stehenlassen, vor dem Zutritte der Luft geschützt, die Form von Krystallschuppen angenommen hatte; dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoff haltendem verdünntem Weingeist ausgewaschen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. So wurden olivenbraune Krystallschuppen ohne Metallglanz erhalten.

Um mechanisch beigemengten Schwefel zu entfernen fand eine mehrmalige Behandlung der Krystallschuppen mit Schwefelkohlenstoff statt und zwar so oft, bis letzterer rückstandfrei verdunstete. Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	49.0	49.24	—	— pCt.
H	4.82	5.35	—	— >
S	—	—	4.21	4.7 >

Es könnte nach den vorstehenden analytischen Resultaten den Anschein haben, als ob eine Aufnahme von Schwefel, vielleicht unter

gleichzeitiger Reduction stattgefunden habe, jedoch erscheint es zu gewagt, aus dem Vorstehenden einen bestimmten Schluss zu ziehen. Der untersuchte Körper löste sich übrigens in Wasser leicht mit blutrother Farbe, die unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft schnell in Grün, jedoch nicht in das ursprüngliche Blau der Lokaonsäure übergang. Bemerkenswert mag noch werden, dass der untersuchte Körper stickstofffrei war.

Die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium auf Lokaonsäure oder Lokansäure entstandene blutrothe Lösung besitzt ein für sie charakteristisches Spektrum, in welchem sich im Grün zwei nebeneinander befindliche starke Absorptionsstreifen befinden; ausserdem sind die blauen und violetten Theile des Spektrums völlig absorbirt.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Lokansäure.

Trägt man Lokansäure unter Umrühren in Vitriolöl, wobei für Abkühlung der sich sonst stark erwärmenden Mischung gesorgt werden muss, so entsteht eine Lösung von kirschrother Farbe; letztere geht bei mehrtägigem Stehenlassen in eine bräunliche über. Giesst man die Lösung der Lokansäure in Schwefelsäure in ein mehrfaches Volum Wasser, so entsteht eine reichliche braunrothe, flockige Ausscheidung.

Die gesammelte und ausgewaschene Ausscheidung wurde wiederholt in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst und aus der braunrothen Lösung wieder durch Uebersättigen derselben mittelst Salzsäure abgeschieden und zwar so oft, bis die Ausscheidung, auf ein Filter gebracht, ein wasserhelles Filtrat lieferte. Die so gereinigte Masse stellt nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. ein rothbraunes Pulver ohne Metallglanz dar.

Die Untersuchung ergab folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₃₆	60.50	60.08	60.17 pCt.
H ₂₆	3.64	3.55	3.69 »
O ₁₆	35.86	—	— »

Die Prüfung der Substanz auf einen Gehalt an Schwefel ergab ein negatives Resultat. Sie ist sonach aus der Lokansäure durch Austritt von 5 H₂O entstanden: C₃₆H₃₆O₂₁ — 5 H₂O = C₃₆H₂₆O₁₆.

Löst man den Körper C₃₆H₂₆O₁₆ in verdünnter kohlenstofffreier Ammoniakflüssigkeit und fügt Baryumchloridlösung hinzu, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. eine bronzeglänzende Masse liefert. Der Baryumgehalt

derselben wurde nach zwei Bestimmungen zu 16.4 pCt. und 16.56 pCt. gefunden. Es entspricht der gefundene Baryumgehalt der Verbindung $C_{36}H_{24}BaO_{16}$, welche 16.1 pCt. Baryum verlangt.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Lokansäure.

Man löst Lokansäure in der fünffachen Menge einer 50procentigen Lösung von Kaliumhydroxyd und erwärmt die braunrothe Lösung bis nicht ganz zum Sieden, lässt erkalten, verdünnt mit der zehnfachen Menge Wasser, filtrirt und übersättigt schwach mit Salzsäure. Die entstandene braune, flockige Ausscheidung sondert man durch Filtriren von der schwach sauren Lösung. Letztere ist schwach gelblich gefärbt und gelang es nach der von Hlasiwetz und Pfaundler¹⁾ angegebenen Methode, aus derselben Krystallblättchen zu erhalten, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung gab und Fehling'sche Lösung, besonders in der Wärme reducirte. Mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit wurde der von Weselsky²⁾ als für Phloroglucin charakteristische zinnberrothe Niederschlag von Azobenzolphloroglucin erhalten. Das Vorhandensein von Phloroglucin fand seine Bestätigung auch durch die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle.

Für $C_6H_6O_3 + 2H_2O$ berechnet sich Kohlenstoff 44.44, Wasserstoff 6.18, Sauerstoff 49.38 pCt. Gefunden wurden: Kohlenstoff 44.35, Wasserstoff 6.02 pCt.

Die auf dem Filter gesammelte braune Ausscheidung wurde ausgewaschen und getrocknet. Der pulverige Trockenrückstand wurde mit siedendem Weingeist behandelt, in welchem er sich fast vollständig mit brauner Farbe löste. Nach Entfernung des Weingeistes hinterblieb ein brauner pulveriger Körper, der sich nicht in Wasser, leicht jedoch in verdünnten Alkalien mit kirschbrauner Farbe löste. Die weingeistige Lösung reagirte sauer. Der seiner Abkunft von der Lokansäure wegen Delokansäure genannte, bei 100° C. getrocknete Körper ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	I.	II.	III.
C	63.00	62.89	62.80 pCt.
H	3.34	3.29	3.39 »

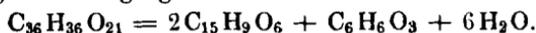
Die sich hieraus ergebende Zusammensetzung nach der Formel $C_{15}H_9O_6$ verlangt Kohlenstoff 63.16, Wasserstoff 3.15, Sauerstoff 33.70 pCt.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 1864, 560. Schützenberger, die Farbstoffe Bd. II, 409.

²⁾ Diese Berichte VIII, 967; IX, 216.

Die alkalische Lösung von Delokansäure reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, schneller in der Wärme. Mit Zinkstaub erhitzt lieferte die Delokansäure keine flüchtige Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, wohl aber reichlich letzteren.

Bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Lokansäure findet sonach folgender Vorgang statt:



Wendet man eine mehr concentrirte Lösung von Kaliumhydroxyd an, oder erhitzt man längere Zeit zum Sieden, ohne das verdunstende Wasser zu ersetzen, so entwickelt sich reichlich Wasserstoffgas und es tritt Zersetzung der Delokansäure ein, deren Producte einstweilen nicht weiter untersucht wurden.

Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Lokansäure.

Es wurden 10 Theile Lokansäure mit 300 Theilen Wasser verrieben und dann 50 Theile Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15 zugesetzt, das Ganze wurde im Dampfbade erwärmt. Es trat eine starke Entwicklung von Gasen auf, unter welchen sich, ausser Oxyden des Stickstoffs, reichliche Mengen von Kohlensäure befanden. Nach Aufhören der Gasentwicklung und vor dem Erkalten wurde filtrirt. Aus dem im Dampfbade bis auf etwa 100 Theile eingedunsteten, braungelb gefärbten Filtrate schieden sich bei längerem Stehen rothgelbe Krystallschuppen ab, die gesammelt, in wenig heissem Wasser gelöst, nach dem Erkalten sich als rothgelbe Krystalltäfelchen abschieden, die in Aether und Weingeist leicht mit gelber Farbe löslich waren. Die Annahme, dass Nitrophloroglucin $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{O}_3$ vorliege, fand durch die Analyse der Krystalle ihre Bestätigung, da Kohlenstoff 41.85, Wasserstoff 3.20, Stickstoff 8.46 pCt gefunden wurden; Nitrophloroglucin enthält Kohlenstoff 42.10, Wasserstoff 2.92, Stickstoff 8,18, Sauerstoff 46.80 pCt. Zu bemerken ist noch, dass in dem gelb gefärbten, Nitrophloroglucin enthaltenden, Filtrate Oxalsäure nicht nachgewiesen werden konnte. Ein brauner, in Weingeist leicht mit brauner Farbe, in Wasser nicht löslicher pulveriger Körper, der bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Lokansäure entstand, bedarf noch weiterer Untersuchung.

Das Lokao oder chinesische Grün enthält sonach, wie sich aus vorstehenden Untersuchungen ergibt, an Kalk und Thonerde gebunden, einen blauen Farbstoff: die Lokaonsäure, welche durch Einwirkung verdünnter Säuren in ein Kohlehydrat, welches nicht Glucose ist, und in einen violetten Farbstoff: die Lokansäure, zerfällt. Die Lokansäure zerfällt durch Einwirkung einer mässig concentrirten Lösung von Ka-

liumhydroxyd in Phloroglucin und einen kirschbraunen Farbstoff: die Delokansäure. Von den gefärbten Lösungen der einzelnen Säuren sind jene der Lokaonsäure und der Lokansäure durch charakteristische Absorptionsspectra ausgezeichnet.

Chemisches Laboratorium des Bayerischen Gewerbemuseums in Nürnberg.

670. C. Stoehr: Ueber Sulfonsäuren des Strychnins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. December.)

Im letzten 9. Hefte der Wiener Monatshefte für Chemie S. 844 veröffentlichen Loebisch und Schoop in einer Abhandlung über Strychnin die Ergebnisse der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure, von Brom und von concentrirter Schwefelsäure auf dieses Alkaloïd. Durch Sulfurirung hofften sie für die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geeignetere Producte zu erlangen, als dies das Strychnin selbst ist für die Oxydation in saurer Lösung. In der gleichen Absicht habe auch ich Sulfosäuren des Strychnins dargestellt und würde nun von weiteren Versuchen in dieser Richtung Abstand nehmen, wenn nicht meine Resultate von denen der genannten Herren völlig abweichende wären. Trotzdem dieselben sich bemüht, die Versuchsbedingungen auf das mannichfachste zu variiren, ist es denselben — wie die Abhandlung zeigt — kaum gelungen, ihre Absicht zu erreichen. Meine Versuche haben mich in einfacher Weise und was die Ausbeute anbelangt nahezu quantitativ zu einer Monosulfosäure und einer Disulfosäure des Strychnins geführt, über die ich hier in Kürze berichten möchte, deren weitere Untersuchung mir vorbehaltend.

Krystallisirtes Strychnin, bezogen von Trommsdorf-Erfurt, Schmelzpunkt 265—266°, geht beim Erhitzen mit der nöthigen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure schon bei Temperaturen unter 100° C., jedenfalls aber und vollständig bei 100° C. in eine Monosulfosäure über. Nach citirter Abhandlung soll Strychnin unter diesen Bedingungen sich nicht verändern. Das zur Darstellung von Sulfosäuren beliebte Verfahren des Auskochens mit Baryumcarbonat ist hier nicht zweckmässig. Die Sulfosäure ist in Wasser so schwer löslich, dass