

233. J. Stahl: Molybdänsäure als Farbreagens auf gewisse aromatische Oxykörper.

[Mittheilung aus dem Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie zu Rostock.]

(Eingegangen am 24. März).

Hager¹⁾ hat vor einiger Zeit eine Reaction auf Gallusgerbsäure und andere Gerbsäuren angegeben, nach welcher diese Körper mit Ammoniummolybdat schön rothgelbe Färbungen geben. Ich habe gefunden, dass diese Farbreaction gleichermaassen für die dem Tannin nahestehenden Verbindungen: Pyrogallol, Pyrogallocarbonsäure und Gallussäure gilt. Da alle vier genannte Körper in Orthostellung zu einander befindliche Oxygruppen aufweisen, wurde das Reagens in seiner Wirkung auch auf andere aromatische Verbindungen, für welche der gleiche Fall zutrifft, geprüft. Es ergab sich hierbei das Resultat, dass das molybdänsäure Ammon ein spezifisches Farbreagens für alle aromatischen Verbindungen ist, die zwei oder mehr in Orthostellung zu einander stehende Oxygruppen besitzen. Nur mit solchen Körpern giebt das Ammonmolybdat intensive Farbenererscheinungen, die je nach der Art der verwendeten Verbindung gelb, rothbraun oder braunschwarz sind. Bei allen anderen organischen Verbindungen hingegen, für die die genannte Bedingung nicht gilt, ist keinerlei Färbung constatirbar. So tritt bei Brenzcatechin auf Zusatz genannten Salzes sofort eine sehr intensive rothbraune Färbung auf, während dieselbe bei Hydrochinon und Resorcin durchaus ausbleibt, ein Verhalten, wie es gleichermaassen das Phloroglucin im Gegensatz zum Pyrogallol zeigt. Von anderen aromatischen Verbindungen zeigen gleiche oder ähnliche Farbenererscheinungen: Protocatechusäure, Kaffee- und Hydrokaffeesäure, Phenanthrenhydrochinon und Retenhydrochinon; bei Alizarin, Purpurin, Anthragallol und Rufigallussäure, Körpern, deren wässrige Lösungen gelb oder roth gefärbt sind, wird der Farbenton auf Zusatz des molybdänsäuren Ammons bedeutend verstärkt. Eintritt anderer Gruppen in den Kern scheint im Allgemeinen nicht störend zu wirken: so bleibt die Reaction bei Brom- und Nitroderivaten des Pyrogallols und der Gallussäure nicht aus, wohl aber bei den Phenoläthern, wo ein oder mehrere Wasserstoffatome der Oxygruppen selbst durch Alkyle ersetzt sind, so bei Guajacol und Vanillin. Aeusserst minimale Gelbfärbungen, die bei den beiden letztgenannten Körpern auftreten, möchten wohl auf geringfügige Verunreinigungen zurückzuführen sein. Von Verbindungen mehr oder weniger unbestimmter Constitution zeigen die Reaction: das Glycosid Quercitrin und sein

¹⁾ Pharm. Centralhalle IX, 92.

Spaltungsproduct Quercetin, das Morphinderivat Apomorphin und die Pflanzenstoffe: Podophyllin, Koussein und Aloin.

Ganz wie das molybdänsaure Ammon wirkt die wässrige Lösung der freien Molybdänsäure selbst. Die letztere färbt sich bekanntlich bei Gegenwart organischer Substanz unter Bildung eines niederen Oxyds blau, intensiv gelb bis braunroth aber auf Zusatz irgend eines der oben genannten Körper.

Die Entstehung der fraglichen Farbenercheinungen ist zurückzuführen auf die oxydirende Wirkung der Molybdänsäurelösung und seines Ammonsalzes. Da diejenigen aromatischen Verbindungen, die Oxygruppen in Orthostellung zueinander haben, unbeständiger, namentlich leichter oxydirbar sind, als ihre Stellungsisomeren, so findet hier eine energischere Reduction der Molybdänsäureverbindungen statt. Die Stufe des blauen Oxyds wird übersprungen und es entstehen sofort die niederen bräunlich gefärbten Oxydationsstufen. Bei Anwendung von Hitze und bei längerer Einwirkung scheiden sich braunschwarze Massen aus, die sich nach der Analyse als ein variables Gemenge niederer Molybdänoxyde darstellen, während ein Theil des organischen Körpers bis zu Kohlensäure und Wasser aufoxydirt wird. Dass jedoch gleichfalls gelb oder braun gefärbte Oxydationsproducte der Oxyverbindungen mitentstehen, ist nicht unmöglich.

Die Empfindlichkeit dieser Farbreaction ist keine sehr grosse; doch gestattet sie bei Brenzcatechin, Pyrogallol, Gallussäure und Tannin noch den bequemen Nachweis von 0.1 mg Substanz in 1 ccm Lösung.

Wie Ammonmolybdat wirkt gleichfalls das ihm verwandte wolframsaure Natrium.

234. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Pseudopelletierin, ein Alkaloïd aus der Granatwurzelnrinde.

(Eingegangen am 7. Mai.)

Schon seit längerer Zeit haben wir unser Augenmerk auf die Granatwurzelnalkaloïde gerichtet, da uns diese Körper in Folge ihrer einfachen Zusammensetzung als zur Untersuchung besonders geeignet erschienen sind. Der hohe Preis dieser Verbindungen und anderweitige Beschäftigungen haben uns jedoch bisher verhindert, das lang gehegte Vorhaben zur Ausführung zu bringen. Durch gütige Vermittelung der Firma E. Merck, deren freundliches Entgegenkommen