

stellbar sind. Allerdings ist es uns bisher nur bei einem gelungen, die Zusammensetzung und Structur unzweifelhaft festzustellen (s. d. folg. Abbdlg.).

Sie sind in nachstehender Weise charakterisirt:

Lösung in	Farbstoff aus Säure (I)	Farbstoff aus Säure (II)	Farbstoff aus Säure (III)	Farbstoff aus Säure (IV)
conc. H_2SO_4	gelbroth	gelbroth	gelbroth	gelbroth
$NaHCO_3$	violet	violet	violet	violet
$NaOH$	grünlich blau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb	schwarzblau, wird in kurzer Zeit dunkelgrün, ist in 24 Stunden dunkelgelb	rein blau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb	rein blau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb

Hiernach scheint aus Säure (I), (III) und (IV) ein (relativ beständiger) Fluoronfarbstoff, aus Säure (II) ein (relativ vergänglicher) vielleicht aurinartiger Farbstoff (Diphenylmethanfarbstoff) zu entstehen.

Zieht man die morphologischen Eigenschaften in Betracht, so liegt es nahe, die amorphen Methylendigallussäuren als Polymere der krystallinischen aufzufassen.

46. Richard Möhlau und Leopold Kahl: Ueber Formaldehydtrioxyfluorondicarbonensäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Während Oxyfluorone der Benzol- wie der Naphtalin-Reihe inzwischen mehrfach dargestellt worden sind¹⁾, findet sich bisher nur eine Oxyfluoroncarbonensäure beschrieben, nämlich die die Carboxylgruppe am bindenden Methankohlenstoff tragende, von J. T. Hewitt und F. G. Pope²⁾ durch Oxydation des Diacetylcitraconfluoresceins gewonnene Hydroxyfluoroncarbonensäure, welche der von Möhlau vorgeschlagenen Nomenclatur gemäss richtiger als Glyoxylsäureoxyfluoron zu bezeichnen sein würde. Auffallender Weise besitzt die alkalische Lösung dieser Carbonensäure keine Fluorescenz.

¹⁾ R. Möhlau und P. Koch, diese Berichte 27, 2887. — L. Kahl, diese Berichte 31, 143.

²⁾ Diese Berichte 29, 2824.

Die Uebertragung der Oxyfluoronbildung auf Alkyldiphenol-carbonsäuren hat vorläufig nur bei der schwer löslichen krystallinischen Methylendigallussäure zu einem positiven Resultat geführt.

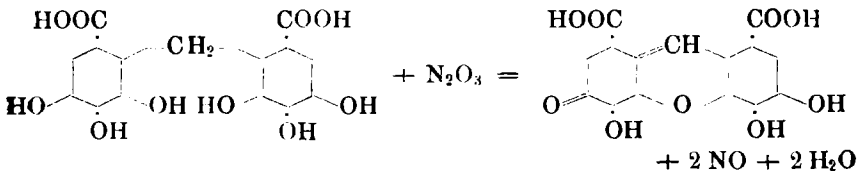
Trioxyfluorondicarbonsäure.

Löst man die in Wasser schwer lösliche, krystallinische Methylendigallussäure in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure und erwärmt die gelbe Lösung allmählich auf dem Wasserbade, so beobachtet man bei ungefähr 50° das Auftreten einer erst grünen, dann intensiv blauen Farbe. Erhitzt man weiter, so schlägt dieselbe in Violet um und die Masse erstarrt unter Entwicklung reichlicher Mengen schwefliger Säure zu einem schwarzen Gerinnsel. Die hier geschilderten Erscheinungen stehen mit der Bildung des neuen Farbstoffes in keinem directen Zusammenhang, auch ist es nicht gelungen, einen Einblick in den Mechanismus der sich hierbei abspielenden Reaction zu gewinnen. Die Anwendung von Chlorzink und Chloraluminium, welche sich bei der Gewinnung der Oxyfluorone bewährt hatte, führte hier nicht zum Resultat. Eine glatte Ueberführung der Methylendigallussäure in den gewünschten Farbkörper gelang aber durch Anwendung einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in concentrirter Schwefelsäure.

Vortheilhaft arbeitet man folgendermaassen:

10 g bei 100° getrockneter Methylendigallussäure werden unter Rühren in der dreissigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur gelöst. Nachdem die blaue Lösung auf Zimmertemperatur erkaltet ist, fügt man die berechnete Menge Nitrosylschwefelsäurelösung unter Rühren hinzu. Im vorliegendem Falle waren dies 2.15 ccm einer im Cubikcentimeter 1.34 g N₂O₃ enthaltenden Nitrosylschwefelsäurelösung. Die Reaction tritt sofort ein, wie an der Temperatursteigerung und an der Entwicklung von Stickoxydgas zu bemerken ist.

Der chemische Vorgang wird durch die Gleichung



ausgedrückt.

Nach dem Hinzufügen der Nitrose überlässt man die Reactionsmasse zur Vollendung der Umsetzung im bedeckten Gefäss 24 Stunden der Ruhe und schreitet dann zur Abscheidung des gebildeten Farbstoffes. Letzteren erhält man in gut krystallinischer Form in der

Weise, dass man die schwefelsaure Lösung in flachen Schalen längere Zeit an feuchter Luft stehen lässt. Man kann die Ausfällung auch durch langsames Zutropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) bewirken, hat aber dabei zu berücksichtigen, dass die Temperatur 35° nicht übersteigt. Ist die Verdünnung soweit getrieben, dass sich eine Temperatursteigerung nicht weiter bemerklich macht, so ersetzt man die Schwefelsäure durch eine verdünntere (1 : 10) und lässt diese solange zutropfen, bis der Farbstoff vollständig ausgefallen ist. Nach dieser Vorschrift arbeitend erhält man ihn in durchsichtigen, rubinrothen, prismatischen Krystallen in Verbindung mit Schwefelsäure. Beim Zusammenbringen mit Wasser werden sie sofort undurchsichtig und zerfallen zu unregelmässigen Krystallen. Das so erhaltene Product wurde gut gewaschen und mehrere Male mit Wasser und Alkohol ausgekocht. Die Ausbeute beträgt 70 pCt. der angewendeten Methylendigallussäure.

Da der Farbstoff in den üblichen Krystallisationsmitteln unlöslich ist, so wurde er für die Analyse durch nochmaliges Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Abscheiden in der geschilderten Weise gereinigt. Die stickstoff- und schwefel-freie Substanz wurde bei 105° getrocknet.

$C_{15}H_8O_9$. Ber. C 54.21, H 2.40.
Gef. » 54.05, 54.26, 54.04, » 2.88, 2.53, 2.86.

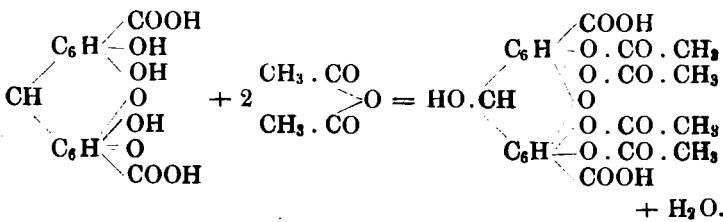
Die Formaldehydtrioxyfluorondicarbonensäure bildet ein violettes, krystallinisches Pulver. Sie ist in kochendem Wasser wenig löslich, sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelbrother Farbe ohne Fluorescenz (Gallein fluorescirt in dieser Lösung auch nicht), in kohlen-sauren, essigsäuren und borsäuren Alkalien mit violetter, in Ammoniak mit blauer, in Aetzalkalien mit grünlichblauer Farbe, ebenfalls ohne Fluorescenz.

Als Beizenfarbstoff vereinigt sie sich mit Metalloxyden zu schwerlöslichen bezw. unlöslichen Lacken.

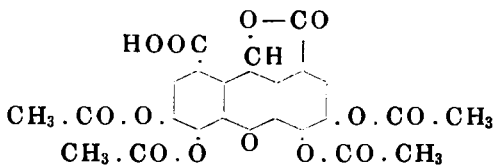
Das Calcium- und Baryum-Salz, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum gewonnen, bilden blaue, flockige, fast unlösliche Niederschläge. Die Uran-, Cer-, Nickel-, Cobalt-, Zinn-, Aluminium-, Eisen- und Chrom-Lacke sind unlöslich und von blauer bis grünlichblauer Farbe.

Durch Nachchromiren mit Kaliumbichromat und Essigsäure wird der Chromlack dunkelgrün.

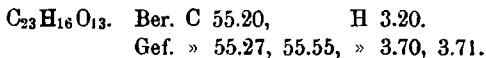
Acetylderivat. Die Acetylierung der Formaldehydtrioxyfluorondicarbonensäure sollte im Sinne der Umwandlung von Aurin in Triacetylaurin entsprechend der Gleichung:



verlaufen. Statt dessen bildet sich ein um die Bestandtheile des Wassermoleküls ärmeres Product, welches aus obigem durch Wasserabspaltung zwischen der Carbinolgruppe und einer Carboxylgruppe entstanden zu denken ist von der Constitution



Zu seiner Herstellung wurden gleiche Gewichtstheile des Farbstoffes und entwässerten essigsauren Natriums mit 4 Theilen Essigsäureanhydrid 4 Stunden im Oelbade erhitzt. Die flüssige Masse wurde in kaltes Wasser gegossen und damit solange digerirt, bis sie vollkommen erstarrte. Das Product wurde fein zerrieben, mit warmem Wasser ausgelaugt und getrocknet. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurden farblose, glänzende, zuweilen fächerartig vereinigte Blättchen erhalten, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.



Der Acetylkörper schmilzt unter Bräunung bei 140.5—141.5°, löst sich in Alkohol ziemlich schwer, sehr schwer in Benzol, Aether, Methylalkohol, etwas besser in Chloroform und Aceton. Beim andauernden Kochen mit Natronlauge erleidet er eine tiefgehende Veränderung. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich zunächst farblos. Die Lösung nimmt bei längerem Stehen eine rothe Färbung an, indem in Folge Verseifung der Farbstoff offenbar zurückgebildet wird.

Benzoylderivat. Zur Benzoylirung wurde 1 Theil des Farbstoffes mit 4 Theilen Benzoylchlorid im Oelbade erhitzt. Bereits bei 100° begann die Reaction, welche bei 140—150° an Heftigkeit noch zunahm. Als die Salzsäureentwicklung aufhörte, wurde das Product in Wasser gegossen und die sich ausscheidende, rothbraune, zähe Masse so lange mit heissem Wasser behandelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Das geschmolzene, beim Erkalten erstarrende Product wurde fein zerrieben, getrocknet und mit Benzol

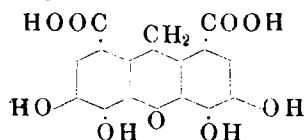
ausgekocht. Die heisse Benzollösung wurde dann mit heissem Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einigen Tagen hatten sich grössere Kryställchen von Schmetterlingsform ausgeschieden, welche chlorfrei waren und aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

$C_{43}H_{34}O_{13}$.	Ber. C 68.98,	H 3.22.
$C_{86}H_{46}O_{25}$.	Ber. » 69.82,	» 3.11.
	Gef. » 70.25, 69.87,	» 3.68, 3.76.

Hiernach liegt nicht eine dem Acetylderivat analog zusammengesetzte Tetrabenzoylverbindung vor, sondern ein Product, welches aus zwei Molekülen der letzteren durch Wasseraustritt gebildet ist.

Der Benzoylkörper krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, welche bei 250.5 — 252.5° zu einem rothen Oel schmelzen. In Wasser, Alkalicarbonat und Alkalilauge ist er unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe. In Aether ist er wenig, in Alkohol ziemlich schwer, leichter in Aceton und Chloroform, am leichtesten in Benzol löslich.

Tetraoxyxanthendicarbonensäure,



Durch nascirenden Wasserstoff geht die Formaldehydtrioxyfluorondicarbonensäure in Tetraoxyxanthendicarbonensäure über. Als Reductionsmittel eignet sich am besten Natriumcarbonat und Traubenzucker.

5 g der Fluoronverbindung wurden in überschüssigem Natriumcarbonat gelöst. Die violette Lösung wurde auf 250 ccm verdünnt, mit einer concentrirten Lösung von 100 g Traubenzucker versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Reaction entfärbte sich die Flüssigkeit. Sie wurde mit 100 ccm Eisessig versetzt, nochmals aufgekocht und heiss filtrirt. Aus dem erkaltenden Filtrat schied sich das Reductionsproduct in rohem Zustande ab. Es wurde abfiltrirt, gewaschen und aus 50-procentigem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde nach 17-stündigem Erhitzen auf 130° gewichtsconstant.

$C_{15}H_{10}O_9$.	Ber. C 53.89, H 2.99.
	Gef. » 53.67, » 3.42.

Die Tetraoxyxanthendicarbonensäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen. In heissem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol. Alkalicarbonate und Alkalien nehmen sie leicht auf. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft roth. Die Lösung

in concentrirter Schwefelsäure wird durch Natron kirschroth gefärbt, indem die Fluorocarbonsäure regenerirt wird. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen. Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Xanthen.

Acetylverbindung. 5 g Tetraoxyxanthendicarbonensäure wurden mit 5 g entwässertem Natriumacetat und 25 g Essigsäureanhydrid während 6 Stunden im Oelbade auf 170° erhitzt. Das zum Theil feste Product wurde in Wasser gegossen, die festen Theile damit zerrieben, abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen aus 50-procentiger Essigsäure unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse der exsiccatorrocknen Substanz.

$C_{23}H_{18}O_{13}$. Ber. C 54.98, H 3.59.

Gef. » 55.08, » 3.62.

Die Tetraacetyltetraoxyxanthendicarbonensäure bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 241°. In Eisessig ist sie leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich.

47. Hermann Thoms: Ueber das Vorkommen von Cholin und Trigonellin in Strophanthus-Samen und über die Darstellung von Strophanthin.

[Aus dem Pharmaceutisch-Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Unter Strophanthus versteht man Milchsafft führende, strauchartige Schling- und Kletter-Gewächse, welche zu der Pflanzenfamilie Apocynaceae gehören und im tropischen Asien und Afrika heimisch sind. Die Strophanthuspflanzen enthalten starke Herzgifte und dienen in ihrer Heimath zur Bereitung von Pfeilgift. Aus den Samen von Strophanthus hispidus D. C. soll in Westafrika das Iné-Pfeilgift, aus Strophanthus Kombé Oliv. in Ostafrika das Kombé-Pfeilgift, und aus einer zwischen Sansibar und Somaliland vorkommenden Strophanthussorte das Wanika-Gift bereitet werden. Die ersten Nachrichten über diese Art Pfeilgifte gelangten Anfang der sechziger Jahre dieses Jahrhunderts durch den englischen Reisenden Livingstone nach Europa. Versuche, Strophanthussamen an Stelle von Digitalis in der Therapie anzuwenden, fallen in dieselbe Zeit. Die Droge bewirkt in kleinen Gaben Contractionen des Herzmuskels, in grossen Gaben Herzstillstand. Erst in der Mitte der achtziger Jahre, als es englischen Drogenhändlern gelang, grössere Mengen von Strophanthussamen zu beschaffen, wurde die Einführung dieser in den Arzneischatz mit Erfolg durchgesetzt.