

283. Richard Meyer: Notiz über ein eigenthümliches Verhalten des Galleïns.

(Eingegangen am 5. Mai 1903.)

Vor einer Reihe von Jahren habe ich mitgetheilt, dass bei der trocknen Destillation des Hämatoxylins ein Phenolgemisch entsteht, welches mit Phtalsäureanhydrid verschmolzen, die Gallein- und die Fluoresceïn-Reaction neben einander erkennen lässt¹⁾. Diese Beobachtung ist bald darauf von E. Erdmann und G. Schultz bestätigt worden²⁾. Im Verlaufe seiner ausgezeichneten Untersuchungen über die Constitution des Brasilins und Hämatoxylins wurde nun W. H. Perkin jun. veranlasst, die Richtigkeit derselben anzuzweifeln, und er erklärte, dass er sie bei der Wiederholung des Versuches nicht bestätigen konnte³⁾.

Ich habe deshalb den Versuch auch meinerseits wiederholt. 28 g krystallisirtes Hämatoxylin (bezogen von Merck in Darmstadt) wurden aus einer stumpfwinklig gebogenen Röhre im Verbrennungsofen der trocknen Destillation unterworfen. Während der grössere Theil der Substanz verkohlte, ging ein dunkel gefärbtes wässriges Destillat über. Es wurde mit Wasser verdünnt, von ein wenig unlöslichem Rückstand abfiltrirt und darauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen halbflüssigen, braunen Rückstand, der bei längerem Stehen über Schwefelsäure erstarrte.

Ein Theil dieses Rückstandes wurde im Reagensglase mit Phtalsäureanhydrid verschmolzen. Die dunkle Schmelze gab mit verdünnter Natronlauge eine braunviolette Lösung, welche eine höchst intensive grüne Fluorescenz zeigte. Dieselbe war qualitativ und quantitativ von der Fluoresceïnreaction zunächst nicht zu unterscheiden⁴⁾. Nach einigem Stehen der alkalischen Lösung aber verschwand sie, und es blieb nur eine etwas schmutzige Galleïnreaction zurück. — Diese Unbeständigkeit der Fluorescenz war mir, wie die Durchsicht meiner Laboratoriumsnotizen ergab, auch bei der ersten Beobachtung im Jahre 1879 nicht entgangen; leider hatte ich ihr aber nicht die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt.

Es wurden nun etwa gleiche Theile Resorcin und Pyrogallol mit Phtalsäureanhydrid im Reagensglase 1—2 Minuten verschmolzen, bezw.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1392 [1879].

²⁾ Ann. d. Chem. 216, 232 [1882].

³⁾ A. W. Gilbody und W. H. Perkin jun., Proc. Chem. Soc. 15, 241 [1899]; Journ. Chem. Soc. 81, 245 [1902].

⁴⁾ Diese Feststellung steht nicht mit derjenigen Perkin's im Widerspruche, da derselbe beim Fahren auf Resorcin die Fluoresceïnreaction nicht benutzt hat.

gekocht. Natronlauge gab dann eine, der vorigen durchaus ähnliche Lösung; in diesem Falle aber verschwand die Fluorescenz beim Stehen nicht. — Als der Versuch noch einmal mit einer kleineren Menge Resorcin wiederholt wurde, war das Ergebniss genau das gleiche.

Hiermit war bewiesen, dass bei der trocknen Destillation des Hämatoxylin's ein Körper entsteht, welcher mit Phtalsäureanhydrid ein dem Fluorescein hinsichtlich der Fluorescenz seiner Alkalilösung höchst ähnliches, aber unzweifelhaft davon verschiedenes Product liefert. Derselbe konnte also kein Resorcin sein. Die weitere Untersuchung führte nun zu dem überraschenden Ergebnisse, dass reines Pyrogallol unter den von mir angewandten Versuchsbedingungen genau dasselbe Verhalten zeigt, wie das Destillationsproduct des Hämatoxylin's. Verschmilzt man Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid im Reagensglase, so erhält man eine braune Schmelze, welche sich in Natronlauge mit röthlich brauner, an alkoholische Eosinlösung erinnernder Farbe und intensiv grüner Fluorescenz löst. Die Letztere verschwindet nach einiger Zeit, während die Farbe der Lösung in das schöne Blauviolet der alkalischen Galleinlösung umschlägt.

Reines Gallein löst sich in Alkali sofort mit der charakteristischen blauvioletten Farbe ohne jede Spur von Fluorescenz. Es musste daher bei meinem Schmelzversuche ein Körper entstanden sein, der noch nicht Gallein ist, der sich aber in alkalischer Lösung mit ausnehmender Leichtigkeit in Gallein verwandelt. Da nun weder Baeyer¹⁾, noch v. Buchka²⁾ das Auftreten eines solchen in der Galleinschmelze erwähnen, so hielt ich es für nöthig, zunächst diese Frage klar zu stellen. Nach der Vorschrift von Baeyer wurden 1 Th. Phtalsäureanhydrid und 2 Th. Pyrogallol im Oelbade etwa 2½ Stunden auf 200° erhitzt, und von Zeit zu Zeit eine Probe auf ihr Verhalten gegen Natronlauge geprüft. Es zeigte sich nur ganz im Anfang eine schwache grüne Fluorescenz, welche aber im weiteren Verlaufe der Schmelze vollkommen verschwand und der reinen Galleinreaction Platz machte.

Hiernach konnte das Auftreten der fluorescirenden Substanz bei dem Reagensglas-Versuche nur zwei Ursachen haben: entweder abweichende Temperatur- oder abweichende Mengen-Verhältnisse. Die weiteren Versuche entschieden im letzteren Sinne. Zunächst wurden wieder 2 Th. Phtalsäureanhydrid und 4 Th. Pyrogallol verschmolzen, diesmal aber nicht im Oelbade, sondern auf freier Flamme, bis zum Kochen des Inhaltes. Die Masse wurde allmählich dunkel und fest. Mit Natronlauge gab sie nur eine etwas schmutzige Galleinreaction, ohne Fluorescenz. Darauf wurde das Verhältniss der beiden reagirenden Körper umgekehrt. 4 g Phtalsäureanhydrid und 2 g Pyrogallol wurden

¹⁾ Diese Berichte 4, 457, 663 [1871]. ²⁾ Ann. d. Chem. 209, 261 [1881]

im Oelbade auf 200° erhitzt. Die Schmelze zeigte genau das bei dem Reagensglas-Versuche beobachtete Verhalten: eine Probe löste sich in Natronlauge mit bräunlicher Farbe und intensiv grüner Fluorescenz, welche bald verschwand und in die Galleinreaction überging. Hieran änderte sich im weiteren Verlaufe der Schmelze nichts. Nach 2 Stunden wurde die Operation unterbrochen und die Schmelze nach der Vorschrift von Baeyer mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung wurde von einem geringen unlöslichen Rückstande abfiltrirt und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde gewaschen und getrocknet. Sein Gewicht betrug 4.5 g. Im Aussehen glich er durchaus dem Gallein; in Natronlauge löste er sich mit der für das Gallein charakteristischen Farbe, ohne Fluorescenz, — ancheinend war er nichts anderes als Gallein. Auch das Waschwasser, sowie der geringe, in Alkohol unlösliche Rückstand gaben mit Alkali keine Fluorescenz.

Demnach war beim Verschmelzen von Pyrogallol mit einem Ueberschuss von Phtalsäureanhydrid zunächst die fluorescirende Substanz entstanden, welche aber anscheinend durch blosses Kochen mit Alkohol in Gallein übergeführt wird. — Der zuletzt beschriebene Versuch wurde mehrmals wiederholt; in einem Falle wurde die Temperatur bis 240° gesteigert. Die Erscheinungen waren im Wesentlichen stets die gleichen, nur die Ausbeuten erreichten nicht wieder diejenige des ersten Versuches, und die bei höherer Temperatur ausgeführte Schmelze ergab ein unreineres Product.

Nach diesen Erfahrungen schien es nicht unwahrscheinlich, dass auch fertiges Gallein, mit Phtalsäureanhydrid erhitzt, den fluorescirenden Körper geben würde; eine Vermuthung, welche sofort durch einen einfachen Reagensglasversuch bestätigt werden konnte. Eine Glasstabprobe der Schmelze löste sich in Alkali mit grüner Fluorescenz, welche bald verschwand und in die Galleinreaction überging. Als dann die Schmelze mit Alkohol ausgekocht wurde, gab die alkoholische, mit Wasser versetzte Lösung mit Natronlauge gleichfalls grüne Fluorescenz; nach 24-stündigem Stehen verlor aber auch die alkoholische Lösung diese Eigenschaft: sie gab dann mit wässriger Natronlauge sofort reine Galleinreaction.

Es entstand nun die weitere Frage, ob auch andere Säuren oder deren Anhydride beim Erhitzen mit Gallein fluorescirende Substanzen liefern; insbesondere schien es von Interesse, hierbei auf beständigere Körper zu fahnden. Denn es musste wohl nahezu als hoffnungslos angesehen werden, dass es gelingen würde, den Körper aus Phtalsäureanhydrid und Gallein zu isoliren. Deshalb wurde eine größere Reihe von Reagensglasversuchen angestellt, deren Ergebniss nachstehend ganz kurz angeführt ist. Gallein wurde mit den folgenden

Körpern verschmolzen, und die Schmelzen zeigten folgendes Verhalten gegen Natronlauge:

1. Benzoësäureanhydrid: Galleinreaction; keine Fluorescenz.
2. Benzoësäure: wie 1.
3. Bernsteinsäureanhydrid: wie Phtalsäureanhydrid: die Fluorescenz verschwindet noch schneller als bei diesem.
4. Bernsteinsäure: wie 3.
5. Oxalsäure: keine Fluorescenz; Galleinreaction.
6. Malonsäure: sehr schwache Fluorescenz, die bald verschwindet.
7. Phtalimid: das Gallein bleibt anscheinend unverändert, löst sich in dem geschmolzenen Phtalimid nicht auf. Natronlauge: Galleinreaction, keine Fluorescenz.
8. Tetrachlorphtalsäureanhydrid: Galleinreaction, keine Fluorescenz.
9. Benzoësäuresulfid: die Schmelze ist zum grössten Theil in Alkali unlöslich, es zeigt sich aber schwache, grüne Fluorescenz; offenbar findet Zersetzung statt.
10. Brombernsteinsäure: während der Schmelze entwickelt sich Bromwasserstoff; Natronlauge: starke, grüne Fluorescenz, die aber sehr schnell verschwindet.
11. Dibrombernsteinsäure: wie 10.
12. Maleinsäure: starke, grüne Fluorescenz; verschwindet sehr schnell.
13. Fumarsäure: ungefähr wie 12.
14. Adipinsäure: Natronlauge giebt starke, grüne Fluorescenz, welche ziemlich schnell verschwindet. Die alkoholische Lösung der Schmelze giebt mit Natronlauge gleichfalls starke Fluorescenz und bewahrt diese Fähigkeit auch nach 24-stündigem Stehen.
15. Sebacinsäure: die Schmelze giebt mit Natronlauge starke, grüne Fluorescenz, welche sich mehrere Stunden hält, über Nacht jedoch grösstentheils verschwunden war. Die alkoholische Lösung giebt auch nach 2 Tagen mit wässriger Natronlauge intensiv grüne Fluorescenz.
16. Naphtalsäureanhydrid: keine Fluorescenz.
17. Diphensäure: starke, grüne Fluorescenz, welche sich in der alkalischen Lösung tagelang unverändert hält. Ebenso zeigt die alkoholische Lösung noch nach 24 Stunden mit Natronlauge intensive Fluorescenz.
18. Chinolinsäure: Galleinreaction und sehr schwache Fluorescenz, die in wenigen Secunden verschwindet. Das gleiche Verhalten zeigt die alkoholische, mit Wasser verdünnte Lösung gegen Natronlauge.

Von den untersuchten Körpern gaben also nur Dicarbonsäuren fluorescirende Producte, und zwar nur solche, die beim Erhitzen beständig sind oder dabei in ihre Anhydride übergehen; nicht aber etwa ausschliesslich die 1.2-Dicarbonsäuren. Für eine nähere Untersuchung der merkwürdigen Erscheinung kommen wohl nur die Sebacinsäure- und Diphensäure-Reaction in Betracht, und zwar zunächst, wegen ihrer grösseren Beständigkeit, die Letztere. Nach den bisherigen Erfahrungen wird es aber auch in diesem Falle nicht ganz leicht sein, die fluorescirende Substanz zu fassen, womit der vorläufige Charakter dieser Mittheilung entschuldigt werden möge.

Hinzuzufügen ist noch, dass Phenolphthaleïn, Hydrochinonphthaleïn und Brenzkatechin beim Verschmelzen mit Phtalsäureanhydrid keine fluorescirende Substanz gaben.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

284. Einar Biilmann und A. C. Andersen: Ueber einige Platinverbindungen.

(Eingegangen am 5. Mai 1903.)

Das Kaliumplatinbromür wurde von J. Thomsen¹⁾ dargestellt, welcher ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Kaliumplatinchlorür mit 4 Mol.-Gew. Bromkalium durch eine sehr geringe Menge Wasser bei Siedehitze zersetzte, sodass der grösste Theil des Chlornatriums sich abschied, während das gewünschte Salz aus der Mutterlauge beim Erkalten in schwarzen rhombischen Octaëdern oder braunrothen Nadeln krystallisirte. Thomsen giebt jedoch keine Analysen des Präparates an. Da diese Methode jedoch ein chlorhaltiges Präparat befürchten lässt, haben wir versucht, das Kaliumplatinbromür durch Reduction des Kaliumplatinbromids darzustellen, wobei wir als Reductionsmittel Kaliumoxalat verwendeten, wie es von Vezes²⁾ bei der Darstellung des Kaliumplatinchlorürs aus Kaliumplatinchlorid mit bestem Erfolge benutzt worden ist.

1. Wasserstoffplatinbromid.

Wir stellten dann zuerst Wasserstoffplatinbromid dar durch Erhitzen von iridiumfreiem Platin mit Bromwasserstoffsäure und Brom, nicht aber, wie von Halberstadt³⁾ angegeben wurde, in zugeschmolzenem Rohr bei 180°, sondern durch Erwärmen auf dem Wasserbade in einem grossen, mit einem einfachen, aus Glas hergestellten, eingesenkten Rückflusskühler versehenen Kolben. Ein solcher Rückflusskühler lässt sich leicht aus einem abgesprengten Fractionirkolbenhals darstellen, indem derselbe unten zugeschmolzen wird; das Wasser wird durch das seitliche Rohr zugeführt und durch ein bis zum Boden reichendes, in einem Korke eingesetztes Rohr abgeleitet. Zum Beispiel wurden 24.2 g Platinschwamm auf diese Weise von 80 g 48-procentiger, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Bromwasserstoffsäure und 30 ccm Brom in 10 Stunden gelöst. Aus der Lösung wurde beim

1) Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 295.

2) Bull. soc. chim. [3] 19, 875 [1898].

3) Diese Berichte 17, 2962 [1884].