

624. A. Heffter: Ueber die bei der Autoxydation des Eosins entstehenden Producte.

[Aus dem Institut für medicinische Chemie und Pharmakologie der Universität Bern.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Das Bleichen von Eosinlösungen ist nach Gros¹⁾ ein Oxydationsprocess, der im Dunkeln sehr langsam, viel schneller im directen Sonnenlicht vor sich geht. Begünstigt wird die Bleichung, d. h. die Autoxydation der Eosinlösung, durch die Anwesenheit von Alkali.

1 mg Eosin, in 100 ccm Wasser gelöst, bleicht bei Luftdurchleitung im directen Sonnenlicht in 6 Stunden, eine gleiche Lösung mit 2 Tr. 25-procentiger Natronlauge in 4 Stunden vollständig.

Bei Anwendung concentrirter Eosinlösungen (0.2:100) tritt im Sonnenlicht, wie schon Jodlbauer und Tappeiner²⁾ beobachteten, bald Trübung und Niederschlag ein, der aus Tetrabromfluoresceïn besteht. Es findet also bei der Autoxydation eine Säurebildung statt, wodurch das noch unangegriffene Eosinkalium zerlegt wird. Da sich hierdurch die Flüssigkeit bis zur Undurchsichtigkeit trübt, wird das Eindringen der Lichtstrahlen und die weitere Oxydation nahezu vollständig gehemmt. Um die bei der Autoxydation entstehenden Säuren kennen zu lernen, habe ich durch Zusatz von freiem Alkali die Ausscheidung verhindert und zugleich die Bleichung beschleunigt. In grossen Wulf'schen Flaschen exponirte ich unter Luftdurchleitung 0.5-procentige Eosinlösung, in der 1 pCt. Natronhydrat gelöst war, dem Sonnenlicht, bis die Fluorescenz verschwunden und die rothe Farbe einer schwachen Gelbfärbung gewichen war. Die Flüssigkeit, die keine Peroxydreactionen zeigte, enthielt reichlich Bromide. Mit Eisenchlorid gab sie keine Färbung. Zur Isolirung der organischen Oxydationsproducte wurde sie stark concentrirt, mit Salzsäure angesäuert, wobei viel Kohlensäure entwich und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether erschöpft. Dieser hinterliess beim Abdestilliren eine mit wenig rothbraunem Oel durchsetzte Krystallmasse, in der das Mikroskop rhombische Tafeln und Prismen zeigte. Letztere lösten sich leichter in Wasser als Erstere und waren Oxalsäure. Zur Trennung löste ich das Gemenge in Sodalösung, filtrirte von den braunen Oeltropfen ab, säuerte mit Essigsäure an, fällte die Oxalsäure mit Calciumchlorid und schüttelte das mit Salzsäure versetzte Filtrat neuerdings mit Aether. Die daraus erhaltenen einheitlichen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt. Sie zeigten stark sauren Cha-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 37, 191 [1901].

²⁾ Arch. für klin. Med. 82, 538 [1905].

rakter, begannen bei 183° zu schmelzen und waren bei 195° unter starkem Aufschäumen ganz zerschmolzen. Sie erwiesen sich als Phtalsäure, denn durch Sublimation wurde das in charakteristischen, langen, farblosen Nadeln krystallisirende, bei 128° schmelzende Phtalsäureanhydrid erhalten, das durch Erhitzen mit Sodalösung wieder in Phtalsäure übergeführt werden konnte. Zur weiteren Identificirung stellte ich das Calciumsalz dar, das, ziemlich schwer in Wasser löslich, glänzende Prismen bildet.

0.5303 g Subst. (bei 120° getrocknet): 0.3451 g CaSO₄.

C₈H₄O₄Ca. Ber. Ca 19.60. Gef. Ca 19.12.

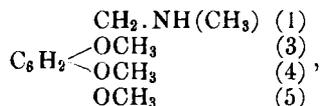
Ausser Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Phtalsäure und einer geringen Menge von nicht untersuchten, öligen Substanzen konnte kein weiteres Oxydationsproduct aufgefunden werden. Man sieht, dass der Zerfall des Tetrabromfluoresceines bei der Autoxydation ein sehr weitgehender ist und die beiden Dibromresorcingruppen völlig zerstört werden. Aber auch die Phtalsäuregruppe wird zum grösseren Theil weiteroxydirt. Bei einem mit möglichster Sorgfalt angestellten Versuch werden aus 30 g Eosin nur 1.10 g Phtalsäure erhalten, während der Theorie nach 6.96 g gebildet werden müssten.

625. A. Heffter und R. Capellmann: Versuche zur Synthese des Mezcalins.

[Aus dem Institut für medicinische Chemie und Pharmakologie der Universität Bern.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Aus den Untersuchungen des Einen von uns¹⁾ schien hervorzugehen, dass dem Mezcalin, dem Hauptbestandtheil der mexikanischen Cactee *Echinocactus Lewinii* Schumann, folgende Constitution zukäme:



es also als ein 3.4.5-Trimethoxybenzylmethylamin zu bezeichnen sei. Diese Vermuthung durch die Synthese zu bestätigen, sollte das Ziel der nachfolgenden Untersuchungen sein. Wir können gleich bemerken, dass wir diese Bestätigung nicht haben erbringen können, und dass

¹⁾ Heffter, diese Berichte 34, 3011 [1901].