

Über die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins.

(II. Fortsetzung.)

Von Karl Zúlkowsky.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

In den Schlussbemerkungen meiner letzten Abhandlung über die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins¹ habe ich eine weitere Untersuchung derselben in Aussicht gestellt. Dieselbe wurde im Laufe dieses Jahres allerdings unternommen, konnte jedoch nicht bis zu dem gewünschten Ende geführt werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, obwohl sie ein definitives Urtheil über die Entstehung, Constitution etc. aller Corallinbestandtheile noch nicht zulassen, sind immerhin interessant genug und ich erlaube mir schon jetzt dieselben bekannt zu geben, ohne erst das Ende der später vorzunehmenden Arbeiten abzuwarten.

Einwirkung des Ammoniaks auf Aurin und Methylaurin.

Dale und Schorlemmer haben bekanntlich zuerst Aurin in Rosanilin durch Einwirkung von wässerigem und alkoholischem Ammoniak umgewandelt und hiedurch den directen Nachweis geliefert, dass Beide (wie schon vermuthet wurde) in den engsten genetischen Beziehungen zu einander stehen.²

Nachdem die Untersuchung des Aurins in dieser Richtung als abgeschlossen zu betrachten ist; so habe ich diese bloß des Vergleiches halber unternommen, um auf etwaige Unterschiede bei der Umwandlung des Methylaurins aufmerksam zu werden.

Es wurde zu diesem Behufe Aurin mit alkoholischem Ammoniak bei 120—180° C in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Bei niederer Temperatur ging die Umwandlung äusserst träge, so

¹ Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXX. Bd., ferner Liebig's Annalen 202. Bd. p. 211.

² Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 10. Bd. 1016.

dass schliesslich die höchste Temperatur, d. i. 180°C ., angewendet werden musste, um die Reaction zu Ende zu führen.

Die erhaltene rothgelbe Lösung wurde eingedampft, wobei sie eine intensive Fuchsinfarbe annahm. Es blieb schliesslich ein messingglänzender Extract zurück, der sich in Salzsäure mit braungelber Farbe löste und nach dem Eindampfen wieder eine Substanz von metallischem Aussehen ergab. Diese Letztere löste sich in Wasser und in Weingeist mit der bekannten Farbe der Rosanilinsalze und zeigte überhaupt alle Reactionen derselben.

Ein mit diesem Präparate vorgenommener Färbeversuch ergab, dass das aus Aurin erzeugte Pararosanilin ein äusserst prächtiges aber helleres Fuchsinroth hervorbringe.

Der erhaltene Farbenton stimmt mit demjenigen überein, welchen man mit sogenanntem „gelbstichigen“ Fuchsin erzielen kann.

Ich war auf das Verhalten des aus Corallin abgeschiedenen Methyllaurins gegen alkoholisches Ammoniak sehr gespannt, weil die chemischen Reactionen dieses Körpers mit denen des Aurins bisher so wenig Übereinstimmung zeigten.

Diese Unterschiede schienen mir so beträchtlich zu sein, dass ich zu zweifeln anfang, ob dieser Corallinbestandtheil die wirklich homologe Verbindung des Aurins sei.¹

Dieser Zweifel ist umsomehr berechtigt, als die Entstehung dieser Substanz noch völlig in Dunkel gehüllt ist und einem Kresolgehalt des Phenols nicht zugeschrieben werden kann, nachdem ich mit eigens bereiteten Mischungen von Phenol und Kresol weder Methyllaurin noch sonst irgend welchen kristallinischen Körper erhalten konnte.

Wenn man Methyllaurin mit alkoholischem Ammoniak in der früher geschilderten Weise behandelt, so erweisen sich Temperaturen von 120 — 150°C . ebenfalls nicht ausreichend, wohl aber 180°C ., bei welcher jedoch die Umsetzung merklich leichter als bei Aurin erfolgt.

Der Abdampfrückstand der resultirenden bräunlichgelben Flüssigkeit verhielt sich genau so wie der aus Aurin erhaltene.

¹ Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXX. Bd. ferner Liebig's Annalen 202. Bd., p. 201.

Die salzsaure Verbindung der Farbbase löste sich in Wasser und Weingeist mit der charakteristischen Fuchsinfarbe und ergab überhaupt die Reactionen der Rosanilinsalze.

Ein mit diesem Farbstoff durchgeführter Färbeversuch zeigte indess, dass ersterer ein Roth mit violettem Stich hervorbringt genau wie das im Handel als „blaustichiges“ Fuchsin bezeichnete Product.

Einwirkung von heissem Wasser auf oxydirtes Aurin.

Ich habe in der letzten Abhandlung dargethan, dass dieser Körper durch Oxydation des Aurins gebildet werde. Weingeistige Lösungen von Aurin nehmen bei längerem Stehen Sauerstoff auf und es scheidet sich bei fractionirter Krystallisation diese Substanz in Form schöner violetter oder auch blauer Nadeln ab.

Grosse Massen solcher Flüssigkeiten, die ich in letzterer Zeit der Krystallisation überliess, schieden einen eigenthümlich krystallisirten Körper ab, den ich seinem äusseren Ansehen und seinem Verhalten nach weder für Aurin noch für oxydirtes Aurin halten konnte. Ich wäre geneigt gewesen, diesen Körper als eine neue Verbindung anzusehen, wenn die Analysen eine bessere Übereinstimmung gezeigt hätten.

Ich habe diesen Körper am Schlusse meiner letzten Publication¹ als einen solchen bezeichnet, welcher eine tiefblaue Flächenfarbe besitzt, mit Eisessig eine prachtvoll krystallisirte carminrothe Verbindung liefert und durch nascirenden Wasserstoff in gewöhnliches Leukaurin übergeht. Das Räthselhafte seines Auftretens und seines eigenthümlichen Verhaltens, welches bald an gewöhnliches bald an oxydirtes Aurin gemahnte, hat sich durch das Verhalten des oxydirten Aurins gegen heisses Wasser aufgeklärt.

Zu diesem Behufe wurde oxydirtes Aurin in Form schöner blauvioletter Krystallnadeln mit heissem Wasser zusammengebracht und dasselbe rasch aufgekocht.

Ich gewahrte hiebei eine der merkwürdigsten Umwandlungen. Die Krystalle werden theilweise zu einer tief goldgelben Flüssigkeit gelöst, während der Rückstand eine hellrothe Farbe

¹ Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXX. Bd. ferner Liebig's Annalen 202. Bd., p. 212.

annimmt und sich als ein Haufwerk anders gearteter Krystalle darstellt. Wird die Flüssigkeit rasch abfiltrirt, so schiessen aus derselben lange bräunliche oder mattrothe Krystallnadeln in geringer Menge an. Wird der Rückstand noch einmal ausgekocht, so färbt sich das Wasser nochmals, aber schon merklich weniger, und wenn derselbe auf dem Filter mit kochend heissem Wasser gewaschen wird, so tritt sehr bald ein Moment ein, wo das Filtrat fast ungefärbt abfließt.

Genau dasselbe Verhalten zeigt auch das künstlich bereitete oxydirte Aurin.

Der ausgekochte Rückstand, welcher im getrockneten Zustande dem Carmin gleicht, erwies sich völlig wasserfrei und die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

				Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$
C	78·62	78·67		78·62
H	4·87	4·86		4·83

Der aus künstlich dargestellten oxydirtem Aurin erhaltene Rückstand enthielt:

C	78·31
H	4·77

Die Analysen, aber auch die chemischen Eigenschaften ergaben, dass derselbe Aurin in reinstem Zustande sei. Die aus dem heissen Filtrate während des Abkühlens entstandenen Krystalle scheinen Gemische zweier Individuen zu sein, von denen das eine dem gewöhnlichen und das andere oxydirtem Aurin ähnlich ist. Eine Trennung der eventuell verschiedenartigen Individuen konnte bei der geringen Menge nicht versucht werden.

Die Elementaranalyse lieferte Zahlen, die keine Deutung zulassen und welche thatsächlich für ein Gemenge sprechen würden. Auffallend ist aber nur, dass bei zwei Präparaten verschiedener Abstammung, von denen das eine (*b*) aus künstlich oxydirtem Aurin erhalten wurde, dieselben Zahlen resultirten.

Die Analyse ergab nämlich:

	<i>a</i>	<i>b</i>
C	72·15	72·37
H	4·70	4·67

Wenn man die stark gelb gefärbte Mutterlauge dieser Krystalle eindampft, so hinterlässt dieselbe einen so unbedeutenden Rückstand, dass die oben angeführten Körper die einzigen greifbaren Substanzen der Zersetzung darstellen.

Ich habe gleich nach Constatirung dieser Thatsache das fragliche und früher erwähnte Präparat der Behandlung mit heissem Wasser unterworfen und ich konnte dieselben Erscheinungen wahrnehmen; mit dem einzigen Unterschiede, dass die erhaltene Lösung weniger intensiv gefärbt war, ein Beweis, dass dieser Körper aus nur theilweise oxydirtem Aurin bestand.

Auf diese Weise ist es mir möglich geworden, Aurin von höchster Reinheit aus einem nicht unbedeutenden Vorrath dieses Präparates darzustellen.

Dadurch sind mir auch mehrere Erscheinungen aus früherer Zeit klar geworden.

Wenn man Aurin behufs seiner Reinigung mehrere Male umkrystallisirt, so fällt der neue Anschuss bei langsamer und zu häufig wiederholter Krystallisation immer dunkler aus, die Flächenfarbe wird immer blauer, der Kohlenstoffgehalt merklich geringer, so dass schliesslich weder das Aussehen noch die Zusammensetzung mit den Voraussetzungen stimmen wollen.

Die Aurinkrystalle sind in diesem Falle mit einer gewissen Menge des oxydirten Productes überzogen und maskiren deren wahre Natur. Dieser geringer werdende Kohlenstoffgehalt war auch die Ursache, warum ich an die Existenz eines Aurins $C_{18}H_{12}O_3$ glaubte.

Die durch heisses Wasser bewirkte Zersetzung des oxydirten Aurins ist durch die Untersuchung dieser zwei Zersetzungsproducte keineswegs klar, da deren Sauerstoffgehalt kleiner ist, als in der ursprünglichen Substanz.

In welcher Form der fehlende Sauerstoff bei der Zersetzung austritt, konnte vorderhand nicht ermittelt werden.

Einwirkung von Cyankalium auf Methylaurin.

Gräbe und Caro haben das aus Fuchsin durch Diazotirung erhaltene Methylaurin in eine Cyanverbindung übergeführt, welche in farblosen Krystallen auftrat, deren Zusammensetzung der Formel $C_2H_{17}NO_3$ entsprach und demnach als eine Hydrocyan-

verbindung aufgefasst werden muss.¹ Ich habe auf dieselbe Weise aus Aurin Hydrocyan-Aurin in schönen tafelförmigen, farblosen Krystallen erhalten. Nachdem das aus Corallin abgeschiedene Methylaurin in ganz anderer Gestalt als das von Gräbe und Caro erhaltene auftritt,² so suchte ich dasselbe auf gleiche Art in eine Cyanverbindung zu überführen. Zu diesem Behufe wurde eine alkalische Lösung von Methylaurin mit Cyankalium versetzt und so lange stehen gelassen bis eine Entfärbung erfolgte. Diese Flüssigkeit gab mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der sich in einen Klumpen zusammenballte und dessen weingeistige Lösung auf keine Weise einen krystallisirten Körper, sondern bloß harzige Massen abschied.

Aus diesem Grunde wurde jede weitere Untersuchung dieses Umsetzungsproductes eingestellt. Daraus folgt, dass das Methylaurin des Corallins gegen Cyanwasserstoff ein anderes Verhalten zeigt als Aurin oder selbst als das aus Fuchsin dargestellte isomere Product.

Einwirkung von Luftsauerstoff auf Aurin, oxydirtes Aurin und Methylaurin.

Das Auftreten des oxydirten Aurins bei der Trennung der Corallinbestandtheile durch fractionirte Krystallisation, ferner die Nachbildung dieses Körpers durch Oxydation des Aurins mit mangansaurem Kali³ brachte mich auf die Idee, das Verhalten obgenannter Verbindungen gegen Luftsauerstoff genau zu untersuchen.

Weil mir die Darstellung des oxydirten Aurins durch Anwendung eines kräftig oxydirenden Agens gelang, so habe ich die Entstehung dieses Körpers durch eine bei den Krystallisationsversuchen stattfindende Aufnahme von Luftsauerstoff erklärt. Diese Annahme bedurfte jedoch noch der Bestätigung und ich habe deshalb alkalische Lösungen obiger drei Verbindungen mit Luft in entsprechend eingerichteten Absorbtionsbüretten zusammen-

¹ Liebig's Annalen, 179. Bd., pag. 200.

² Man vergleiche die Beschreibungen von Gräbe und Caro, dann von mir in Liebig's Annalen 179. und 194. Bd.

³ Liebig's Annalen 202. Bd., pag. 192.

gebracht und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander wirken lassen.

Weingeistige Lösungen schienen mir weniger geeignet zu sein, weil der Alkohol als oxydirbare Substanz möglicherweise zu Täuschungen führen konnte.

Diese Versuche ergaben die interessante Thatsache, dass Aurin in alkalischer Lösung der Luft den ganzen Sauerstoff in einigen Stunden zu entziehen vermag. Schütteln bewirkt keine raschere Bindung; ich fand es daher angemessen, die Gasbüretten in eine horizontale Lage zu bringen, um eine grössere Berührungsfläche hervorzubringen.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass sich hiebei das bekannte Oxydationsproduct $C_{19}H_{16}O_6$ bildet. Zu meiner Überraschung bleibt die Oxydation bei der Bildung dieser Verbindung nicht stehen, denn alkalische Lösungen derselben nehmen fast noch rascher den Luftsauerstoff auf.

Alkalische Lösungen des Methyllaurins entziehen der Luft ebenfalls den ganzen Sauerstoff, doch scheint die Aufnahme etwas träger zu erfolgen.

Es ist als Product der Oxydation nur eine Substanz namhaft gemacht worden und doch muss es nach Obigem mehrere geben, nämlich die, welche aus oxydirtem Aurin und Methyllaurin entstehen.

Ich glaube mich nicht zu täuschen, dass die verhältnissmässig grosse Menge von harzigen Producten, welche bei der Krystallisation der Aurine am Schlusse auftreten, solche Oxydationsproducte sind.

Ihr Vorkommen war mir immer unbegreiflich, nachdem ich den harzigen Theil des Corallins ohnehin durch Natriumdisulfit abschied.

Ich habe in meiner ersten Abhandlung über die Bestandtheile des Corallins etc.)¹ angegeben, dass durch die Behandlung des Corallins mit Natriumdisulfit die Trennung in einen harzigen Theil (Corallin-Phtalin) und in ein Gemenge von krystallisirbaren Stoffen gelingt. Durch weitere Trennung des zweiten Antheils

¹ Sitzber. der k. Akad. der Wissensch. LXXVII. Bd. II. Abth. 1878. Liebig's Annalen 194. Bd., p. 230.

mittelst fractionirter Krystallisation konnte ich in Wirklichkeit bloß 60% krystallinischer Stoffe gewinnen, der Rest bestand aus einem grünen metallglänzenden, aber harzartigen Körper, dessen Eigenschaften in vieler Beziehung an Aurin erinnern.

Ich gedenke diese Rückstände etwas eingehender zu untersuchen.

Ich habe mich im Laufe dieses Jahres auch mit der Untersuchung derjenigen Körper beschäftigt, welche durch Einwirkung des Broms auf die krystallisirbaren Corallinbestandtheile entstehen. Ich stieß bei diesen Arbeiten auf unerwartete Schwierigkeiten; insofern als der hiebei stattfindende Vorgang ein sehr complicirter ist.

Mit vieler Mühe gelang es mir, die Existenz einiger Verbindungen zu constatiren. Die ganze Arbeit trat schliesslich in eine neue Phase durch die gemachte Entdeckung, dass die Bromderivate mit Alkalien prächtig krystallisirte Verbindungen liefern.

Bevor diese Salze nicht untersucht sind, möchte ich mit dieser Arbeit nicht vor die Öffentlichkeit treten.

Schliesslich kann ich nicht unterlassen, Herrn Josef Reiss für seine eifrige Unterstützung in der Ausführung dieser Arbeiten meinen besten Dank zu sagen.

Laboratorium für chemische Technologie an der
k. k. techn. Hochschule in Brünn.