

Über das Morin. II.

Von **Rudolf Benedikt** und **Carl Hazura**.

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. December 1884.)

Wir haben in unserer ersten Mittheilung¹ über das Morin gezeigt, dass sich die bei der Analyse desselben gefundenen Zahlen ebenso gut auf $C_{13}H_8O_6$ wie auf die zuerst von Löwe² aufgestellte Formel $C_{15}H_{10}O_7$ beziehen lassen. Um eine Entscheidung zu treffen, haben wir einige Substitutionsproducte des Morins dargestellt, welche bei der Analyse Resultate gaben, die weit besser mit der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ in Einklang zu bringen sind, so dass wir dieselbe nunmehr für die weitaus wahrscheinlichere halten.

Bromderivate des Morins.

Hlasiwetz und Pfaundler³ erhielten durch Zusammenreiben von Morin und Brom und Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol einen Körper, den sie als Tribrommorin ansprachen.

Eine Wiederholung dieses Versuches gab uns kein befriedigendes Resultat. Der nach dem Vertreiben des Bromwasserstoffes verbleibende Rückstand löste sich nur zum kleinsten Theile in Alkohol, die Hauptmenge blieb auch bei anhaltendem Kochen ungelöst.

Besseren Erfolg hatte die Bromirung in alkoholischer Lösung. 50 Grm. Morin wurden in 500 CC. Alkohol gelöst und unter zeitweisem Kühlen tropfenweise mit 90 Grm. Brom versetzt. Die

¹ Monatshefte für Chemie V. 165.

² Zeitschrift für analyt. Chemie 14. 112.

³ Sitzungsberichte der kais. Akademie 50. II. 13.

Flüssigkeit wurde in Wasser eingegossen, wobei sich das Bromproduct als wenig gefärbter voluminöser Niederschlag abschied. In Lösung blieb nur eine geringe Menge eines durch Äther extrahirbaren Körpers, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht als Tribromphloroglucin erkannt werden konnte. Er gibt die charakteristische Reaction mit concentrirter Salpetersäure ¹ und schmilzt bei 143° C.

Gefunden	Berechnet für $C_6Br_3H_3O_3$
Br . . . 66·14	66·12

Der Niederschlag kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt werden. Man kommt jedoch rascher nach dem folgenden Verfahren zum Ziele, welches wir einschlugen, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die neue Verbindung durch verdünnte Kalilauge nicht verändert wird.

Man löst in verdünnter Kalilauge, filtrirt von einer geringen Menge schleimiger Verunreinigungen ab und fügt verdünnte Schwefelsäure im Überschuss hinzu. Der flockige Niederschlag wird nach 24stündigem Stehen körnig-krystallinisch. Man löst ihn in Alkohol und versetzt nach dem Erkalten mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Nach einiger Zeit beginnt dann die Abscheidung grosser farbloser, compacter Krystalle. Die Mutterlaugen geben bei weiterem successiven Wasserzusatz weitere Krystallisationen. Die Ausbeute betrug 67 Grm. aus 50 Grm. Morin oder 134 Percent vom angewandten Morin.

Versetzt man die heisse alkoholische Lösung mit heissem Wasser, so scheidet sich die Verbindung als Öl ab, welches nach einigen Tagen zum grössten Theil krystallinisch erstarrt.

Durch neuerliches Umkrystallisiren in der erst beschriebenen Weise erhält man den Körper vollständig rein.

Wir halten ihn für einen Monoäthyläther des Tetrabrommorins von der Zusammensetzung $C_{15}H_5Br_4O_7 \cdot C_2H_5 + 4H_2O$.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, beim Erwärmen auf 100° tritt schon Bräunung

¹ Benedikt, Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wiss. 73. II. 657.

ein. Bei 135° findet Schmelzung unter theilweiser Zersetzung und Gasentwicklung statt.

Beim Stehen über Schwefelsäure werden 2 Mol. H₂O abgegeben:

	Gefunden	Berechnet für Abgabe von 2 Mol. H ₂ O aus C ₁₅ H ₅ Br ₄ O ₇ ·C ₃ H ₅ +3H ₂ O
H ₂ O..	4·97 4·76 4·83	5·01

Die getrocknete Substanz gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C ₁₇ H ₁₀ Br ₄ O ₇ +2H ₂ O .
C . . .	30·31	30·04	30·33	29·91
H . . .	1·77	1·79	1·75	2·05
Br . . .	46·61	46·65	—	46·92
O . . .	—	—	—	21·12

Wir gründen unsere Ansicht, dass diese Verbindung ein Äthyläther des Brommorins und nicht etwa Brommorin sei, vornehmlich darauf, dass ihre Lösung in verdünnten Alkalien ungefärbt ist, und dass sie beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, leichter noch mit Zinnchlorür und Salzsäure in Tetrabrommorin übergeführt werden kann.

50 Grm. des Brommorinäthers wurden mit 50 CC. concentrirter Zinnchlorürlösung angerührt, sodann in einem Kolben mit 100 CC. rauchender Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse erstarrt bald durch die Umwandlung des körnigen Brommorinäthers in die sehr voluminösen, ausserordentlich feinen Nadeln des freien Brommorins. Man setzt von Zeit zu Zeit Salzsäure hinzu, um die Mischung dickflüssig zu erhalten, wozu noch 250 CC. Salzsäure verbraucht wurden.

Nach dem Verdünnen mit Wasser wird abfiltrirt, gut gewaschen, getrocknet und in siedendem Alkohol gelöst. Dann versetzt man mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheidet sich das Tetrabrommorin in feinen Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisiren und Trocknen ist es nur schwach gelb gefärbt. Sein Schmelzpunkt wurde bei 258° gefunden.

Aus den nachfolgenden Zahlen wurde für das Tetrabrommorin die Formel C₁₅H₆Br₄O₇+2½H₂O berechnet.

Beim Trocknen bei 110° entweicht das Krystallwasser:

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_6Br_4O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$	
H ₂ O ..	6·09	6·20	6·70	6·72	6·79

Die getrocknete Substanz gab bei der Elementaranalyse

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_6Br_4O_7$
	I.	II.	III.	
C ...	28·95	28·74	—	29·13
H ...	1·13	1·25	—	0·97
Br ..	51·46	51·28	51·59	51·78
O ...	—	—	—	18·12

Das Tetrabrommorin löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe.

Gegen Fasern verhält es sich insoferne anders als Morin, als es Seide und Wolle aus schwach sauren Bädern auch ohne Anwendung von Beizen sehr schön und vollkommen echt gelb färbt.

Erhitzt man den Tetrabrommorinäther mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre andauernd auf 100°, so wird er ebenfalls in Tetrabrommorin übergeführt.

Morinsulfosäure.

10 Grm. bei 100° getrockneten Morins werden mit 11 CC. englischer Schwefelsäure in einer Eprouvette eine Stunde im Wasserbade erhitzt, dann giesst man in Wasser ein und setzt partienweise so lange aufgeschlämmten kohle-sauren Baryt hinzu, bis in einer abfiltrirten Probe Baryt nachgewiesen werden kann. Dann filtrirt man ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem kleinen abgemessenen Theil den in Lösung gegangenen Baryt. Man fällt nun den ganzen Baryt mit der genau berechneten Menge titrirter Schwefelsäure, filtrirt und dampft auf dem Wasserbade ein. Bei genügender Concentration scheidet sich die Morinmonosulfosäure als scheinbar gallertige Masse aus, unter dem Mikroskope erkennt man jedoch, dass sie aus unendlich feinen, langen, zu Knäueln verwickelten Fäden besteht.

Wendet man statt der englischen Schwefelsäure Vitriolöl an, so verläuft der Process nicht so glatt, indem in der Mutterlauge eine zweite, nicht krystallisirbare Säure verbleibt, vielleicht eine Disulfosäure.

Die durch Umkrystallisiren gereinigte Sulfosäure erscheint in der Flüssigkeit hellgelb, nach dem Trocknen im Vacuum und Zerreiben stellt sie ein bräunlich gelbes Pulver dar.

Die so vorbereitete Substanz gab bei der Analyse:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9O_7 \cdot SO_3H + 2H_2O$
C 43·18	43·06
H 3·02	3·35
S 8·13	7·66
O —	45·93

Beim Erwärmen auf 100° entweicht das Krystallwasser:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9O_7 \cdot SO_3H + 2H_2O$
H_2O . . 8·04	8·61

Die bei 100° getrocknete Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9O_7 \cdot SO_3H$
C 46·83	47·12
H 3·05	2·62
S —	8·38
O —	41·88

Die Morinsulfosäure ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. Die wässrige Lösung ist gelb gefärbt, die Farbe ist nach Zusatz von Alkali bedeutend intensiver. Beim Erhitzen hinterbleibt eine schwer verbrennliche Kohle. Seide und Wolle werden von Morinsulfosäure substantiv gefärbt.

Kalialz. $C_{15}H_8KO_7 \cdot SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$. Eine concentrirte Lösung der Sulfosäure wird mit kohlen-saurem Kali so lange versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und zur Krystallisation eingedampft. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus

Wasser erhält man schwefelgelbe Nadeln, welche sich in Wasser mit schwacher grüner Fluorescenz leicht lösen. In Alkohol sind sie schwer löslich.

Beim Trocknen auf 100° entweicht Krystallwasser:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_8KO_7 \cdot SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	2·33	2·20 2·15	1·96

Die getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_8KO_7 \cdot SO_3K$
K	16·61	17·05	17·05
S	6·99	6·87	6·97

Barytsalze. Die Lösung der Morinsulfosäure wird mit überschüssigem kohlen saurem Baryt gekocht und abfiltrirt. Dabei geht nur ein Theil des sehr schwer löslichen Barytsalzes in Lösung, der andere wird dem Rückstand durch Kochen mit viel heissem Wasser entzogen. Kocht man aber mit wenig Wasser aus, so wird das Salz nahezu unlöslich und kann dann auch mit grossen Wassermengen nicht mehr in Lösung gebracht werden. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das umkrystallisirte Salz. Aus den Filtraten fällt das Barytsalz in gelben Flocken aus. Das bei 100° getrocknete Product hat die Formel $C_{15}H_8SO_{10}Ba$.

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_8SO_{10}Ba$
Ba	26·56	26·39 26·83	26·50
S	5·78	— —	6·19

Versetzt man eine Lösung der Morinmonosulfosäure mit Ätzbaryt bis zur schwach alkalischen Reaction, so fällt ein basisches Salz in gelben Flocken aus, welche sich an der Luft bräunen. Der bei der Analyse gefundene Barytgehalt nähert sich dem für die Formel $C_{15}H_6SO_{10}Ba_2$ berechneten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_6SO_{10}Ba_2$
Ba	43·00	42·03

Die Morinsulfosäure gibt Tribromphloroglucin, wenn man ihre heisse wässerige Lösung mit überschüssigem Brom

versetzt. Das Product krystallisirt beim Erkalten aus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Barytsalz der Morinsulfosäure gab beim Nitriren Trinitrochloroglucin.¹ Dasselbe schmolz bei 159–160°, war leicht löslich in Wasser und Alkohol und zeigte unter dem Mikroskope hexagonale Krystallform. Die wässrige Lösung gab mit Barythydrat einen aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag, dessen Barytgehalt bestimmt wurde.

Gefunden	–	Berechnet für $[\text{C}_6(\text{NO}_2)_3\text{O}_3]_2\text{Ba}_3$
Ba. 44·04		44·34

¹ Benedikt, Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wiss. 77. II. 253.