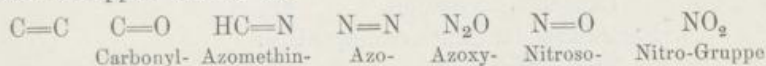


Drogen, welche Farbstoffe, farbstoffliefernde oder gefärbte Bestandteile enthalten.

Unter Farbstoffen¹⁾ versteht man solche Körper, welche nicht nur Eigenfarbe, sondern auch die Eigenschaft des Färbens besitzen. Eigenfarbe und Farbstoffnatur organischer Verbindungen stehen im Zusammenhang mit der Konstitution²⁾, sie werden bedingt durch die Anwesenheit von Doppelbindungen und gewissen Atomgruppierungen. Diejenigen Atomgruppen, welche geeignet sind Farbe hervorzurufen, werden als farbgebende Gruppen oder Chromophore bezeichnet. Solche Gruppen sind z. B.:



Durch Eintritt des Chromophors entsteht zunächst ein mehr oder weniger gefärbter Körper, das Chromogen. Die Chromogene sind noch keine eigentlichen Farbstoffe, sie werden erst zu Farbstoffen durch Eintritt von salzbildenden oder auxochromen Gruppen. Die wichtigsten Vertreter der Auxochrome sind die Amino- und die Hydroxylgruppe.

Die Farbstoffe sind in den Pflanzen nicht selten als Leukoverbindungen enthalten, d. h. als farblose oder wenig gefärbte Reduktionsprodukte, die durch Oxydation, zuweilen schon durch den Luftsauerstoff in die eigentlichen Farbstoffe übergehen (Brasilin usw.). Andere, in Pflanzen enthaltene Substanzen, werden erst durch geeignete Behandlung zu Farbstoffen (Farbflechten). Häufig befinden

¹⁾ Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, Berlin 1901. Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie, Leipzig und Wien 1902. Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, Braunschweig 1900.

²⁾ Vgl. Witt, B. 9 (1876) 522; 21 (1888) 325. Kauffmann, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution, Ahrens'sche Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge 1904, 8. Heft. Henrich, Neuere theoret. Anschauungen auf dem Gebiete der organ. Chemie. Braunschweig 1908, S. 156.

sich die Farbstoffe in den Pflanzen in Form von Glykosiden, aus denen durch Hydrolyse oder durch Fermentwirkung der Farbstoff abgespalten wird (Ruberythrinsäure, Indikan usw.).

Die Pflanzenfarbstoffe besitzen meist schwach sauren Charakter, der einzige basische Pflanzenfarbstoff ist das, gleichzeitig in die Gruppe der Alkaloide gehörende, Berberin.

Nach ihrer Konstitution lassen sich die Pflanzenfarbstoffe folgendermaßen gruppieren¹⁾:

1. Farbstoffe, die sich vom Orcin und seinen Derivaten ableiten:
(Orseille, Lackmus).
2. Farbstoffe der Pyronreihe:
 - a) Xanthon-Derivate (Gentisin usw.):
(in weiterem Sinne auch Maclurin, Catechin).
 - b) Flavon und Flavonol-Derivate:
(Chrysin, Luteolin usw., Fisetin, Quercetin usw.).
 - c) Chromen-Derivate:
(Brasilin, Hämatoxylin).
3. Farbstoffe der Naphthalinreihe:
(Lapachol, Lomatiol).
4. Farbstoffe der Anthracenreihe:
(Krapp-Farbstoffe).
5. Farbstoffe der Isochinolinreihe:
(Berberin).
6. Farbstoffe der Indolgruppe:
(Indigo).

Lackmus.

Verschiedene Arten von Roccella — Ascolichenes-Roccellaceae.

Lecanora — Ascolichenes-Lecanoraceae.

Ochrolechia — Ascolichenes-Pertusariaceae.

— *Lackmus* wird aus den genannten Flechtenarten dargestellt durch ammoniakalische Gährung unter Zusatz von Pottasche und Kalk und nachträglicher Vermengung mit Kreide oder Gips. Bei der Behandlung derselben Flechten mit Ammoniak und Kalk an der Luft, entsteht Orseille. Als Bestandteile des Lackmus sind isoliert worden²⁾: Azolitmin, Erythrolein, Erythrolitmin, Spaniolitmin. Diese

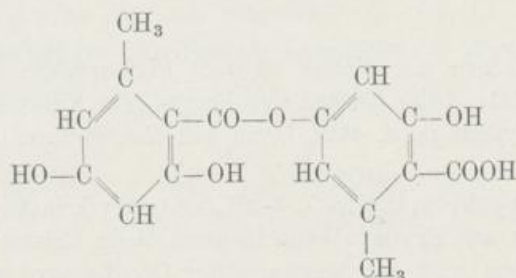
¹⁾ Vgl. Rupe, l. c.

²⁾ Kane, A. 39 (1841) 25. Gélis, Dingl. polyt. Journ. 82 (1841) 50.
Wartha, B. 9 (1876) 217. Brown, Jahresb. d. Chem. 1896, 1636.

noch wenig aufgeklärten Substanzen entstehen aus Orcin¹⁾, und β -Orcin, die sich aus Verbindungen, welche in den zur Lackmusbereitung verwendeten Flechten enthalten sind, abspalten. Derartige Verbindungen sind: Erythrin, Lecanorsäure, Atranorin.

— Lecanorsäure²⁾, $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$ (Diorsellinsäure, Orsellsäure, Lecanorin), bildet geruch- und geschmacklose, weiße, seidenglänzende Nadeln, welche bei 165—167° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol, weniger löslich in Äther und schwer löslich in Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert sauer, und wird durch Chlorkalklösung blutrot, durch Eisenchlorid purpurrot gefärbt.

Die Konstitution der Lecanorsäure entspricht möglicherweise der Formel:



Lecanorsäure

Beim Kochen mit Wasser wird sie in zwei Moleküle Orsellinsäure, beim Kochen mit Barytwasser in Orcin, Kohlensäure und Orsellinsäure zerlegt.

— Erythrin³⁾, $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$ (Erythrinsäure), kristallisiert aus Äther in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 146—148° schmelzen.

¹⁾ Durch Einwirkung von Ammoniak auf Orcin entstehen Orcein (ein Bestandteil der Orseille), ein gelber kristallisierter und ein amorpher lackmusähnlicher Farbstoff (Zulkowsky und Peters, Monatsh. f. Chem. 11 (1890) 227. Lackmusartige Farbstoffe sind auch dargestellt worden durch Oxydation von β -Amino-Orcin (Henrich, B. 30 (1897) 1109; Henrich, Meyer, Dorschky, B. 37 (1904) 1425). Als Lacmoïd wird ein Indikator bezeichnet, welcher durch Zusammenschmelzen von Resorcin und Natriumnitrit entsteht (Traub und Hock, B. 17 (1884) 2615).

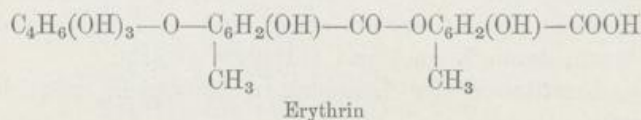
²⁾ Schunck, A. 41 (1842) 158; 54 (1845) 264. Stenhouse, A. 68 (1848) 57; 125 (1863) 353. Strecker, A. 68 (1848) 113. Hesse, A. 139 (1866) 24; Journ. f. prakt. Chem. [2] 57 (1898) 255. Laurent und Gerhardt, Ann. chim. phys. [3] 24. Zopf, Die Flechtenstoffe, Jena, 1907, 134.

³⁾ Heeren, Schweig. Journ. 59 (1830) 346. Schunck, A. 61 (1847) 65. Stenhouse, A. 68 (1848) 73. De Luyne, A. 132 (1864) 355. Lamparter

In heißem Wasser ist es sehr wenig löslich, es löst sich schwer in heißem Äther, besser in heißem Aceton und in heißem Alkohol.

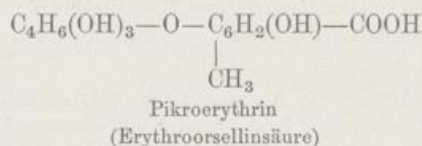
Die alkoholische Lösung rötet Lackmuspapier schwach und wird durch wenig Eisenchlorid rot gefärbt, mit Chlorkalklösung entsteht eine blutrote Färbung.

Erythrin wird aufgefaßt als Erythroleanorsäure von der Formel¹⁾:



Beim Kochen mit Wasser entsteht Pikroerythrin und Orsellinsäure (s. S. 461), beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser wird es zerlegt in Erythrit (s. S. 462), Orcin und Kohlensäure.

Pikroerythrin, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Amarythrin, Erythrinbitter), entsteht leicht aus Erythrin beim mehrstündigen Erhitzen mit Amylalkohol, daneben wird der Amylester der Orsellinsäure gebildet. Es kristallisiert in weißen, seidenglänzenden Prismen, welche wasserfrei bei 158° schmelzen. Es löst sich leicht in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Dem Pikroerythrin wird die Formel²⁾:

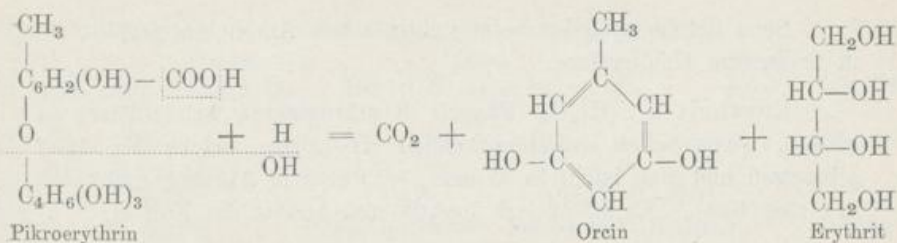


zugeschrieben.

Beim Kochen mit Barytwasser wird Pikroerythrin zerlegt in Kohlensäure, Orcin und Erythrit:

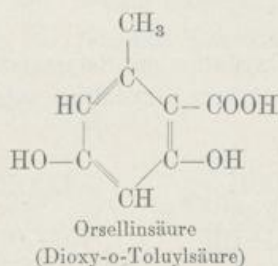
A. 134 (1865) 243. Hesse, A. 139 (1866) 30; Journ. f. prakt. Chem. [2] 57, 257, 261; 73 (1905) 134. Juillard, Bull. soc. chim. [3] 31 (1904) 610. Ronceray, Bull. soc. chim. [3] 31 (1904) 1097.

^{1 u. 2)} Hesse, B. 37 (1904) 4693.



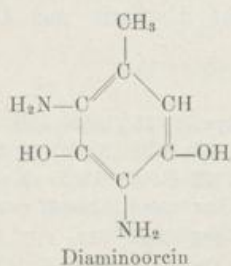
Orsellinsäure¹⁾, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, bildet lange, bitter schmeckende, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Nadeln, welche bei 176° schmelzen. Mit Eisenchlorid entsteht eine purpurrote, mit Chlorkalklösung eine vorübergehende blaurote Färbung. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft purpurrot.

Die Struktur der Orsellinsäure entspricht der Formel²⁾:



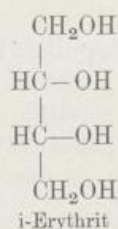
¹⁾ Stenhouse, A. 68 (1848) 61. Lamparter, A. 134 (1865) 246. Hesse, A. 117 (1861) 311; 139 (1866) 35; Journ. f. prakt. Chem. [2] 57 (1898) 268. Henrich und Dorschky, B. 37 (1904) 1416.

²⁾ Die Konstitution der Orsellinsäure wurde u. a. durch folgende Reaktionen bewiesen (Henrich, B. 37 (1904) 1406). Durch Einwirkung von 2 Molekülen Diazoniumchlorid auf Orsellinsäureäthylester wurde Orsellinsäureesterdisazobenzol gebildet. Dieses liefert bei der Reduktion Diaminoorsellinsäureester, aus dem durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° die Karboxäthylgruppe abgespalten werden kann. Dabei entsteht ein Diamin, welches mit dem aus Dinitrosoorcine erhaltenen identisch ist:

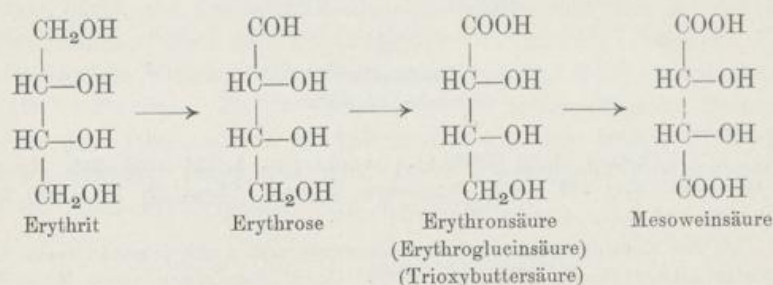


Beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Alkoholen zerfällt sie in Orcin und Kohlensäure.

Erythrit¹⁾, $C_4H_{10}O_4$ (Physcit, Erythroglucin), kristallisiert in großen, wasserhellen süßschmeckenden Kristallen, welche bei 120° schmelzen und sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und nicht in Äther lösen. Er ist optisch inaktiv und besitzt die Formel:



Durch gemäßigte Oxydation mit Salpetersäure geht Erythrit über in Erythrose, durch stärkere Oxydation entsteht Erythrönsäure und Mesoweinsäure:

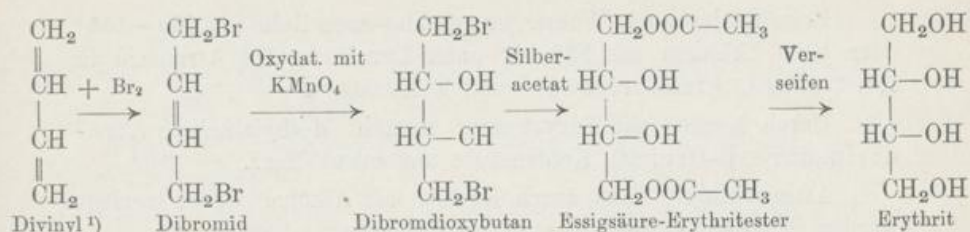


Beim Kochen mit Ameisensäure wird Divinyl (Erythren, Pyrrolylen, Butadiën) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ gebildet.

Synthetisch²⁾ entsteht Erythrit aus Divinyl nach folgenden Reaktionen:

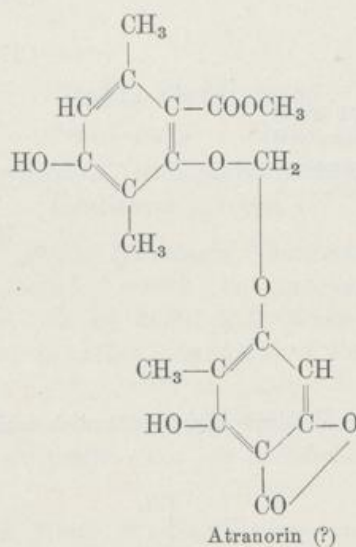
¹⁾ Lamy, Ann. chim. phys. [3] **35** (1852) 138. Przybytek, B. **14** (1881) 1202. Liebermann, B. **17** (1884) 873. Ruff, B. **32** (1899) 3677. Bertrand, Compt. rend. **130** (1900) 1472; **132** (1901) 1565. Maquenne, Compt. rend. **130** (1900) 1402. Maquenne und Bertrand, Compt. rend. **132** (1901) 1419.

²⁾ Griner, Compt. rend. **116** (1893) 724; **117** (1893) 553. Thiele, A. **308** (1899) 333. Lespieau, Chem. Centralbl. **1907**, I, 943.



Atranorin²⁾, C₁₉H₁₈O₈ (Atranorsäure), bildet weiße glasglänzende Prismen, welche bei 195—197° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol und in Petroläther, schwer löslich in kaltem Äther, Benzol und Eisessig, leicht löslich in kochendem Chloroform und Xylol. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, die beim Stehen allmählich dunkler wird. Durch Kohlensäure wird es aus der alkalischen Lösung ausgefällt.

Für das Atranorin ist folgende Konstitution in Vorschlag gebracht worden:



¹⁾ Divinyl kann dargestellt werden durch Zersetzung von Amylalkoholdämpfen durch Hitze (Caventou, A. 127 (1863) 93; Thiele, l. c. 337).

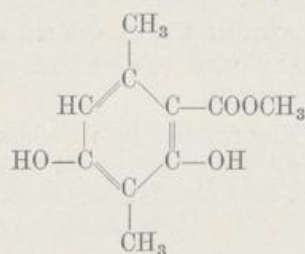
²⁾ Paternò und Ogialoro, Gazz. chim. ital. 7 (1877) 289. Paternò, Gazz. chim. ital. 10 (1880) 157; 12 (1882) 257. Hesse, A. 119 (1861) 365; 234 (1895) 191; Journ. f. prakt. Chem. [2] 57 (1898) 232, 409; 58 (1898) 465. Zopf, Die Flechtenstoffe, Jena 1907, 224.

Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—155° oder beim Erhitzen mit Eisessig unter Druck zerfällt Atranorin in Atrarsäure, Atranorinsäure und Kohlensäure.

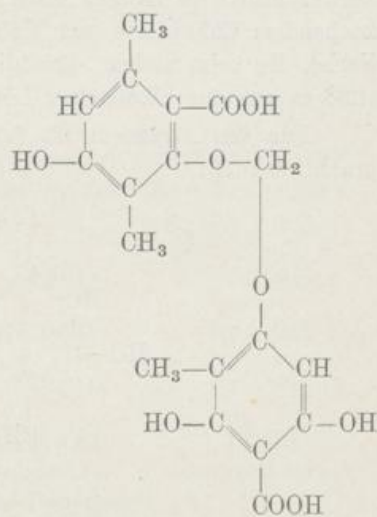
Durch Kochen mit Barytwasser entsteht Methylalkohol, Atranorinsäure, β -Orcin¹⁾, Kohlensäure und etwas Harz.

Atranorinsäure kann durch Kochen mit Alkohol weiter zerlegt werden in Kohlensäure, Physciol und β -Orcin.

Beim Kochen mit Alkohol wird aus Atranorin Hämatomm-säureester gebildet. Für die Konstitution dieser Spaltungsprodukte sind folgende Formeln aufgestellt worden:

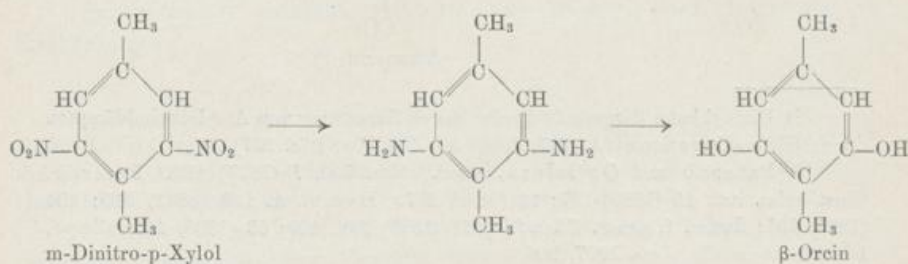


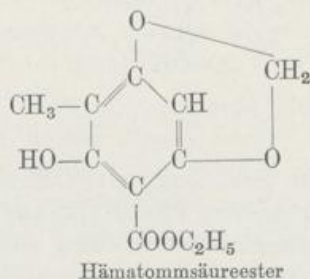
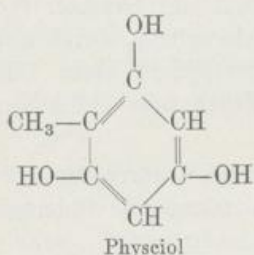
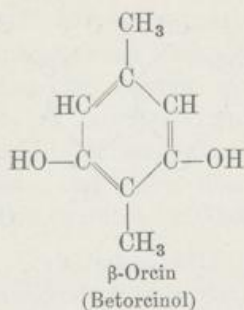
Atrarsäure
(Physcianin, Ceratophyllin)
(β -Orcinolkarbonsäureester)
(β -Orcinkarbonsäureester)
(Schmpkt. 143°)



Atranorinsäure

¹⁾ β -Orcin ist aus m-Dinitro-p-Xylol synthetisch erhältlich (Kostanecki, B. 19 (1886) 2321):





Radix Gentianae.

Gentiana lutea L. — Gentianaceae — Gentianoideae — Gentianeae

Bestandteile: Gentsin, Gentiopikrin, Gentiin, Gentiamarin,
Gentianose¹⁾, fettes Öl.

— Gentsin²⁾, C₁₄H₁₀O₅ (Gentianin, Gentianasäure), bildet lange, blaßgelbe, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln, die bei 267° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und in Äther. In Alkalien löst es sich mit goldgelber Farbe.

Gentsin ist der Monomethyläther eines Trioxyxanthons (s. S. 274), seine Konstitution entspricht einer der nachstehenden Formeln:

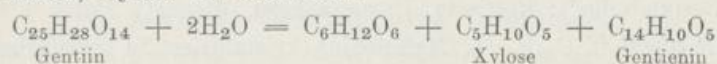
¹⁾ In der frischen Wurzel ist neben Gentianose auch Rohrzucker enthalten. (Bourquelot und Hérissé, Compt. rend. 131 (1900) 750.) Über das Gentianabitter siehe Kromeyer, Arch. d. Pharm. [2] 109 (1862) 27.

²⁾ Henry und Caventou, Journ. de Pharm. 7 (1821) 173. Tromsdorff, A. 21 (1837) 134. Leconte, A. 25 (1838) 200. Baumert, A. 62 (1847) 106. Hlasiwetz und Habermann, A. 175 (1875) 63; 180 (1876) 343. Kostanecki, Monatsh. f. Chem. 12 (1891) 205. Kostanecki und Schmidt, Monatsh. f. Chem. 12 (1891) 318. Tambor, Dissert., Bern 1894.

*Gentiopikrin*¹⁾ kristallisiert in orthorhombischen Prismen. Es ist linksdrehend, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und reduziert Fehlingsche Lösung und Ferrisalze. Konzentrierte Schwefelsäure färbt ein Gemisch von Gentiopikrin und Ammoniummolybdat blau. Verdünnte Mineralsäuren spalten das Gentiopikrin sehr langsam in Glukose und einen, dem Saliretin analogen, braunen Körper. Durch Emulsin wird es in Glukose und Gentiogenin zerlegt.

Gentiogenin²⁾, $C_{10}H_{10}O_4$ (?), stellt mikroskopische nicht bitter schmeckende Nadeln dar, die sich in kaltem Wasser schwer, in Äther gar nicht und in Essigäther nur wenig lösen. Wird eine Spur Gentiogenin in wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach wenigen Augenblicken einige Tropfen Wasser zugesetzt, so entsteht eine intensiv blaue Färbung, die auf weiteren Wasserzusatz wieder verschwindet.

*Gentiin*³⁾, $C_{25}H_{28}O_{14}$, schmilzt bei 274°. Durch 15 stündiges Erhitzen mit 4% iger Schwefelsäure im Rohr auf 100° wird es zerlegt in Glukose, Xylose und Gentienin:



Gentienin, $C_{14}H_{10}O_5$, bildet schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 225°.

*Gentiamarin*⁴⁾ bildet ein amorphes Pulver von sehr unangenehm bitterem Geschmack, welches sich in Wasser und absolutem Alkohol in allen Verhältnissen löst. Durch Emulsin oder 4% ige Schwefelsäure wird es zerlegt in Glukose und einen amorphen, kastanienbraunen, unlöslichen Körper.

*Gentianose*⁵⁾, $C_{18}H_{32}O_{16}$, bildet weiße, in Wasser leicht lösliche Blättchen, welche bei 207—209° schmelzen. Die Lösung ist rechtsdrehend, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und vergärt mit Hefe. Durch Emulsin und durch Diastase wird sie nicht verändert. Gentianose

¹⁾ Tanret, Jahresb. d. Pharm. **40** (1905) 386.

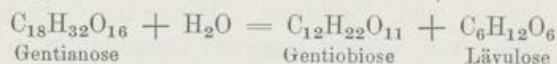
²⁾ Hérissé, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] **22** (1905) 249.

³⁾ Tanret, Compt. rend. **141** (1905) 263; Jahresb. d. Pharm. **41** (1906) 325; Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] **22** (1905) 454.

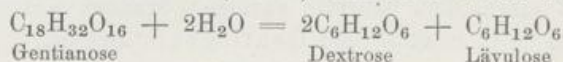
⁴⁾ Tanret, Jahresb. d. Pharm. **40** (1905) 388.

⁵⁾ A. Meyer, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **6** 135; Jahresb. d. Chem. **1882** 1129. Bourquelot und Nardin, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] **7** (1898) 289, 369. Bourquelot und Hérissé, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] **13** (1901) 305; **16** (1902) 513.

wird als Hexatriose betrachtet, durch verdünnte Schwefelsäure (2:1000) wird sie zerlegt in Lävulose und Gentiobiose,



durch stärkere Schwefelsäure (3:100) entsteht Dextrose und Lävulose:



Gentiobiose¹⁾, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, kristallisiert aus Methylalkohol mit zwei Molekülen Methylalkohol, aus Äthylalkohol kristallisiert sie wasserfrei in langen weißen, bitter schmeckenden Prismen vom Schmelzpunkt 190—195°. Gentiobiose ist schwach rechtsdrehend, reduziert Fehlingsche Lösung und wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in zwei Moleküle Dextrose zerlegt.

Kamala.

Mallotus philippinensis Müll. Arg. Euphorbiaceae — Acalypheae.

Bestandteile²⁾: Rottlerin, Homorottlerin, Wachs³⁾, Harze⁴⁾.

— *Rottlerin*⁵⁾, $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_9$ (Mallotoxin), kristallisiert in lachsfarbenen Tafeln, welche bei 199—200°⁶⁾ schmelzen und sich leicht in Äther, Chloroform, Alkohol, Benzol, Essigäther, schwerer in Eisessig lösen. Mit Natrium, Baryum und Silber bildet es Salze. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht o- und p-Nitrozimmtsäure und p-Nitrobenzoësäure. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd liefert Rottlerin Benzoësäure und Zimmtsäure; bei der Aufspaltung mit Kalihydrat bzw. Natronhydrat bei Gegenwart von naszierendem Wasserstoff wird Methylphloroglucin, Dimethylphloroglucin und Trimethylphloroglucin gebildet. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß im Rottlerin vielleicht der Atomkomplex

¹⁾ Bourquelot und Hérissé, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 16 (1902) 417.

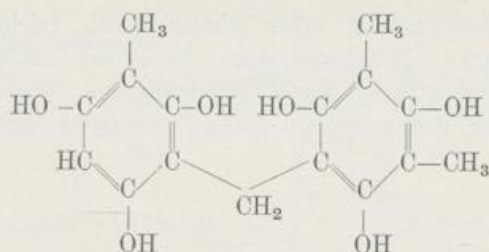
²⁾ Anderson, Jahresb. d. Chem. 1855, 669. Leube, Jahresb. d. Chem. 1860, 562. Oettingen, Dissert., Petersburg 1862. Jawein, B. 20 (1887) 182, Perkin, Journ. chem. Soc. 63 (1893) 967; 67 (1895) 230. Bartolotti, Gaz. chimic. ital. 24 (1894) 4. Telle, Dissert., Leipzig 1906. Herrmann, Arch. d. Pharm. 245 (1907) 572.

³⁾ Das Wachs, $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_2$, ist vielleicht Cerotinsäure-Cetylester.

⁴⁾ Die Harze, von denen das eine bei 110°, das andere bei 150° schmilzt, liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure p-Nitrobenzoësäure.

⁵⁾ Das Isorottlerin von Perkin hat sich als identisch mit Rottlerin erwiesen.

⁶⁾ Nach Telle, l. c., bei 203—204°.



vorhanden ist¹⁾. Außer den Methylphloroglucinen entsteht bei der Alkali-Spaltung des Rottlerins Essigsäure und ein harzartiger Körper, aus dem durch vorsichtige Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd eine farblose, in Nadeln vom Schmelzpunkt 184° kristallisierende Säure, $C_{17}H_{16}O_4$, erhalten werden kann²⁾.

Homorottlerin, $C_{33}H_{36}O_9$, bildet glänzende hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 192–193°. Es ist in Toluol, Chloroform und Eisessig schwerer löslich als Rottlerin.

Lignum Chlorophorae tinctoriae.

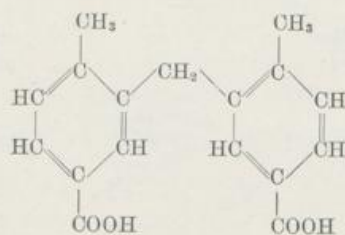
Chlorophora tinctoria (L.), Gaud. (*Maclura tinctoria* D. Don.). —
Moraceae — Moroideae — Broussonetieae.

Bestandteile: Morin, Maclurin.

— *Morin*³⁾, $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$, bildet glänzende, farblose, schwach bitter schmeckende Nadeln, welche wasserfrei bei 290° schmelzen.

¹⁾ Telle, l. c. 31.

²⁾ Herrmann, Arch. d. Pharm. **245** (1907) 584 betrachtet diese Säure als eine dimethylierte Dikarbonsäure und zieht für dieselbe die Konstitution

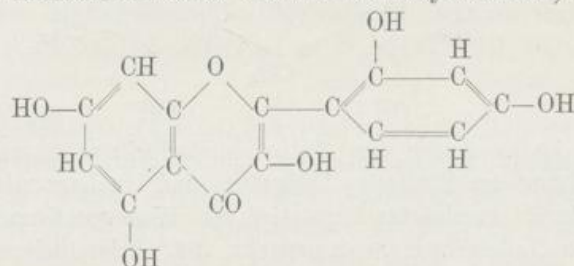


in Betracht.

³⁾ Chevreul, Journ. chim. méd. **6** (1830) 158. Benedikt und Hazura, Monatsh. f. Chem. **5** (1884) 165, 667. Benedikt, B. **8** (1875) 606. Hlasiwetz und Pfaundler, A. **127** (1863) 351; Jahresb. 1864, 556. Loewe, Zeitsch. f. analyt. Ch. **14** (1875) 117. Perkin und Pate, Journ. chem. Soc. **67** (1895) 649. Perkin und Bablich, Journ. chem. Soc. **69** (1896) 792. Herzig, Monatsh. f. Chem. **18** (1898) 700.

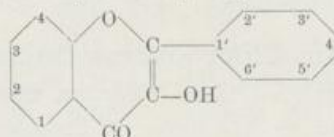
Morin ist auch im Holze von *Artocarpus integrifolia* aufgefunden worden.

Es ist in Wasser und in Äther schwer löslich, leichter in Alkohol und in Essigsäure. In Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe, die Lösung zeigt stark bläulich-grüne Fluorescenz. Morin besitzt die Konstitution eines 1-3-2'-4'-Tetraoxyflavonols¹⁾:

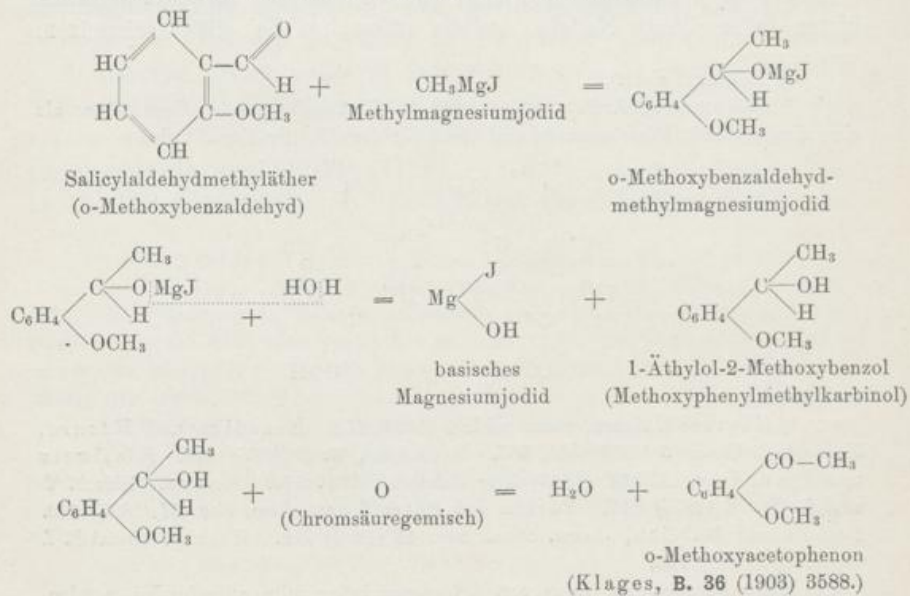


Morin
(1-3-2'-4'-Tetraoxyflavonol)

¹⁾ Flavonol ist das im Pyronkern hydroxylierte Flavon:

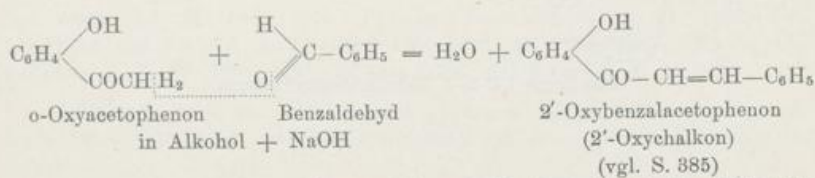
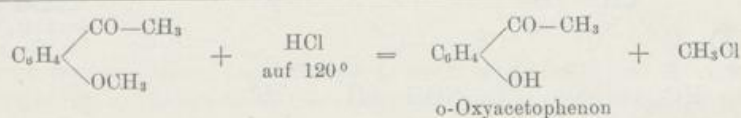
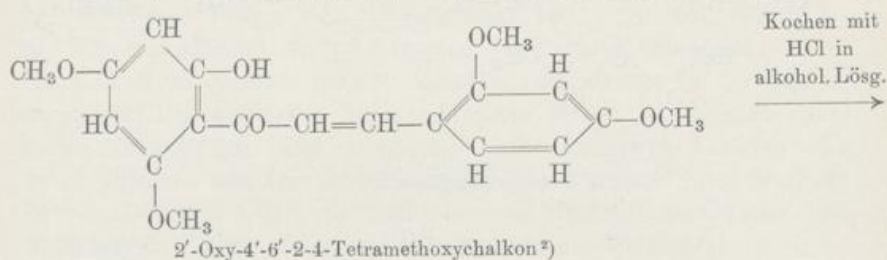


Die Synthese des Flavonols (vgl. S. 385), der Grundsatz substanz verschiedener gelber Pflanzenfarbstoffe, erfolgt nach folgenden Reaktionen:

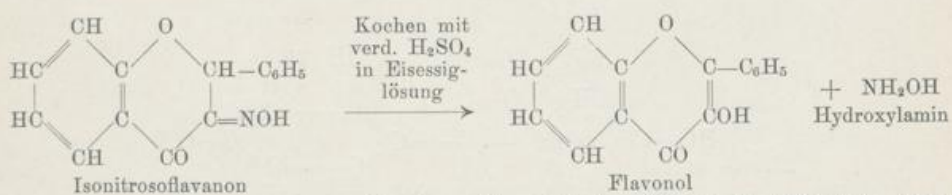
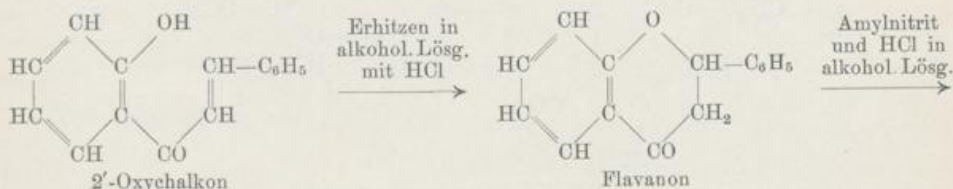


Es liefert bei der Kalischmelze Phloroglucin und β -Resorcylsäure (2-4-Dioxybenzoesäure).

Die Synthese ist auf folgendem Wege durchgeführt worden¹⁾:



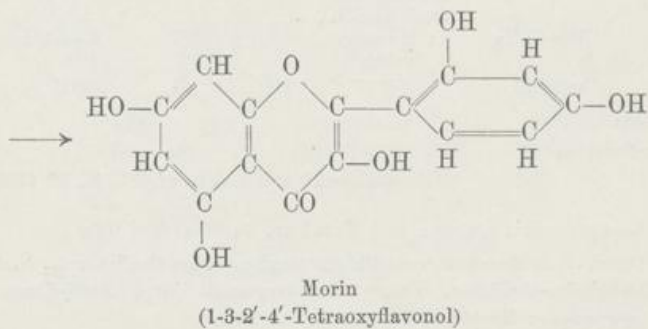
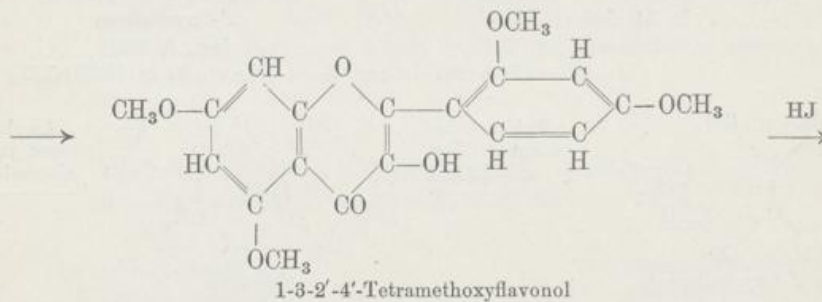
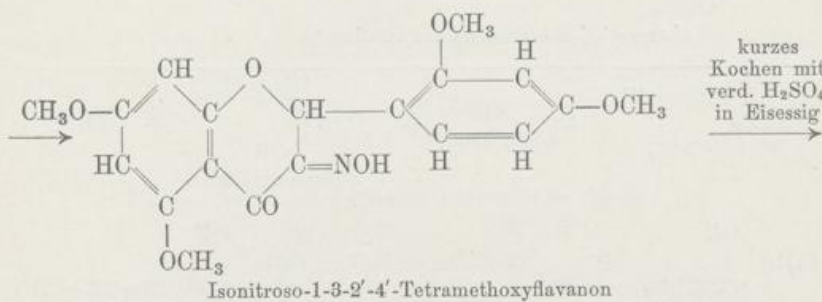
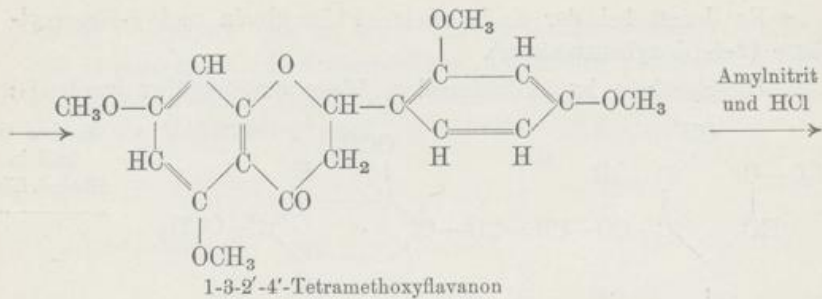
(Feuerstein und Kostanecki, B. 31 (1898) 715.)



(Kostanecki und Szabrawski, B. 37 (1904) 2634, 2819.)

¹⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, B. 39 (1906) 625.

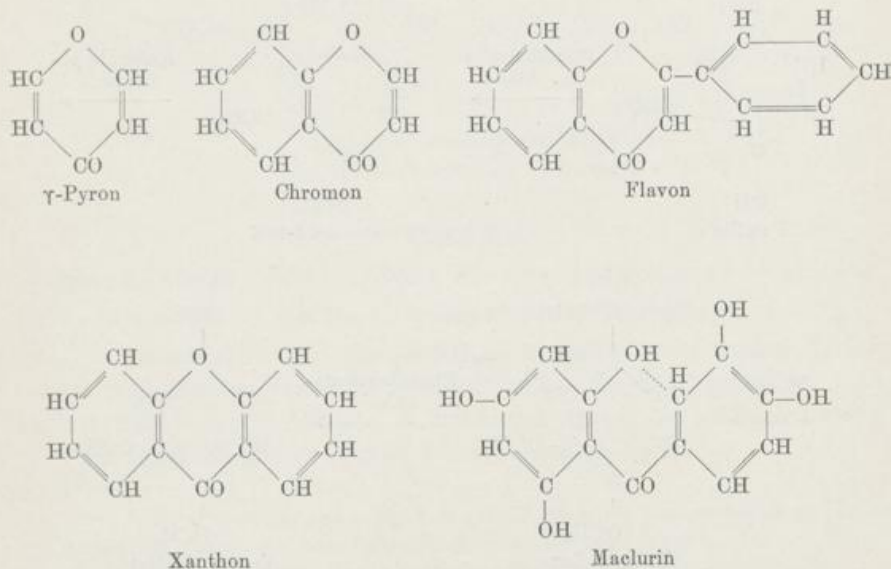
²⁾ Durch Kondensation von Phloracetophenondimethyläther (s. S. 433) und Resorcylaldehyddimethyläther. Dieser wird dargestellt durch Methylieren des aus Resorcin gewonnenen Resorcylaldehydes (s. S. 422).

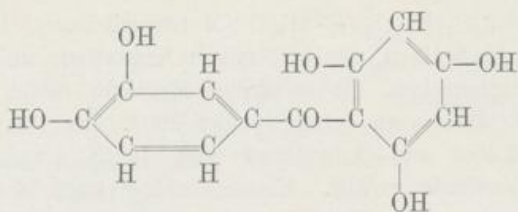


— *Maclurin*¹⁾, $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ (Moringersäure), kristallisiert aus Wasser in blaßgelben, säulenförmigen Kristallen, welche süßlich adstringierend schmecken. Wasserfreies Maclurin bildet ein gelbes kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 200° . Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther und wird durch Alkaloide, Leimlösung und Albuminate gefällt. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung einen grünlich-schwarzen, Bleiacetat einen gelben, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Bei energischer Einwirkung von Alkalien oder durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° wird Maclurin aufgespalten und liefert als Spaltungsprodukte Protocatechusäure und Phloroglucin. Seine Konstitution entspricht der Formel²⁾:

¹⁾ Wagner, Journ. f. prakt. Chem. **51** (1850) 82; **52** (1851) 449. Hlasiwetz und Pfaundler, Journ. f. prakt. Chem. **90** (1863) 445; **94** (1865) 65; **A. 127** (1863) 352. Löwe, Zeitsch. f. analyt. Chem. **14** (1875) 118. Bedford und Perkin, Journ. chem. Soc. **67** (1895) 933. Perkin Journ. chem. Soc. **71** (1897) 186. Ciamician und Silber, **B. 27** (1894) 423, 1628; **28** (1895) 1893. König und Kostanecki, **B. 27** (1894) 1996. Kostanecki und Lampe, **B. 39** (1906) 4014.

²⁾ Dadurch, daß das Maclurin als geöffnetes Xanthon-Derivat aufgefaßt werden kann, ist ein gewisser Zusammenhang mit den γ -Pyron-Derivaten erkennbar:





Maclurin
2-4-6-3'-4'-Pentaoxybenzophenon

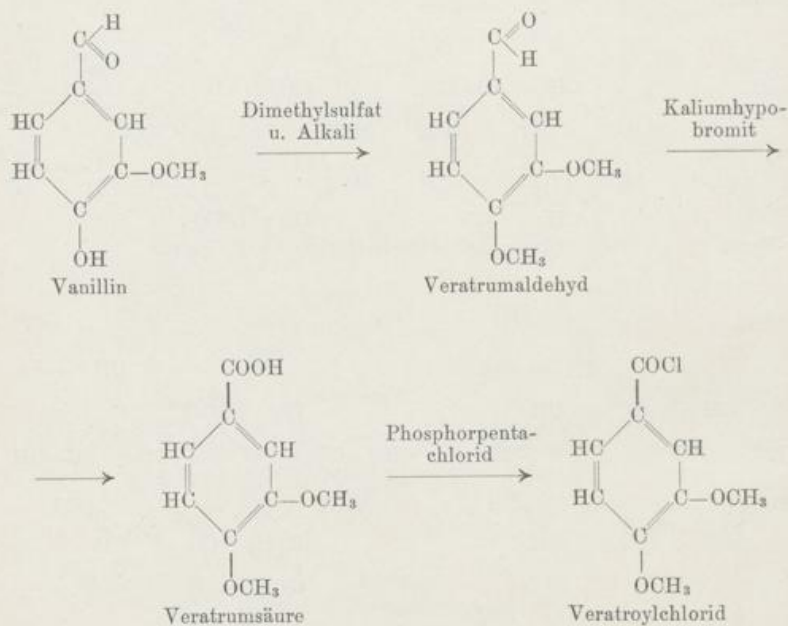
Durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Kalihydrat wird Maclurin in Maclurinpentamethyläther, weiße Blätter vom Schmelzpunkt 157°, übergeführt¹⁾.

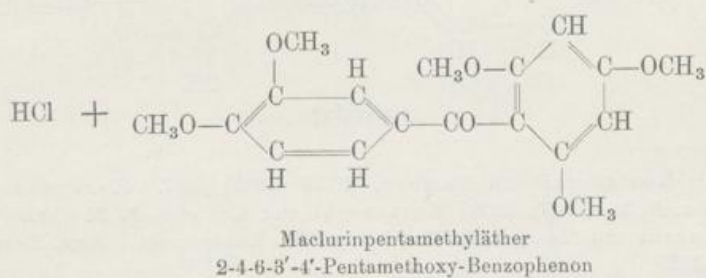
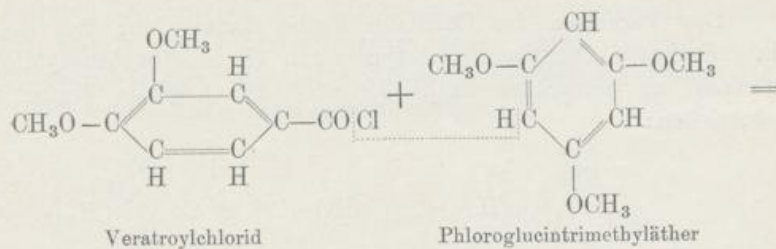
Synthetisch²⁾ kann dieser Äther dargestellt werden durch Einwirkung von Veratroylchlorid³⁾ auf Phloroglucintrimethyläther (s. S. 426) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:

¹⁾ Kostanecki und Lampe, B. 39 (1906) 4015.

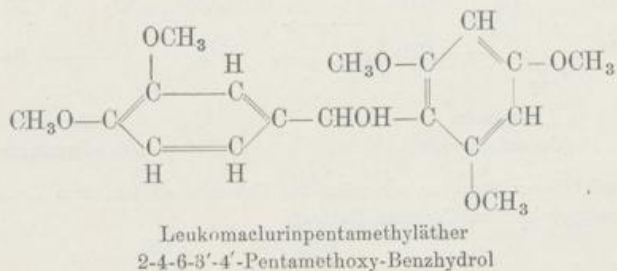
²⁾ Kostanecki und Tambor, B. 39 (1906) 4022.

³⁾ Veratroylchlorid kann folgendermaßen dargestellt werden:





Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub geht der Maclurinpentamethyläther über in die Leuko-Verbindung (vgl. S. 476).



Catechu.

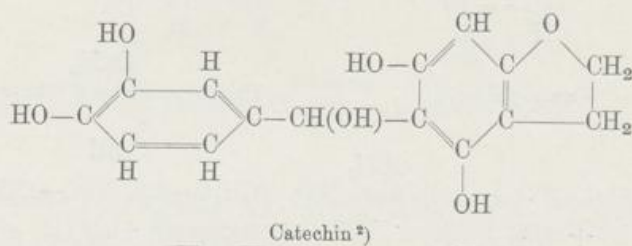
Acacia Catechu Willd., *A. Suma Kurz.* — Leguminosae — Acacieae.

Bestandteile: Catechin, Catechugersäure, Quercetin (s. S. 483).

— *Catechin*¹⁾, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in weißen, feinen seidenglänzenden Nadeln, welche lufttrocken bei 217° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün bis schwarzgrün gefärbt.

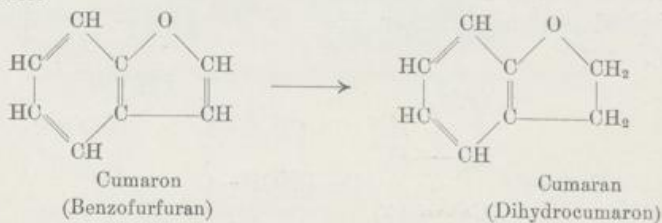
¹⁾ Nees van Esenbeck, *A.* 1 (1832) 243. Lit. Zusammenstellung siehe Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Ob alle Catechine (Gambir, Kino) miteinander identisch sind, bleibt noch festzustellen.

Das Verhalten des Catechins deutet darauf hin, daß es als ein reduziertes Dioxybenzoyldioxycumaran (Leukodioxybenzoyldioxycumaran) zu betrachten ist¹⁾. Es wird ihm folgende Formel zugeschrieben:

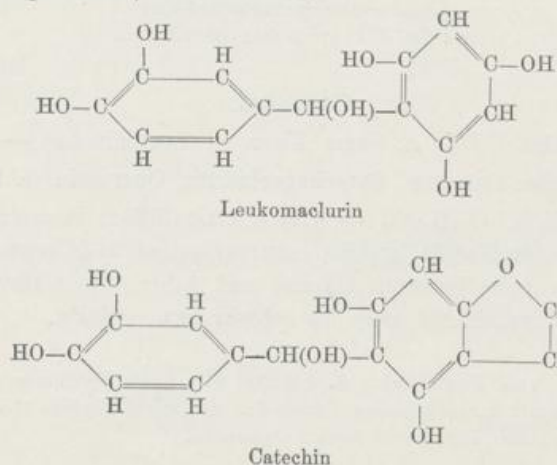


¹⁾ Kostanecki und Tambor, *B.* 35 (1902) 1867. Karnowski und Tambor, *B.* 35 (1902) 2408. Kostanecki und Krembs, *B.* 35 (1902) 2410. Kostanecki und Lampe, *B.* 39 (1906) 4007. Kostanecki, *Chem. Zeitg.* 32 (1908) 302.

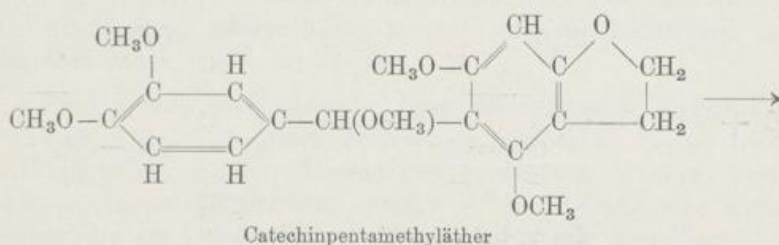
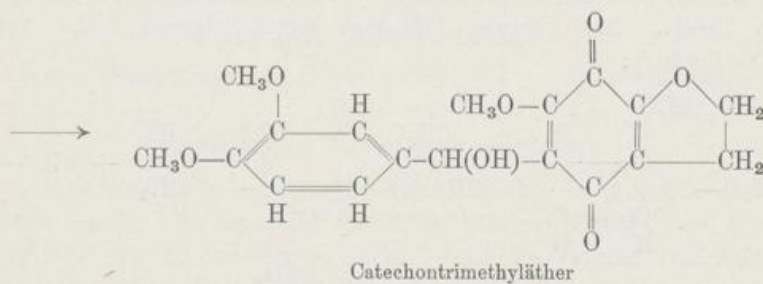
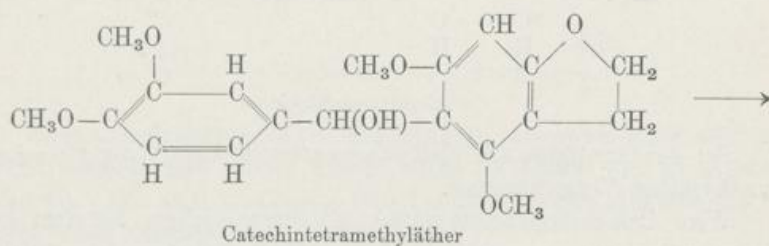
Cumaran entsteht aus Cumaron (s. S. 390) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol:



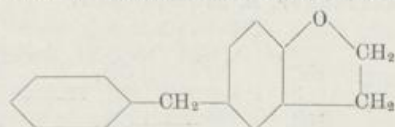
²⁾ Nach dieser Struktur erscheint das Catechin als ein, dem Leukomaclurin (s. S. 475) entsprechendes, Cumaran-Derivat:



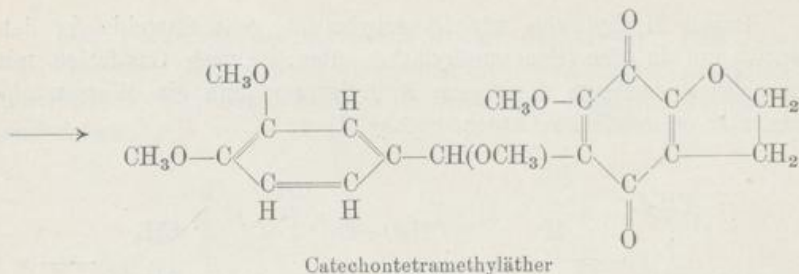
Durch Methylieren mit Dimethylsulfat geht Catechin in den Tetra- und in den Pentamethyläther über. Durch Oxydation mit Chromsäure verlieren diese eine Methylgruppe und ein Wasserstoffatom und es entstehen Catechonmethyläther:



Für das dem Catechin wahrscheinlich zugrunde liegende Gerüst

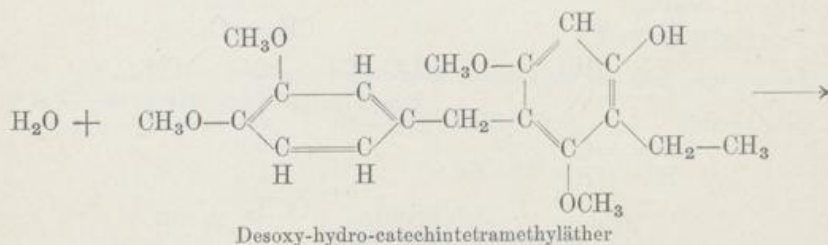
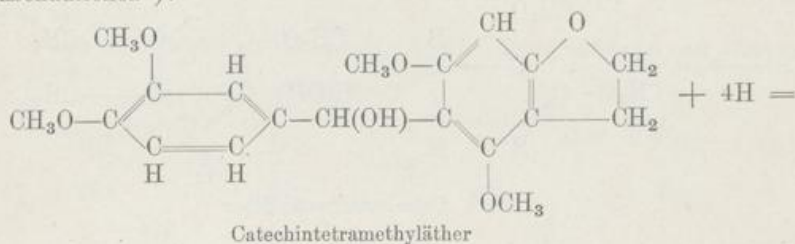


soll der Name Depsan vorgeschlagen werden (mündliche Mitteilung von Prof. v. Kostanecki).



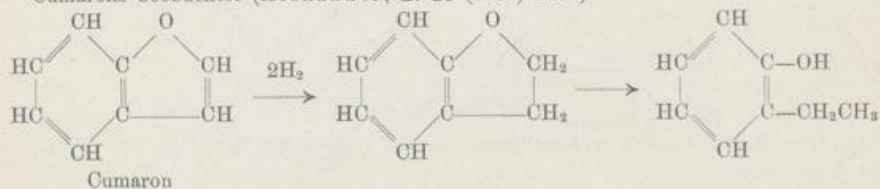
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert der Catechontetramethyläther Veratrumsäure.

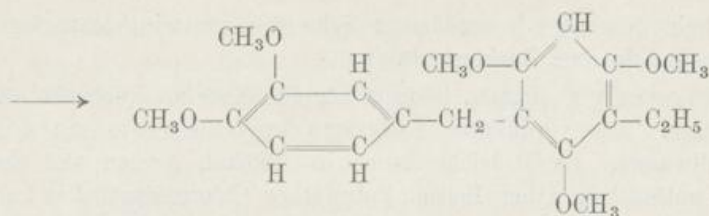
Wird Catechintetramethyläther mit metallischem Natrium und Alkohol reduziert, so entsteht ein, in Alkali lösliches, Öl, welches beim Methylieren mit Dimethylsulfat einen kristallisierbaren Methyläther liefert. Der Vorgang läßt sich durch folgende Bilder veranschaulichen ¹⁾:



¹⁾ Kostanecki und Lampe, **B.** 40 (1907) 720.

Die Aufspaltung des Cumarinringes wurde auch bei der Reduktion des Cumarons beobachtet (Alexander, **B.** 25 (1892) 2409).





2-4-6-3'-4'-Pentamethoxy-3-äthylidiphenylmethan

— *Catechugerbsäure*¹⁾ bildet eine rötliche, amorphe, stark adstringierend schmeckende Masse, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist. Die wäßrige Lösung fällt Leimlösung und gibt mit Eisenchlorid einen dunkelgrünen Niederschlag.

Lignum Rhois cotini²⁾.

Cotinus Coggygia Scop. (*Rhus cotinus L.*) — Anacardiaceae — Rhoideae.

Bestandteile: Fustintannid, Gerbsäure.

— *Fustintannid*³⁾, kristallisiert aus Essigäther in langen, gelblich-weißen Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Über 200° erhitzt, zersetzt es sich. Wird die Lösung von Fustintannid in heißem Eisessig mit Wasser versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit Fustin als weiße kristallinische Masse aus. Die Mutterlauge nimmt dabei braune Farbe an und gibt die Reaktionen der Sumachgerbsäure.

— Fustin stellt gelblich-weiße, feine silberglänzende Nadeln dar, welche bei 218—219° (unter Zersetzung) schmelzen. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien, wenig löslich in Äther. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung eine grüne Färbung, die auf Zusatz sehr verdünnter Sodalösung über Blauviolett in Rot übergeht. Mit Bleiacetat, Kupferacetat und Zinnchlorür entstehen gelbe, in Essigsäure lösliche Niederschläge.

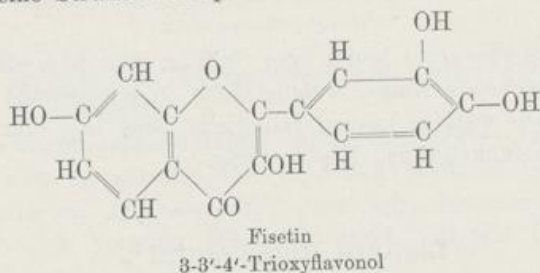
¹⁾ Vgl. Rupe, Chemie d. natürl. Farbstoffe, S. 306. Schmidt, Ausführliches Lehrbuch d. pharm. Chemie, II (1901) 1294.

²⁾ Das Holz wird unter dem Namen Fisetholz, Fustik als Färbematerial benutzt, das sog. „Cotin“ ist ein Extrakt des Fisetholzes.

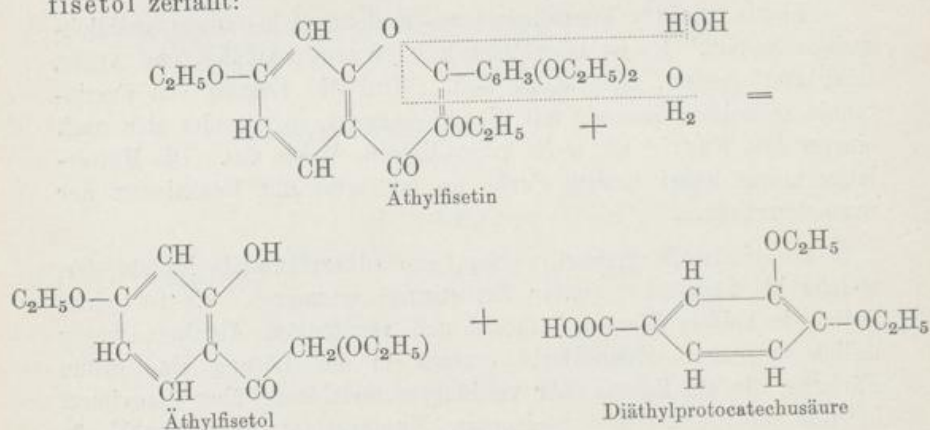
³⁾ Chevreul, Lecons d. chimie appliquées à la teinture II, p. 150. Schmid, B. 19 (1886) 1734.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zerlegt in Fisetin und in eine Zuckerart¹⁾.

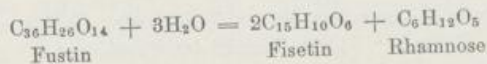
Fisetin²⁾, $C_{15}H_{10}O_6$, bildet blaßgelbe Nadeln, welche bei 360° schmelzen. Aus verdünnter Essigsäure kristallisiert es mit 6 Mol. Kristallwasser. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform und in kaltem Wasser. Seine Struktur entspricht der Formel:



Durch Äthylierung entsteht Tetraäthylfisetin, das beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Diäthylprotocatechusäure und in Äthylfisetol zerfällt:

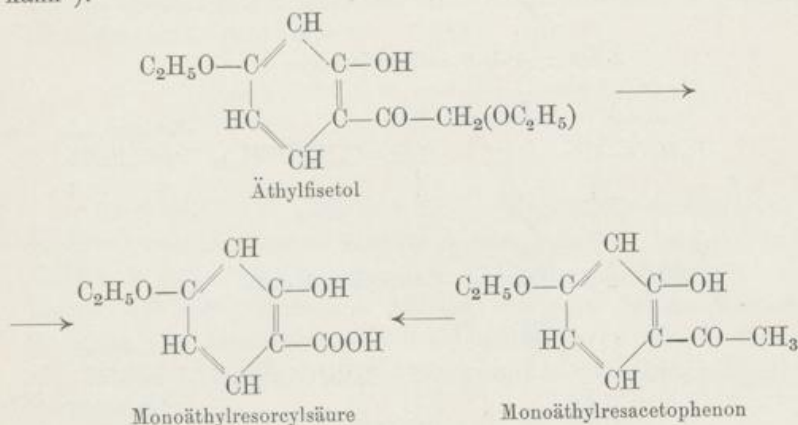


¹⁾ Die Natur des Zuckers ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Perkin (Journ. Chem. Soc. **71** (1897) 1135), welcher Fustin aus *Rhus rhodantha* dargestellt hat, erteilt dem Fustin die Zusammensetzung $C_{36}H_{26}O_{14}$ und formuliert die Spaltung:

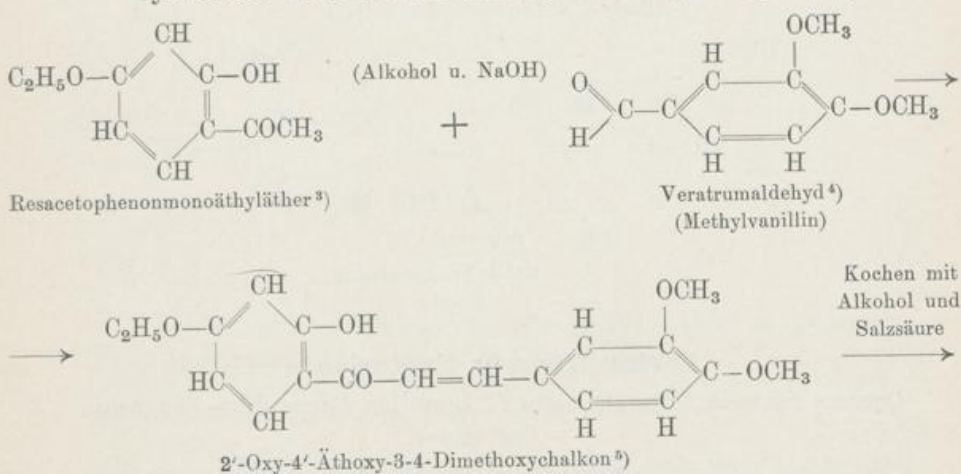


²⁾ Herzig, Monatshefte f. Chemie **12** (1891) 178; **14** (1893) 39; **15** (1894) 688; **17** (1896) 421.

Äthylfisetol geht durch Oxydation über in Monoäthylresorcyssäure, die auch synthetisch, durch Oxydation von Monoäthylresacetophenon oder durch Äthylierung der β -Resorcyssäure, gewonnen werden kann¹⁾:



Synthetisch wurde Fisetin auf folgendem Wege dargestellt²⁾:



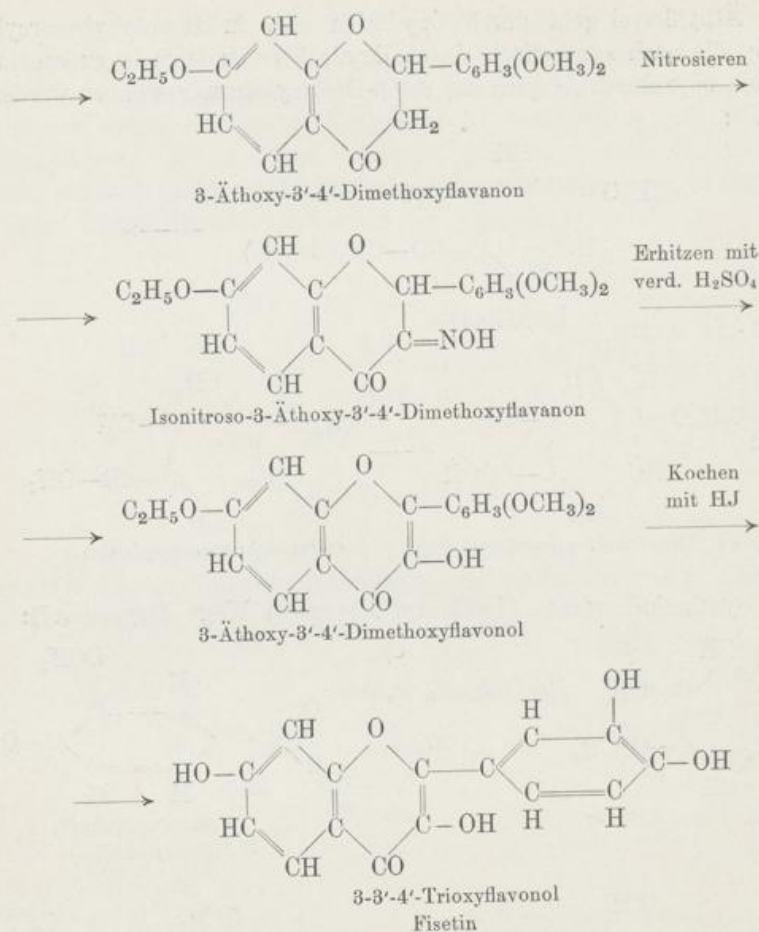
¹⁾ Kostanecki und Tambor, B. 28 (1895) 2302.

²⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, B. 37 (1904) 784. Nitkowski, Dissert. Bern 1907.

³⁾ Kostanecki und Tambor, B. 28 (1895) 2305. Gregor, Monatsh. f. Chemie 15 (1894) 437. Vgl. S. 277.

⁴⁾ Vgl. Anmerkung Seite 474.

⁵⁾ Kostanecki und Różycki, B. 32 (1899) 2257.



Cortex Quercus tinctoriae¹⁾.

Quercus tinctoria *Miqu.* (*Q. nigra* *L.* *Q. citrina* *Bancroft.*) — Fagaceae
— Castaneae.

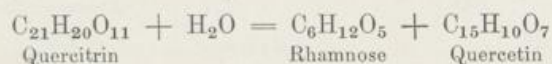
Bestandteile: Quercitrin.

*Quercitrin*²⁾, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11} + 2\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus siedendem Wasser in bitter schmeckenden, hellgelben Nadeln oder gestreckten

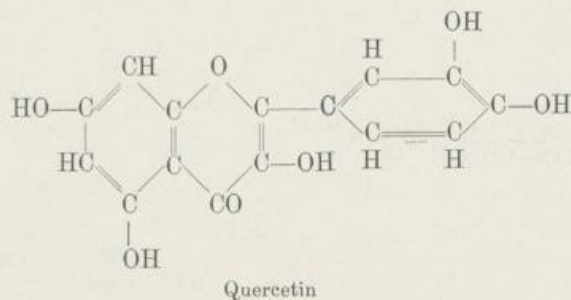
¹⁾ Die Rinde dient unter dem Namen „Quercitron“ als Färbemittel.

²⁾ Rigaud, *A.* 90 (1854) 283. Bolley, *A.* 37 (1841) 101; 115 (1860) 57. Hlasiwetz, *A.* 96 (1855) 123; 112 (1859) 96; 127 (1863) 263. Zwenger und Dronke, *A. Suppl. I* (1862) 257. Liebermann und Hamburger, *B.* 12 (1879)

Blättchen, welche wasserfrei bei 168° schmelzen. Es ist schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und in Alkalien. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft braun. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder mit Wasser auf 110° wird es gespalten in Rhamnose und Quercetin¹⁾:



Quercetin²⁾, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Meletin, Quercetinsäure), kristallisiert aus verdünntem Alkohol in zitronengelben, seidenglänzenden Nadeln, welche, wasserfrei, bei 313—314° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in heißem Alkohol, wenig in heißem Wasser und in Äther. In Alkalien ist es mit goldgelber Farbe löslich. Es besitzt die Konstitution eines 1-3-3'-4'-Tetraoxyflavonols entsprechend dem Formelbild:

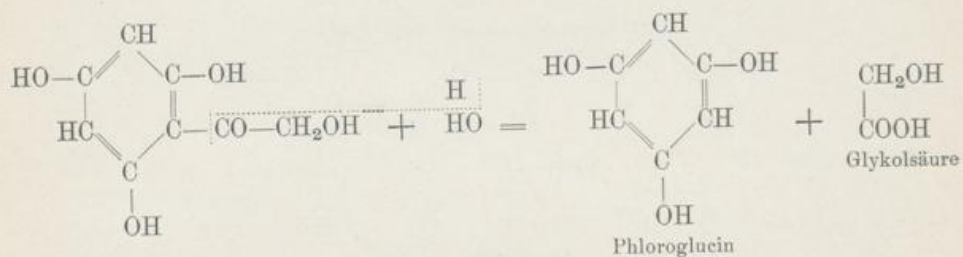
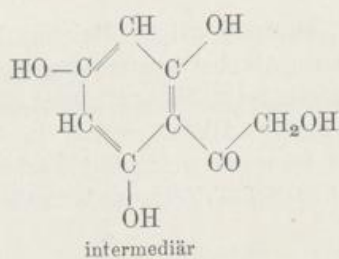
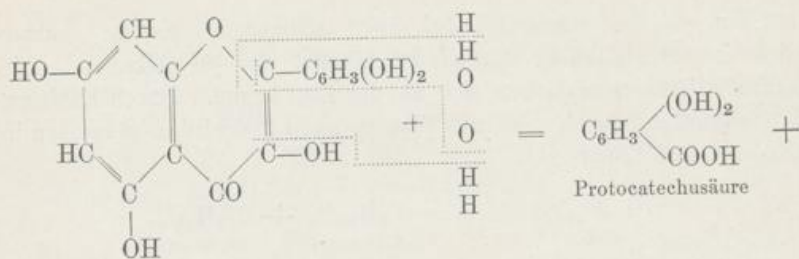


Bei energischer Einwirkung von Alkalien wird es zerlegt in Protocatechusäure, Phloroglucin und Glykolsäure:

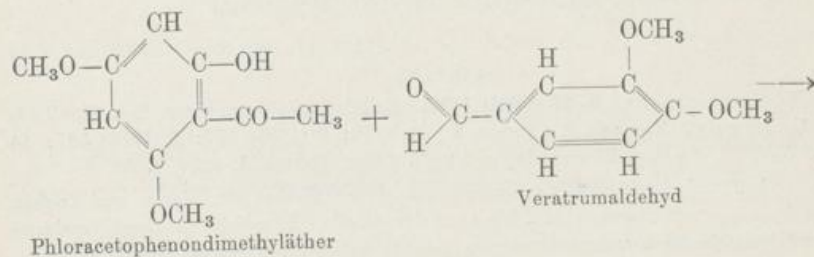
1178. Liebermann, **B.** 17 (1884) 1680. Schunck, Journ. chem. Soc. 53 (1888) 264. Herzig, Monatsh. f. Chemie 5 (1884) 72; 6 (1885) 877; 9 (1888) 537; 14 (1893) 53. Wachs, Dissert. Dorpat 1893, Chem. Centralbl. 1894, I, 50.

¹⁾ Durch Auskochen der Quercitronrinde mit alkalischem Wasser und Kochen des Auszuges mit Säuren wird „Flavin“ dargestellt. Es enthält das durch Spaltung des Glykosides entstandene Quercetin.

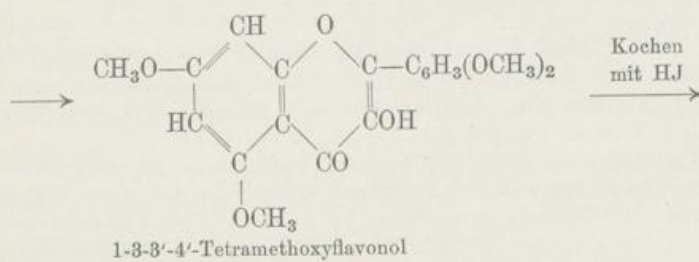
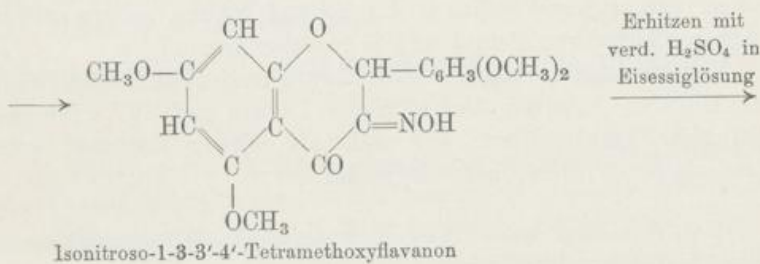
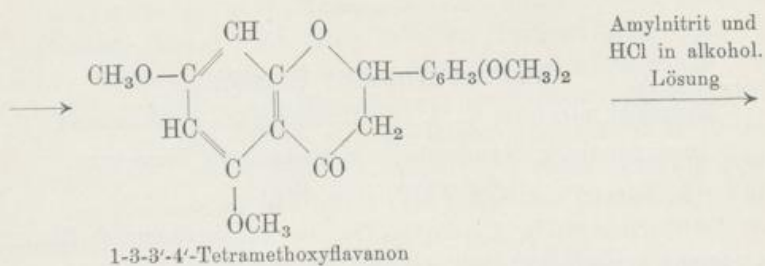
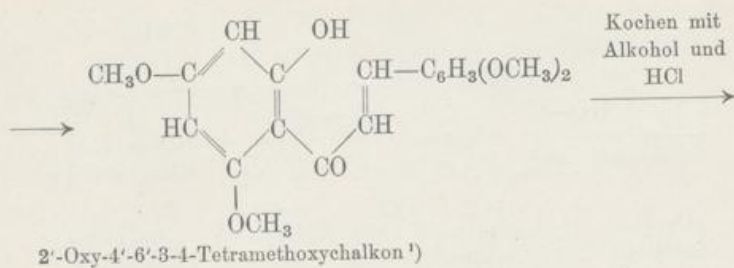
²⁾ Quercetin ist sowohl frei als in Verbindung mit Zuckerarten in zahlreichen Pflanzen aufgefunden worden (vgl. Czapek, Biochemie der Pflanzen, II, 516). Perkin und Pate, Journ. chem. soc. 1895, 647. Kostanecki, **B.** 28 (1895) 2302.



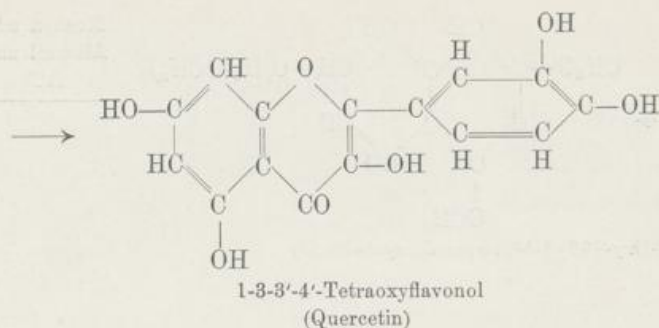
Synthetisch wurde Quercetin auf folgendem Wege dargestellt¹⁾:



¹⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, B. 37 (1904) 1402.



¹⁾ Kostanecki und Tambor, B. 37 (1904) 793 (vgl. S. 436).



Fructus Rhamni Persici.

Rhamnus infectoria L.¹⁾. — Rhamnaceae — Rhamneae.

Bestandteile²⁾: Xanthorhamnin, Rhamnetin, Rhamnazin, Quercitrin (s. S. 482).

— *Xanthorhamnin*³⁾, C₃₄H₄₂O₂₀ (?), (α -Xanthorhamnin, Rhamnin, Rhamnegin) kristallisiert aus Alkohol in goldgelben Nadeln, welche zwei Moleküle Kristallalkohol enthalten, die bei 120—130° entweichen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, nahezu unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Xanthorhamnin reduziert Silberlösung und Fehlingsche Lösung. Beim längeren Erhitzen der wäßrigen Lösung auf 50° geht es in β -Xanthorhamnin über, das sich als schwer löslicher, gelber kristallinischer Niederschlag ausscheidet.

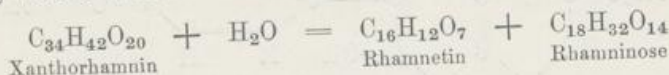
¹⁾ Als Gelbbeeren werden auch die Früchte anderer *Rhamnus*-Arten wie *Rh. tinctoria*, *Rh. saxatilis*, *Rh. amygdalina*, *Rh. oleoides* zu Färbereizwecken verwendet.

²⁾ Kane, Phil. Mag. 23, 3; Journ. f. prakt. Chemie 29 (1843) 481. Gelatly, Chem. Centralbl. 1858, 477.

³⁾ Kane, Journ. f. prakt. Chem. 29 (1843) 481. Gelatly, Chem. Centralblatt 1858, 477. Bolley, A. 115 (1860) 54. Schützenberger, Ann. chim. phys. [4] 15 (1868) 118. Liebermann und Hörmann, A. 196 (1879) 307. Ch. und G. Tanret, Bull. soc. chim. [3] 21 (1899) 1065, 1073.

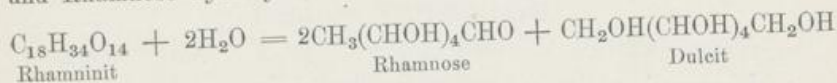
Xanthorhamnin ist in den Früchten verschiedener *Rhamnus*-Arten nachgewiesen worden und soll nach Leprince (Compt. rend. 115 (1892) 474) auch in der Rinde von *Rhamnus Purshiana* enthalten sein. Nach Untersuchungen von Tschirch und Polacco (Arch. d. Pharm. 238 (1900) 459) enthalten die Früchte von *Rhamnus cathartica* kein Xanthorhamnin, dagegen Rhamnocitrin (Schmelzpunkt 221—222°), Rhamnolutin, C₁₅H₁₀O₈ (Schmelzpunkt über 260°), Rhamnochrysin (Schmelzpunkt 225—226°), über deren Konstitution nichts bekannt ist, ferner ein, mit *Frangula-Emodin* (s. S. 443) identisches, Emodin.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Xanthorhamnin zerlegt in Rhamnetin (s. unten) und Rhamninose, eine Diose, welche weiter in Rhamnose und Galaktose zerfällt:



Rhamninose¹⁾, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$, ist eine linksdrehende, zuckerartig schmeckende Masse. Sie kann erhalten werden durch Einwirkung eines in *Rhamnus infectoria* enthaltenen, durch Auslaugen mit Wasser gewinnbaren Fermentes (Rhamninase) auf Xanthorhamnin bei 45 bis 70°. Durch Hydrolyse wird die Rhamninose zerlegt in Rhamnose und Galaktose. Durch Bierhefe vergärt sie nicht, Invertin, Emulsin sind ohne Einwirkung, sie bildet kein unlösliches Osazon oder Phenylhydrazon.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam geht die Rhamninose über in Rhamninit, welcher mit verdünnter Schwefelsäure zu Dulcit und Rhamnose hydrolysiert wird:



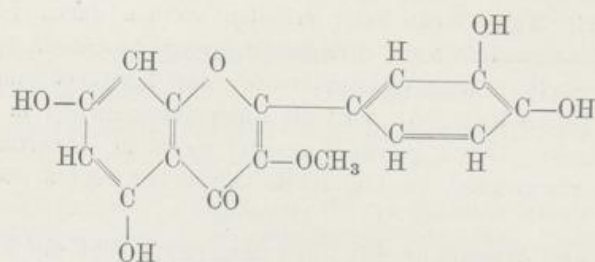
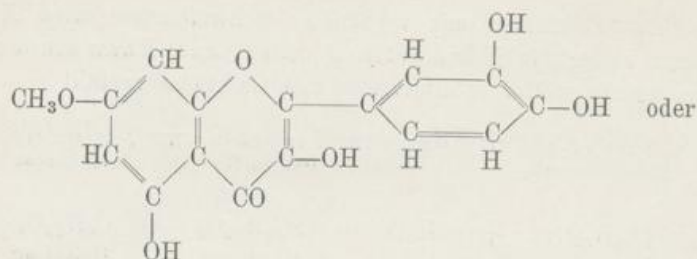
Rhamnetin²⁾, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$, bildet ein zitronengelbes Pulver das aus Phenol kristallisiert werden kann. Es ist sehr schwer löslich in heißem Wasser, etwas leichter löslich in Alkohol und Äther.

Beim Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure und Phloroglucin. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Jodmethyl und Quercetin (s. S. 483) gebildet; bei der Methylierung entsteht Tetramethylquercetin. Rhamnetin ist daher als Monomethyläther des Quercetins aufzufassen; seine Struktur entspricht einer der beiden nachstehenden Formeln:

¹⁾ Ch. und G. Tanret, Compt. rend. 129 (1899) 725. Bull. soc. chim. [3] 21 (1899) 1065, 1073. Chem. Centralbl. 1899, II 1100; 1900, I 251.

²⁾ Liebermann und Hörmann, A. 196 (1879) 299. Herzig, Monatsh. f. Chem. 6 (1885) 889; 9 (1888) 548; 12 (1891) 175. Smorawski, B. 12 (1879) 1595.

Ein „Isorhamnetin“ ist im Asbarg (*Delphinium zaili*) und im Goldlack (*Cheiranthus Cheirii*) aufgefunden worden. Perkin und Pilgrim, Journ. chem. Soc. 73 (1898) 267. Perkin und Hummel, Journ. chem. Soc. 69 (1896) 1566.



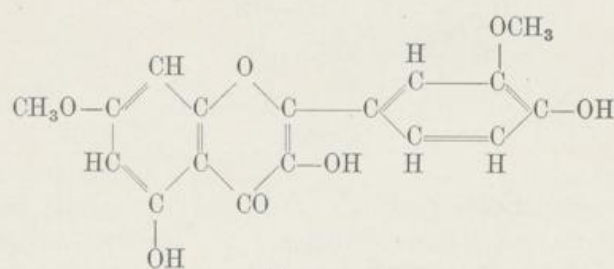
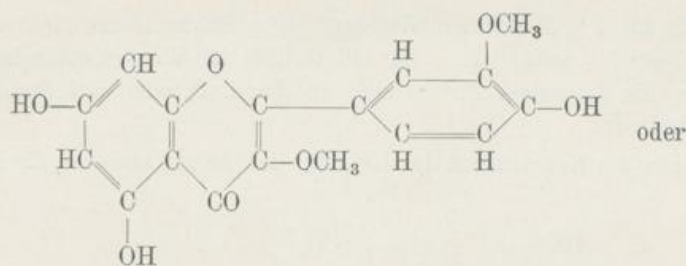
Rhamnetin
(Tetraoxyflavonolmethylether)

*Rhamnazin*¹⁾, $C_{17}H_{14}O_7$, ist in den Gelbbeeren in Form eines Glykosides, das bis jetzt noch nicht isoliert werden konnte, enthalten. Es bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt $214-215^\circ$, welche schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Toluol und in Eisessig sind.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Phloroglucin und Protocatechusäure gebildet, beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Vanillinsäure, Vanillin und ein nicht kristallisierendes Phloroglucin-derivat. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure werden, unter Bildung von Quercetin, zwei Methylgruppen abgespalten.

Bei der Methylierung entsteht Tetramethylquercetin. Für die Struktur des Rhamnazins ist eine der nachstehenden Formeln in Betracht zu ziehen:

¹⁾ Perkin und Geldard, Journ. chem. Soc. **67** (1895) 497. Perkin und Martin, Journ. chem. Soc. **71** (1897) 818.



Rhamnazin
(Tetraoxyflavonoldimethyläther)

Lignum Fernambuci.

Caesalpinia echinata Lam. — Leguminosae — Caesalpinioideae —
Eucaesalpinieae.

Bestandteile: Brasilin¹⁾.

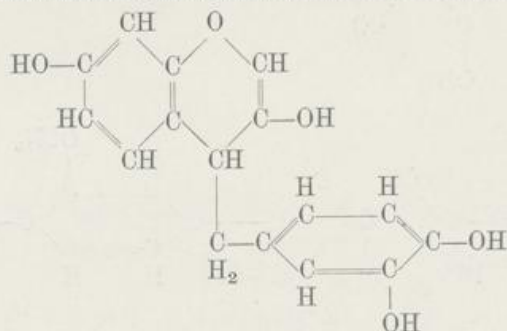
— Brasilin²⁾, C₁₆H₁₄O₅, bildet hellgelbe Kristalle, welche ein Molekül Wasser enthalten oder weiße, seidenglanzende, verfilzte

¹⁾ Möglicherweise ist das Brasilin in der Pflanze als Glykosid enthalten (Rupe, Chemie der natürl. Farbstoffe, S. 125).

²⁾ Chevreul, Ann. chim. [1] 66 (1808) 225. Bolley, Jahresb. d. Chem. 1864, 545. Kopp, B. 6 (1873) 446. Liebermann und Burg, B. 9 (1876) 1883. Wiedemann, B. 17 (1884) 194. Buschka und Erk, B. 17 (1884) 685; 18 (1885) 1142. Dralle, B. 17 (1884) 582. Schall und Dralle, B. 20 (1887) 3365; 21 (1888) 3009; 22 (1889) 1547; 23 (1890) 1430; 25 (1892) 19, 3670; 27 (1894) 527. Herzig, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) 56; 15 (1894) 139; 16 (1895) 913; 19 (1898) 742; Chem. Ztg. 29 (1905) 345. Gilbody und Perkin, Proc. Chem. Soc. 15 (1899) 27; 16 (1900) 105; Chem. Centralbl. 1899, I 750; 1900, I 1292. Feuerstein und Kostanecki, B. 32 (1899) 1024. Kostanecki und Lampe, B. 35 (1902) 1667; B. 41 (1908) 1333. Bollina, Kostanecki und Tambor, B. 35 (1902) 1675. Kostanecki und Paul, B. 35 (1902) 2608, 4285. Kostanecki und Lloyd, B. 36 (1903) 2194, 2199. Pritzker, Diss., Bern 1906. Kostanecki, Chem. Zeitg. 32 (1908) 302.

Nadeln mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser. Beim Erhitzen auf 130° werden die Kristalle wasserfrei. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Ather, die Lösungen färben sich an der Luft oder auf Zusatz von Alkalien rot.

Für die Konstitution des Brasilins ist, neben anderen, die Formel



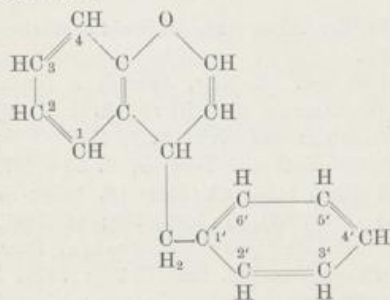
Brasilin

3-3'-4-Trioxo-Rufenol¹⁾

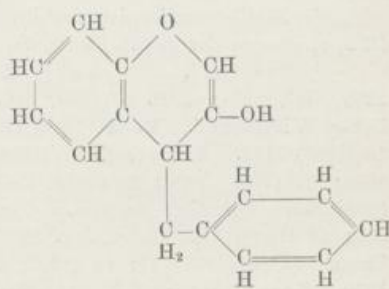
aufgestellt worden²⁾.

Beim Kochen der wäßrigen Lösung mit Bleizucker entsteht eine, in weißen Nadeln kristallisierende, Bleiverbindung, $C_{16}H_{12}O_5Pb + H_2O$, bei der Acetylierung wird ein Tetraacetylderivat gebildet. Beim Verschmelzen mit Kalihydrat entsteht neben anderen Produkten Protocatechusäure und Resorcin.

¹⁾ Der dem Brasilin und auch dem Hämatoxylin zugrunde liegende Atomkomplex, das Benzylchromen wird als Rufen, die Oxyverbindung als Rufenol bezeichnet.



Rufen

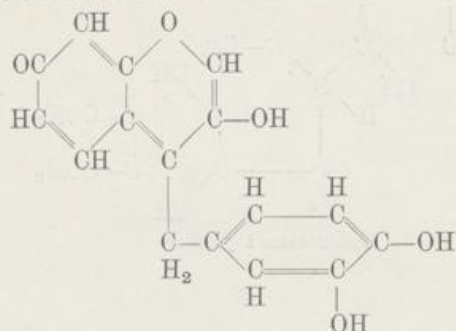


Rufenol

Das Chromen leitet sich vom Chromon (S. 425) ab, durch Ersatz der CO-Gruppe durch die CH_2 -Gruppe.

²⁾ Kostanecki und Feuerstein, l. c.

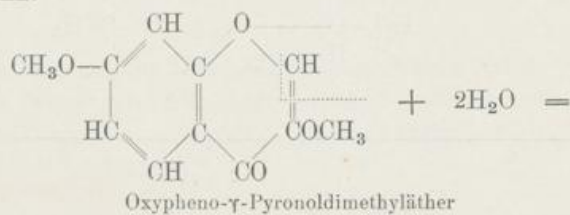
Durch Oxydation geht Brasilin über in Brasileïn, den eigentlichen Farbstoff, dem die Formel



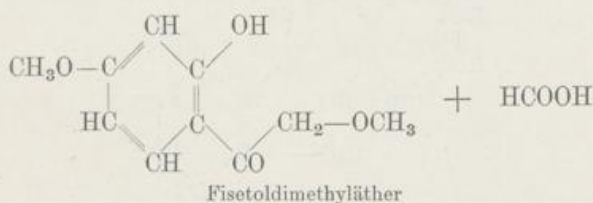
Brasileïn

zugeschrieben wird.

Beim längeren Durchleiten von Luft durch eine alkalische Brasilinlösung entsteht ein Oxydationsprodukt, das als Oxy-pheno- γ -Pyronol aufgefaßt wird und dessen Methyläther durch Kochen mit Natriumalkoholat in Fisetoldimethyläther (vgl. S. 480) aufgespalten werden kann:



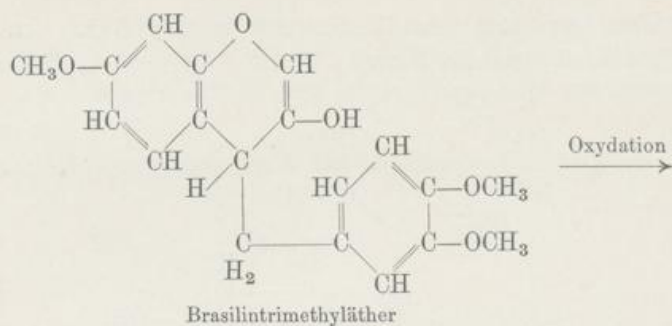
Oxypheno- γ -Pyronoldimethyläther



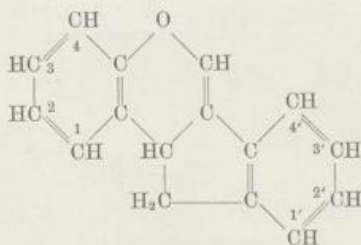
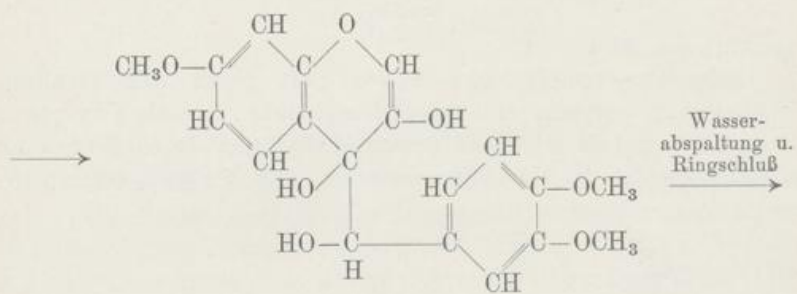
Fisetoldimethyläther

Brasilin liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat Brasilin-trimethyläther, der durch Oxydation mit Chromsäure in der Kälte in Trimethoxyrufindandiol¹⁾ übergeht. Durch Wasserabspaltung entsteht aus demselben Trimethoxyrufindenol:

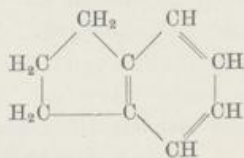
¹⁾ Die dem Trimethoxy-Rufindandiol zugrunde liegende hypothetische Muttersubstanz

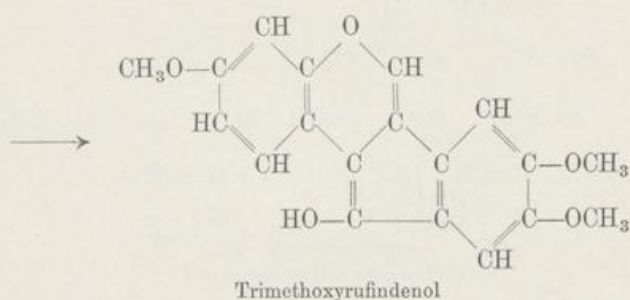
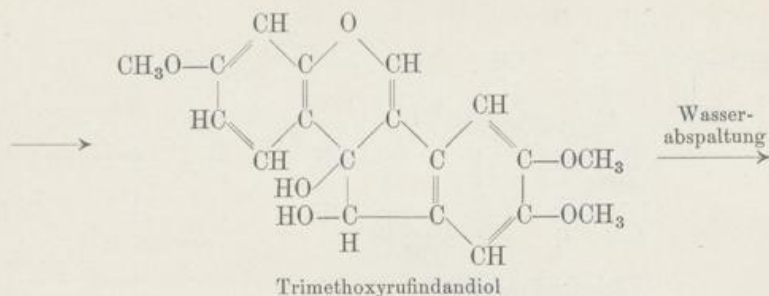


Oxydation →



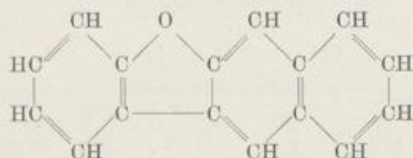
wird als Rufindan bezeichnet. Indan (Hydrinden) selbst besitzt die Formel:



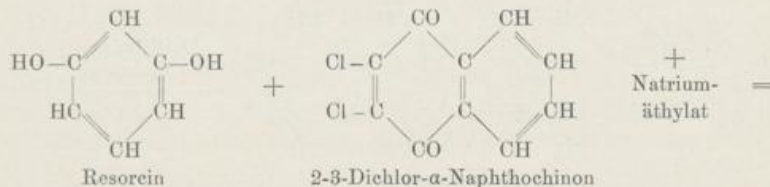


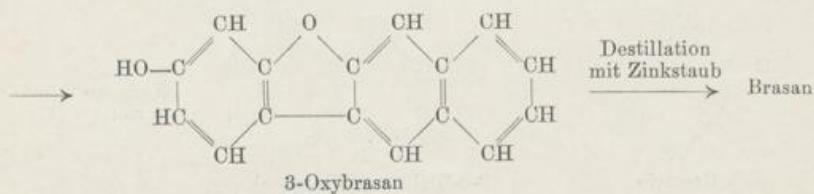
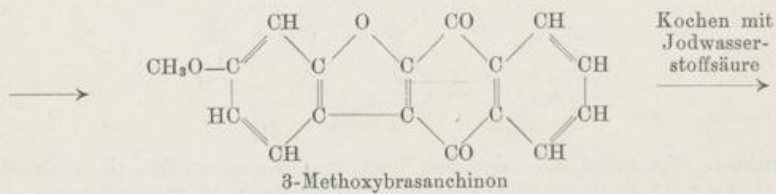
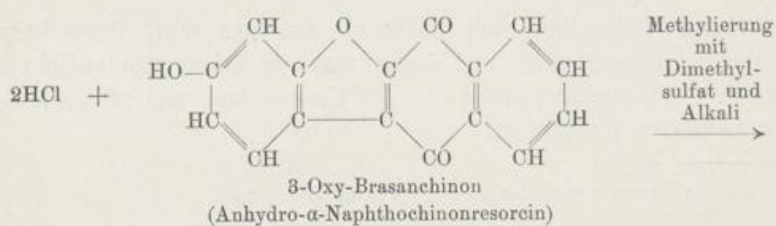
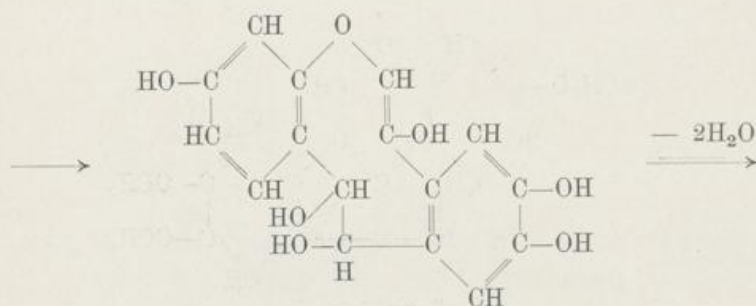
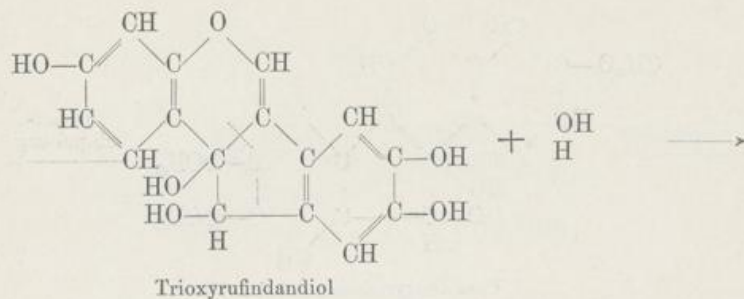
Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure wird Trimethoxyrufindandiol entmethyliert und das entstandene Trioxyrufindandiol umgewandelt in Tetraoxybrasan¹⁾. Die Umwandlung verläuft vielleicht nach folgenden Reaktionen:

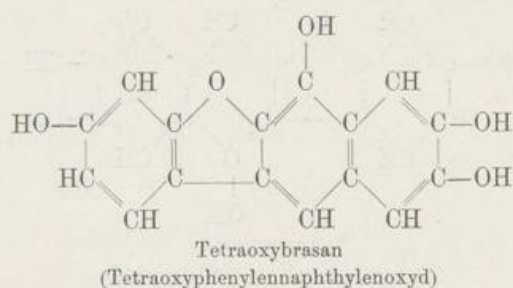
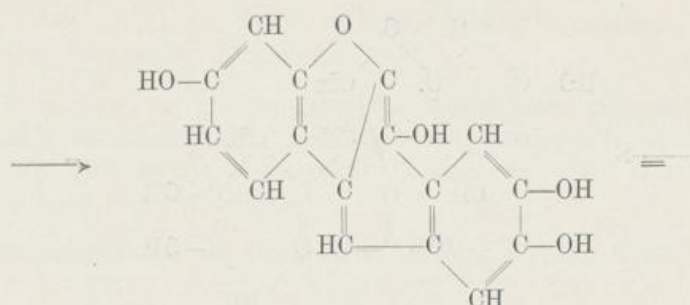
¹⁾ Als Brasan wird das $\beta\beta$ -Phenylennaphthylenoxyd



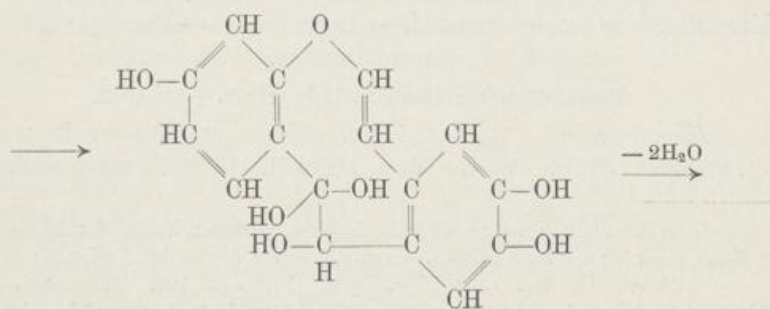
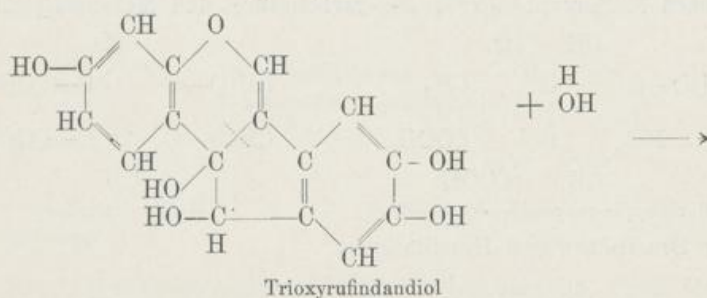
bezeichnet. Brasan ist auf folgendem Wege synthetisiert worden (Kostanecki und Lampe, **B. 41** (1908) 2373; vgl. auch Liebermann, **B. 32** (1899) 924):

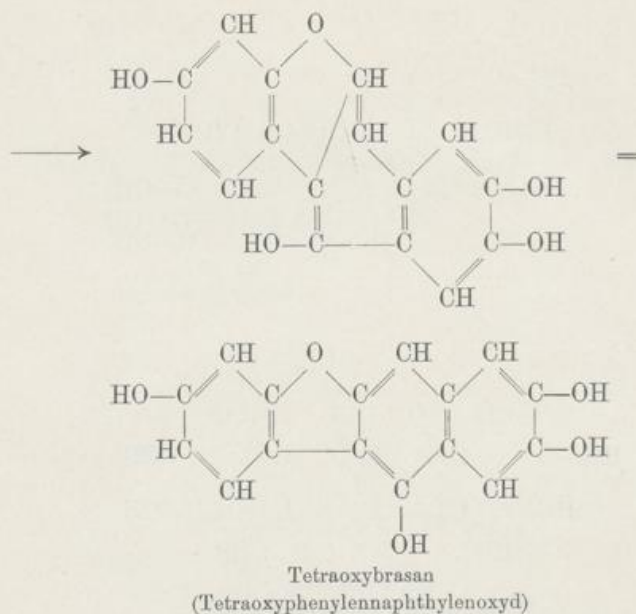




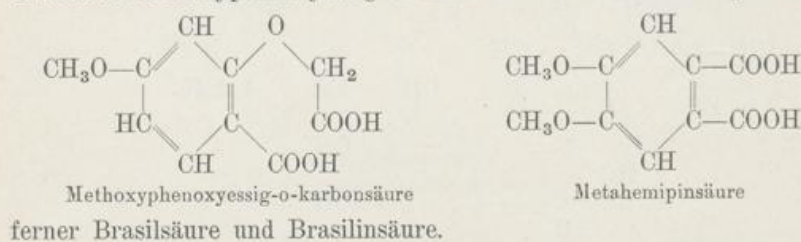


oder, wenn die Wasseranlagerung in anderem Sinne erfolgt:





Bei der Oxydation des Trimethylbrasilins mit Kaliumpermanganat entstehen Methoxyphenoxyessig-o-karbonsäure und Metahemipinsäure:



Lignum Haematoxyli.

Haematoxylon Campechianum L. — Leguminosae — Caesalpinioideae — Eucaesalpinieae.

Bestandteile: Hämatoxylin¹⁾, Harz, Gerbstoff.

— Hämatoxylin²⁾, C₁₆H₁₄O₆, kristallisiert aus Wasser in weißen, tetragonalen Säulen, welche drei Moleküle Kristallwasser enthalten

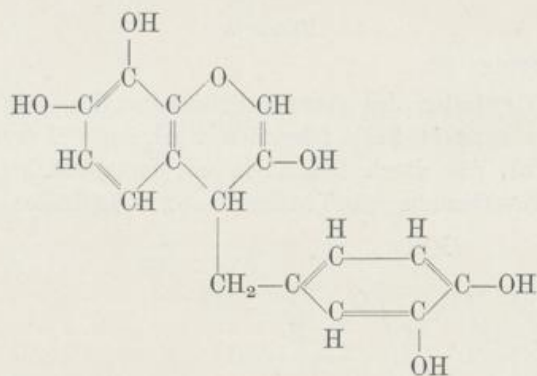
¹⁾ Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Hämatoxylin in der Pflanze sich in Form eines Glykosides vorfindet. (Rupe, Chemie der natürl. Farbstoffe S. 108.)

²⁾ Chevreul, Ann. chim. phys. [2] 82 (1812) 53, 126. Erdmann, A. 44 (1842) 292; Journ. f. prakt. Chem. 26 (1842) 193; 36 (1845) 205; 75 (1858) 218.

und bei 65° schmelzen. Bei 130° entweicht das Kristallwasser, die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 143°.

Hämatoxylin ist rechtsdrehend und besitzt einen süßholzartigen Geschmack; in heißem Wasser, in Alkohol und Äther ist es leicht löslich. Sehr leicht löst es sich in warmer Boraxlösung. Die Lösung in Alkalien besitzt violette Farbe.

Hämatoxylin ist ein Oxybrasilin, es wird ihm die Konstitution



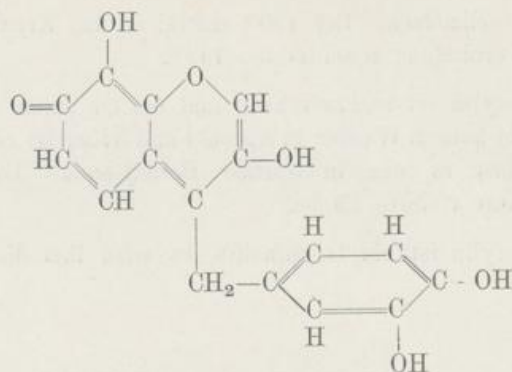
Hämatoxylin
(3-4-3'-4'-Tetraoxy-Rufenol)

zugeschrieben.

Mit Acetylchlorid entsteht Pentaacetylhämatoxylin, durch Methylierung die Tetramethyl- und die Pentamethylverbindung. Durch Oxydation der alkalischen Hämatoxylinlösung wird der eigentliche Farbstoff, das Hämatein, gebildet, für das die Struktur

Hesse, A. 109 (1859) 332. Reim, B. 4 (1871) 329. Meyer, B. 12 (1879) 1392. Herzig, Monatshefte f. Chem. 15 (1894) 142; 16 (1895) 906. Perkin und Gilbody, Chem. Centralbl. 1899 I, 750. Perkin und Yates, Chem. Centralbl. 1900 I, 1293. Bollina, Kostanecki und Tambor, B. 35 (1902) 1675. Kostanecki und Rost B. 36 (1903) 2202. Rost, Dissert. Bern 1904.

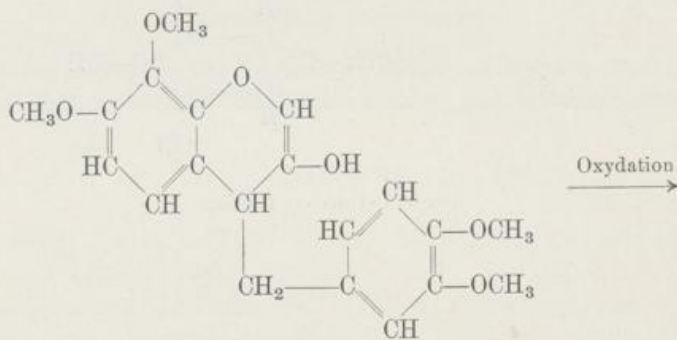
Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.



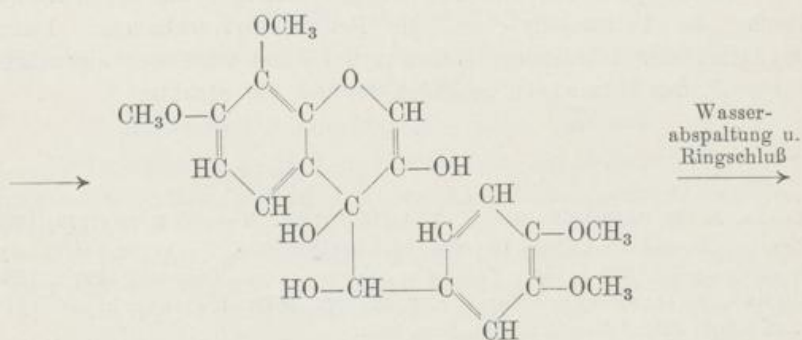
Hämatein

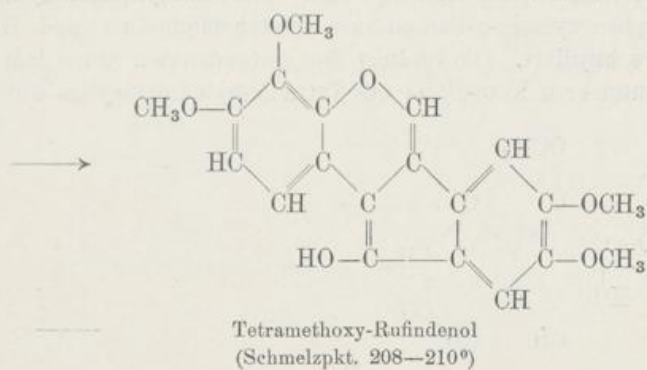
aufgestellt worden ist.

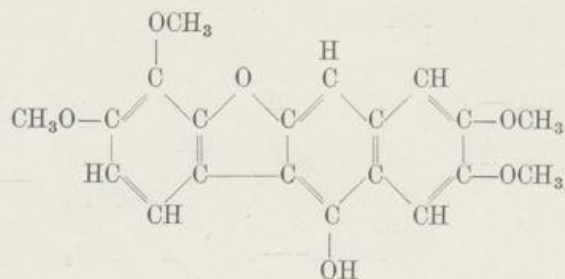
Durch Oxydation des Tetramethylhämatoxylin mit Chromsäure in der Kälte entsteht nach folgenden Reaktionen Tetramethoxy-Rufindandiol, das durch Behandeln mit methylalkoholischem Kali in die Anhydroverbindung, das Tetramethoxy-Rufindenol, übergeht:



Tetramethylhämatoxylin



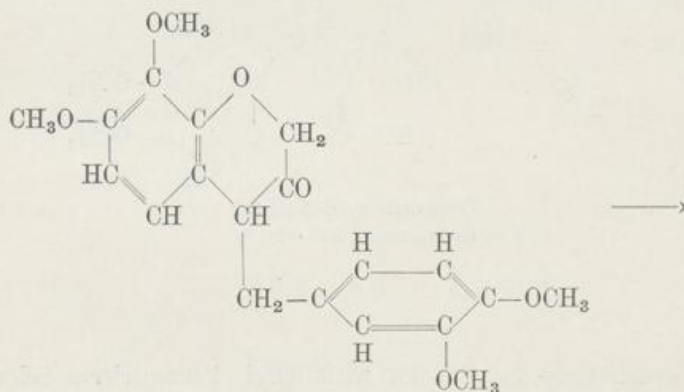
COC1C(OC)C(OC)C(OC)C(OC)C1OC oder COC1C(OC)C(OC)C(OC)C(OC)C1OC 32*



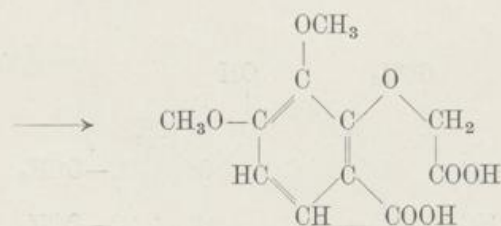
Oxytetramethoxy-Brasan
Tetramethoxy-oxyphenylennaphthylenoxyd

übergeführt. Dasselbe liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Naphthalin.

Durch Kaliumpermanganat wird Tetramethylhämatoxylin zu Dimethoxyphenoxyessig-o-karbonsäure, Metahemipinsäure und Hämatoxylinsäure oxydiert. Die Bildung der erstgenannten Säure läßt sich aus der tautomeren Keto-Form des Tetramethylhämatoxylins ableiten:

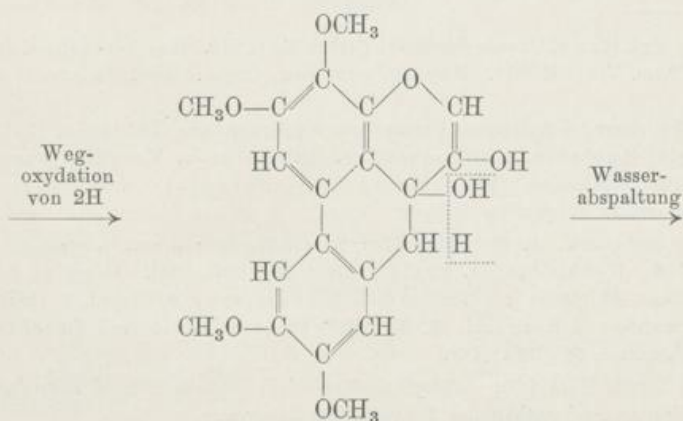
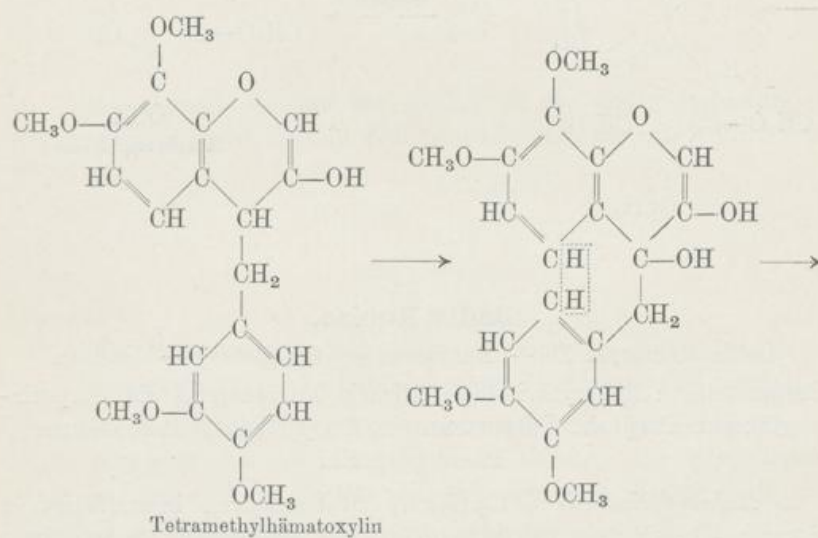


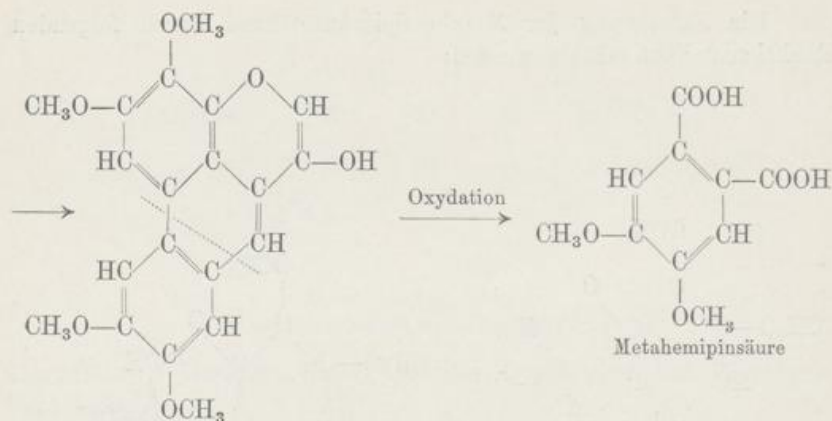
Ketoform des Tetramethylhämatoxylins



Dimethoxyphenoxyessig-o-karbonsäure
(Karoxydimethoxyphenoxyessigsäure)

Die Entstehung der Metahemipinsäure kann durch folgenden Reaktionsverlauf erklärt werden:





Radix Rubiae.

Rubia tinctorum L. — Rubiaceae — Coffeoideae — Galieae.

Bestandteile¹⁾: Ruberythrinsäure, Alizarin, Rubiadinglukosid, Purpurin-glukosid, Purpurin, Purpuroxanthin, Purpuroxanthinkarbonsäure, Pseudopurpurin.

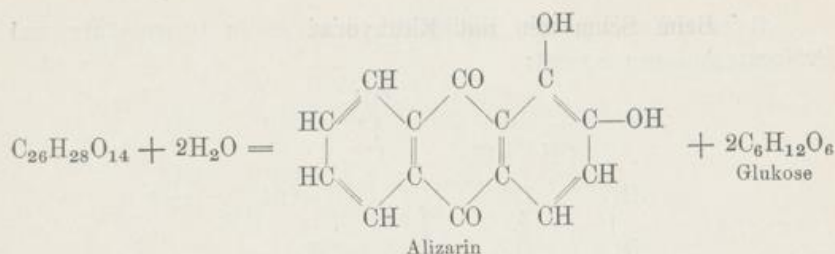
— *Ruberythrinsäure*²⁾, $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$ (Rubiansäure), kristallisiert in zitronengelben Nadeln, welche bei 258—260° schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure und in Alkalien löst sie sich mit roter Farbe. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Ruberythrinsäure zerlegt in Alizarin und Glukose³⁾:

¹⁾ Vgl. Rupe, Chemiedernatürl. Farbstoffe, S. 210. Roscoe-Schorlemmer, Organ. Chem. V. (1896) 819. Meyer-Jacobson, Organ. Chem., Leipzig 1903 II, 2, S. 557.

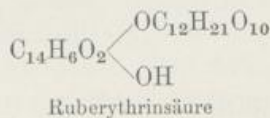
Die früher beschriebenen Bestandteile des Krapps wie Rubiacin, Rubiafin, Rubiagin, Rubianin, Rubiacinsäure, Rubirethrin, Verantin waren nicht einheitliche Substanzen. Rubichlorsäure (Chlorogenin) und Chlororubin sind noch wenig aufgeklärte Körper.

²⁾ Schunck, A. 66 (1848) 176; 81 (1852) 336; Journ. f. prakt. Chem. 67 (1855) 154. Rochleder, A. 80 (1851) 324; 82 (1852) 205. Higgin, Journ. f. prakt. Chem. 46 (1848) 1. Gräbe und Liebermann, A. Suppl. 7 (1870) 296. Liebermann und Bergami, B. 20 (1887) 2241; Schunck und Marchlewski, Journ. chem. soc. 65 (1894) 182.

³⁾ Durch Hefe wird Ruberythrinsäure nicht gespalten, wohl aber durch ein in der Krappwurzel enthaltenes Ferment (Erythrozym).



Man nimmt an, daß der Zucker in der Ruberythrinsäure als Diose vorhanden ist, so daß dem Glukosid wahrscheinlich die Formel

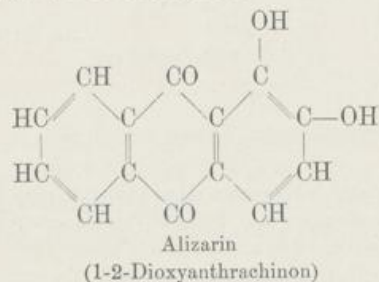


zukommt.

Mit Essigsäureanhydrid bildet es eine, in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 230° kristallisierende, Octoacetylverbindung.

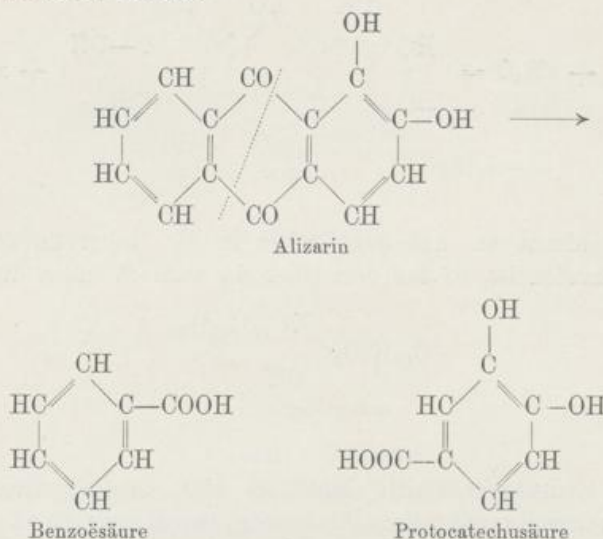
Alizarin¹⁾, $C_{14}H_8O_4$, bildet bräunlich-gelbe, glänzende Prismen oder Schuppen und sublimiert in roten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 289–290°. Es löst sich sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in heißem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Glycerin. In Alkalien ist es leicht löslich, die konzentrierten Lösungen sind tief purpurrot, im auffallenden Licht rein blau, durch Verdünnen geht die Farbe in Blauviolett über. Kalk- und Barytwasser fällen aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze als blaue Niederschläge.

Alizarin besitzt die Konstitution:

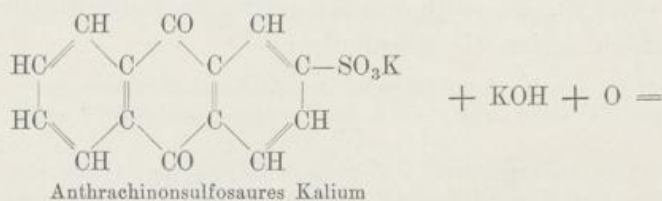


¹⁾ Robiquet und Colin, Ann. chim. phys. 34 (1827) 225. Auerbach, Das Anthracen, Braunschweig 1880. Gnehm, Die Anthracenfarbstoffe, Braunschweig 1897.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in Benzoëssäure und Protocatechusäure zerlegt:



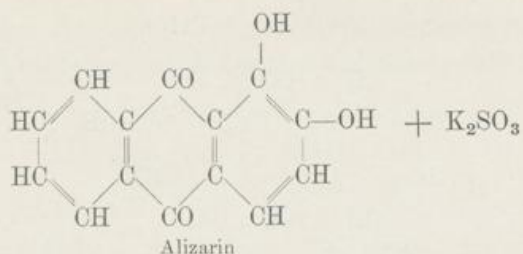
Synthetisch kann Alizarin gewonnen werden aus Dichlor- oder Dibromanthrachinon mit Kalilauge oder durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 140¹⁾. Technisch wird Alizarin dargestellt durch Verschmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure²⁾ mit Alkali unter Zusatz von Kaliumchlorat als Oxydationsmittel:



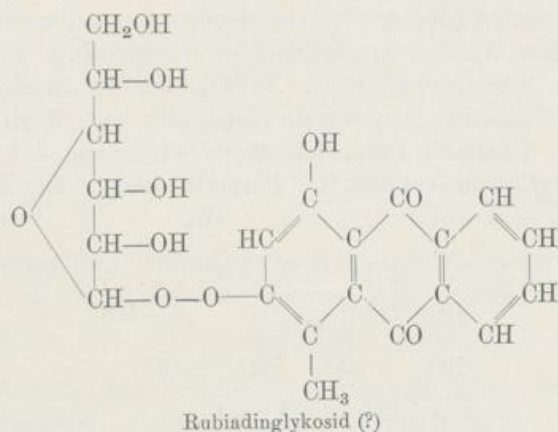
¹⁾ Daneben entsteht das isomere Hystazarin, das bei längerem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200—205° zum großen Teil in Alizarin umgelagert wird. (Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Chemie 1903 II, 2, 563.)

Bei Verwendung der Disulfosäure entsteht Trioxyanthrachinon. Das aus Monosulfosäure dargestellte Alizarin wird als „Alizarin mit Blaustich“ bezeichnet, das, viel Trioxyanthrachinon enthaltende Alizarin bildet die Gelbstich-Marke.

²⁾ Gräbe und Liebermann, B. 1 (1868) 49; 2 (1869) 14, 332, 505; 3 (1870) 359; A. Suppl. 7 (1870) 300.



*Rubiadinglukosid*¹⁾, $C_{21}H_{20}O_9$, kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, welche, unter Zersetzung, bei 270° schmelzen. Es ist schwer löslich in heißem Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol und Äther. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Pentaacetylderivat, das in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 237° kristallisiert. Durch konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es gespalten in Rubiadin und Glukose. Als wahrscheinliche Konstitution ist die Formel

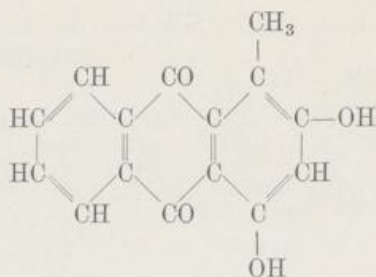


angenommen worden.

Rubiadin, $C_{15}H_{10}O_4$, bildet gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 290° , welche sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol lösen und in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Kalkwasser unlöslich sind. Die Konstitution des Rubiadins entspricht vielleicht der Formel²⁾:

¹⁾ Schunck und Marchlewski, Journ. chem. soc. 63 (1893) 969, 1137; 65 (1894) 182; A. 278 (1894) 354.

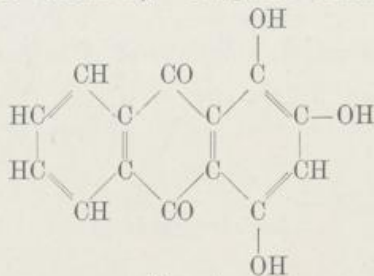
²⁾ Nach seinem Verhalten ist das Rubiadin als Homologes des Purpuroxanthins aufzufassen. Da es bei der Oxydation Phtalsäure liefert, muß die Methylgruppe



Rubiadin (?)

*Purpurin*glukosid ist bis jetzt noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden, da es sehr unbeständig ist. In Lösung kann es erhalten werden durch Extraktion des Krapps mit einer verdünnten, etwas salzsäurehaltigen Lösung von schwefliger Säure. Beim Erwärmen der Lösung auf 50—60° zersetzt sich das Glukosid und es scheidet sich Purpurin ab.

— *Purpurin*¹⁾, C₁₄H₈O₅, kristallisiert aus wäßrigem Alkohol in langen orangefarbenen Nadeln, welche ein Molekül Kristallwasser enthalten. Aus absolutem Alkohol kristallisiert es wasserfrei in kleinen, roten Nadeln vom Schmelzpunkt 256°. In Alkalien löst es sich mit roter Farbe, mit Kalk- und Barytwasser bilden sich beim Erhitzen purpurrote Salze. Alkalische Purpurinlösungen werden an der Luft durch spontane Oxydation entfärbt²⁾. Purpurin besitzt die Konstitution:



Purpurin

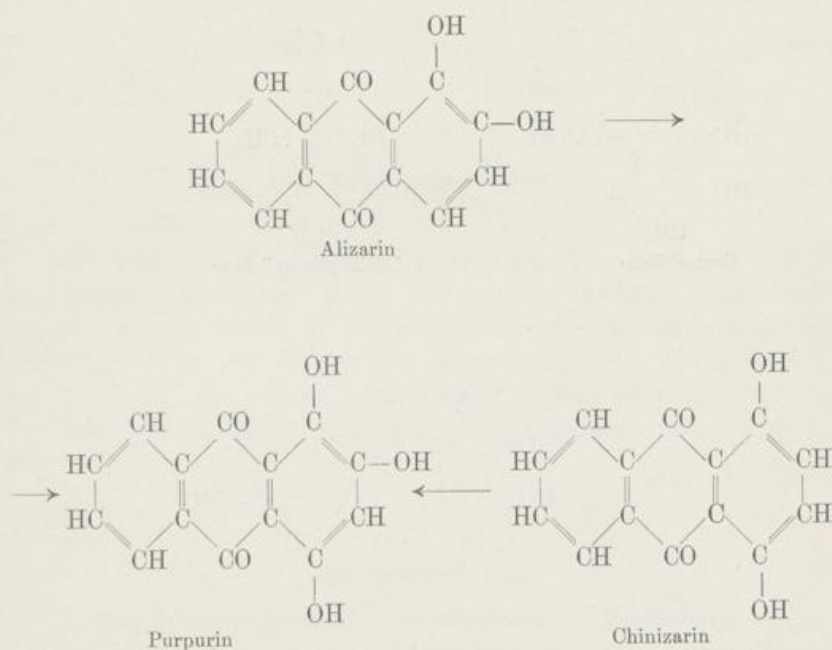
1,2,4-Trioxanthrachinon

in dem hydroxylierten Kerne sich befinden. Mit dem, durch Kondensation von Benzoësäure und Dioxyparatolylsäure erhaltenen, 2-Methylpurpuroxanthin ist Rubiadin nicht identisch.

¹⁾ Robiquet und Colin, Ann. chim. phys. **34** (1827) 225. Runge, Journ. f. prakt. Chem. **5** (1835) 363. Debus, A. **66** (1848) 357; **86** (1851) 117. Wolff und Strecker, A. **75** (1850) 20. De Lalande, Compt. rend. **79** (1874) 669. Schunck und Römer, B. **10** (1877) 550.

²⁾ Vogel, B. **10** (1877) 692.

Es kann dargestellt werden durch Oxydation von Alizarin oder von Chinizarin mit Braunstein und Schwefelsäure,

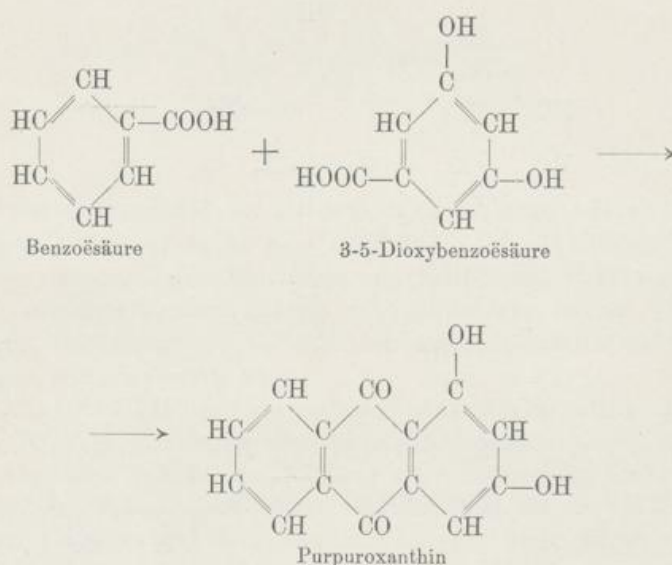


durch Kochen von Purpuroxanthin mit Kalilauge unter Luftzutritt, sowie durch Verschmelzen der Alizarinpurpursulfosäure mit Alkalien.

*Purpuroxanthin*¹⁾, $C_{14}H_8O_4$ (Xanthopurpurin), kristallisiert in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 262°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure und Barytwasser. Es löst sich in siedender Alaunlösung und scheidet sich beim Erkalten fast völlig wieder ab. Die Alkalisalze sind in Wasser mit roter Farbe löslich. Durch Kochen der alkalischen Lösung an der Luft geht Purpuroxanthin in Purpurin über. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure.

¹⁾ Schützenberger und Schiffert, Bull. soc. chim. [2] 4 (1865) 12. Rosenstiehl, Compt. rend. 79 (1874) 764; Ann. chim. phys. [5] 18 (1879) 224. Liebermann und Fischer, B. 8 (1875) 974. Plath, B. 9 (1876) 1204; 10 (1877) 614.

Purpuroxanthin besitzt die Struktur eines 1-3-Dioxyanthrachinons und kann synthetisch¹⁾ dargestellt werden durch Erhitzen von 3-5-Dioxybenzoësäure mit Benzoësäure und Schwefelsäure:



Es kann ferner dargestellt werden durch Reduktion des Purpurins mit Jodphosphor und Wasser oder mit alkalischer Zinnchlorürlösung²⁾.

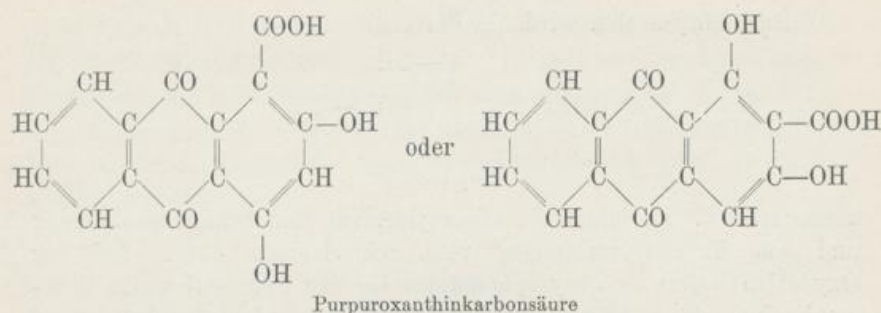
— *Purpuroxanthinkarbonsäure*³⁾, $C_{15}H_8O_6$ (Munjistin), bildet goldgelbe, bei 231° schmelzende Blättchen, welche sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Äther, Benzol, Alkohol und Eisessig lösen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Purpuroxanthinkarbonsäure mit gelber Farbe, in Alkalien und Ammoniak mit roter Farbe. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Purpuroxanthin und Kohlensäure.

Die Konstitution entspricht einer der beiden Formeln:

¹⁾ Noah, **B. 19** (1886) 332; **A. 240** (1887) 265.

²⁾ Liebermann, **A. 183** (1876) 214.

³⁾ Schunck und Römer, **B. 10** (1877) 172, 790. Plath, **B. 10** (1877) 616. Stenhouse, **A. 130** (1864) 325. Perkin und Hummel, *Journ. chem. soc.* **63** (1893) 1157. Schunck und Marchlewski, *Journ. chem. soc.* **63** (1893) 969, 1137; **65** (1894) 182.



*Pseudopurpurin*¹⁾, $C_{15}H_8O_7$, bildet kleine, rote Blättchen, welche bei 218—220° schmelzen. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, schwer löslich in kochendem Benzol und Chloroform. In Alkalikarbonaten löst es sich mit orangeroter Farbe. Beim Kochen mit Kalilauge, mit Wasser oder Alkohol zerfällt Pseudopurpurin in Purpurin und Kohlensäure; es ist daher aufzufassen als Purpurinkarbonsäure.

Chrysarobinum.

Andira Araroba Aguiar. — Leguminosae — Papilionatae —
Dalbergieae.

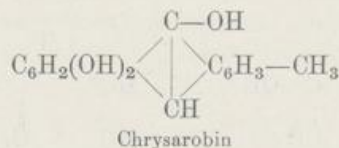
Bestandteile²⁾: Chrysarobin, Dichrysarobin, Dichrysarobinmethylläther,
Substanz $C_{17}H_{14}O_4$.

Chrysarobin, $C_{15}H_{12}O_3$, bildet zitronengelbe, bei 202—204° schmelzende Blättchen, welche in heißem Benzol, Aceton, Alkohol, Eisessig und Essigäther löslich sind. In Sodalösung ist es unlöslich, in kaustischen Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, die an der Luft rasch in Rot übergeht. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich Chrysarobin gelb, in der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine Braunfärbung.

¹⁾ Schützenberger und Schiffert, Bull. soc. chim. [2] 4 (1865) 13
Rosenstiehl, B. 7 (1874) 1546; 10 (1877) 1178; Ann. chim. phys. [5] 13 (1878) 256.
Plath, B. 10 (1877) 614. Liebermann und Plath, B. 10 (1877) 1618.

²⁾ Attfield, Pharm. Journ. [3] 5 (1875) 721. Liebermann und Seidler,
B. 11 (1878) 1603. Liebermann, B. 21 (1881) 437; A. 212 (1882) 41. Hesse,
A. 309 (1899) 32. Jowett und Potter, Transact. Chem. Soc. 1902 1575.

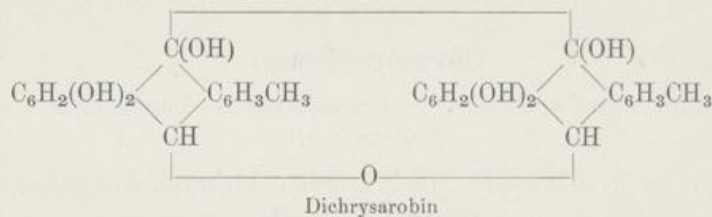
Dem Chrysarobin wird die Formel



zugeschrieben. Es bildet ein Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 193° und eine Triacetylverbindung vom Schmelzpunkt 238°. Bei der Oxydation liefert es Chrysophansäure, bei der Destillation mit Zinkstaub einen, in gelblichen Blättern kristallisierenden, bei 199—200° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der wahrscheinlich als β-Methylanthracen anzusprechen ist.

Dichrysarobin, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_7$, kristallisiert in tafelförmigen, orange-farbenen Kristallen, welche, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, sich bei ungefähr 250° zersetzen. Es ist löslich in Essigäther und Eisessig, unlöslich in Benzol. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich Dichrysarobin gelb. Die alkalische Lösung nimmt an der Luft rasch eine rote Farbe an.

Für das Dichrysarobin ist die Formel



aufgestellt worden.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht eine Hexaacetylverbindung vom Schmelzpunkt 179—181°, bei der Oxydation der alkalischen Lösung mit Luft wird Chrysophansäure gebildet. Die Destillation mit Zinkstaub liefert Methylantracen (wahrscheinlich β-Methylantracen).

Dichrysarobinmethylläther, $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_7$, schmilzt bei 160° und löst sich leicht in Essigäther. Das Pentaacetylderivat schmilzt bei 135°.

— Chrysophansäure¹⁾, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (Chrysophanol), kristallisiert aus Benzol in goldglänzenden, braungelben Blättchen vom Schmelzpunkt

¹⁾ Liebermann und Fischer, *B.* 8 (1875) 1104. Liebermann und Seidler, *B.* 11 (1878) 1606; *A.* 212 (1882) 36. Hesse, *A.* 309 (1899) 61; *Journ. f. prakt. Chem.* 77 (1908) 342. Oesterle, *Arch. d. Pharm.* 243 (1905) 434.

196°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Chloroform und in Benzol. In ätzenden Alkalien und in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit tieferer Farbe.

Chrysophansäure besitzt die Struktur eines Dioxymethylantrachinons, durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht sie in das Anthranol über.

Indigo.

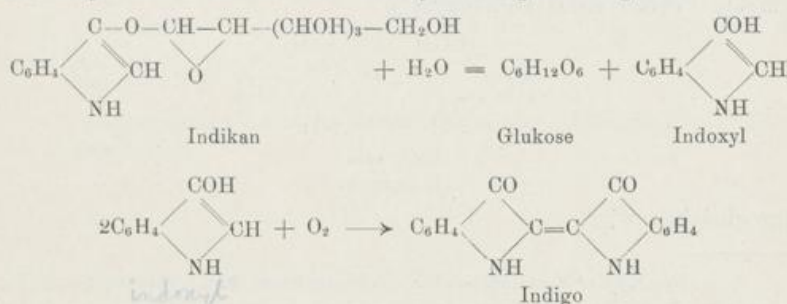
Indigofera tinctoria L., I. Anil L. und andere Arten¹⁾. —

Leguminosae — Papilionatae — Galegeae.

Bestandteile: Indigotin, Indigrot, Indigbraun, Indigleim²⁾.

¹⁾ Über andere, Indigo liefernde Pflanzen vgl. Molisch, in Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches, Leipzig 1900, Bd. I, pag. 422.

Indigotin ist in den Pflanzen in Form von Indikan, das als Glukosid des Indoxyls aufgefaßt wird, vorhanden. Bei der Hydrolyse spaltet es sich in Glukose und Indoxyl. Durch Sauerstoff wird Indoxyl in Indigotin übergeführt:



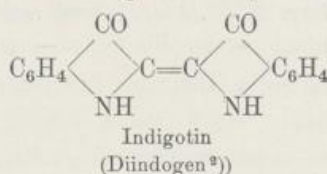
Nach Perkin und Bloxam besitzt Indikan (Proc. Chem. Soc. 1907, 208; Chem. Zeitg. 1907, Rep. 609) die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, $3\text{H}_2\text{O}$ und kristallisiert aus einem Benzol-Alkoholgemisch in wasserfreien Prismen vom Schmelzpunkt 176—178°. Wird Indikan unter Luftabschluß mit siedender, verdünnter Säure behandelt, so entsteht, neben einer Spur Indol, Dextrose und eine amorphe, braune Substanz, deren Hauptbestandteil als Indoxylbraun bezeichnet wurde. Indoxylbraun gleicht im Verhalten dem Indigbraun, nur ist es in Alkohol leichter löslich. Ob die verschiedenen Pflanzen dasselbe Indikan enthalten, ist zurzeit noch nicht entschieden.

²⁾ Indigleim ist keine einheitliche, in verdünnten Säuren lösliche, Substanz.

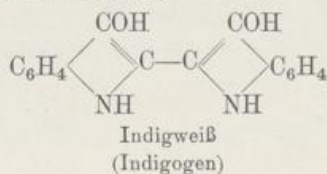
Aus Java-Indigo wurde von Bloxam außer den genannten Körpern noch ein gelber Farbstoff isoliert, der, nach Perkin, mit Kämpferol (s. S. 385) identisch ist. Aus den Blättern von Indigofera arrecta konnte das Glykosid dieser Verbindung, das Kämpferitrin dargestellt werden. Es zerfällt bei der Hydrolyse in Kämpferol und Rhamnose. (Chem. Centralbl. 1907, 1272, 1439.)

Indigotin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ¹⁾ (Indigblau, Indigo), bildet blaue Nadeln oder ein dunkelblaues Pulver, welches durch Druck oder beim Reiben metallischen, kupferroten Glanz annimmt. Es sublimiert in kupferfarbenen Prismen; der Dampf besitzt purpurrote Farbe. In Wasser, Alkohol, Äther, Alkalien und verdünnten Säuren ist Indigotin unlöslich. In heißem Anilin löst es sich mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurroter Farbe. Aus heißem Terpentinöl kristallisiert es in blauen Tafeln, aus geschmolzenem Phtalsäureanhydrid in glänzenden Nadeln.

Die Konstitution des Indigotins entspricht dem Formelbilde:



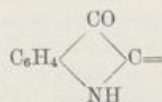
Durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkali, Hydrosulfit oder durch Elektrolyse entsteht Indigweiß, ein weißes, kristallinisches Pulver, dem die Formel eines Diindoxyls³⁾



zugeschrieben wird.

¹⁾ Baeyer, Zur Geschichte der Indigosynthese **B. 33** (1900), Sonderheft. Reissert, Geschichte und Systematik der Indigosynthesen, Berlin, Friedländer & Sohn, Zeitschrift f. angew. Chemie **17** (1904) 482. Salmony, Eine neue Indigosynthese, Berlin 1905, Friedländer & Sohn.

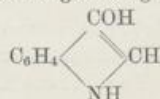
²⁾ Als Indogen bezeichnet man die zweiwertige Gruppe



Körper, welche diese Gruppe enthalten, werden Indogenide genannt.

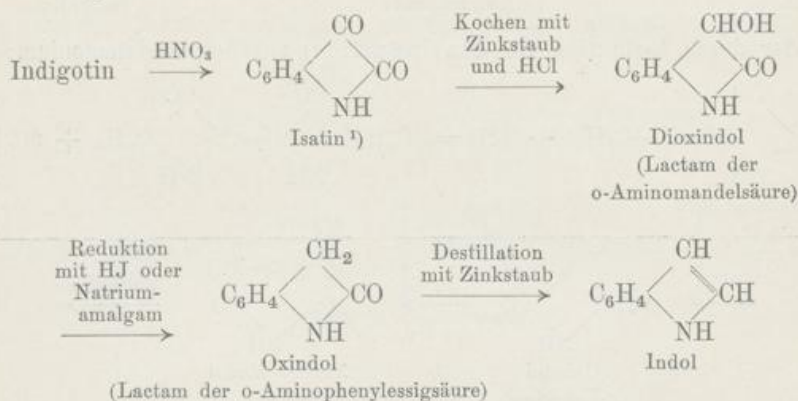
Über die Molekulargröße des Indigblaus vgl. Vaubel, Chem. Zeitg. **1901**, 725.

³⁾ Indoxyl (β -Oxindol)



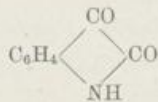
ist in Form des Kaliumsalzes der Schwefelsäureverbindung, ein Bestandteil des Harnes der Pflanzenfresser. Diese Verbindung wurde früher als identisch mit dem Pflanzen-Indikan gehalten.

Mit Kali destilliert, liefert Indigotin Anilin, mit Kali unter Luftabschluß geschmolzen Anthranilsäure, bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Indol (s. S. 208). Zu Indol gelangt man ferner durch folgende Reaktionen:

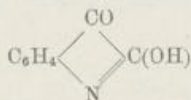


Synthetisch kann Indigotin dargestellt werden aus Isatin²⁾ durch Überführung in Isatinchlorid und Behandlung desselben mit Zinkstaub,

¹⁾ Isatin reagiert (im festen Zustand und in sauren Lösungen) in der Ketonform (Pseudoform)

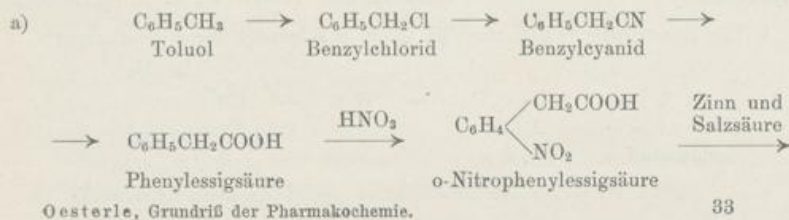


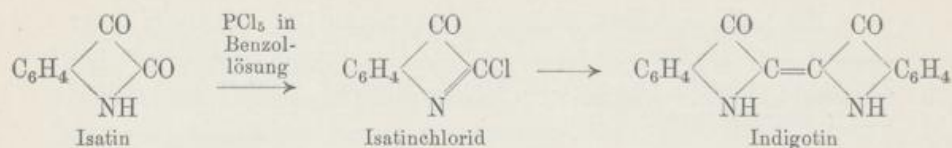
und (in alkalischen Lösungen und Salzen) in der Enolform (Aciform)



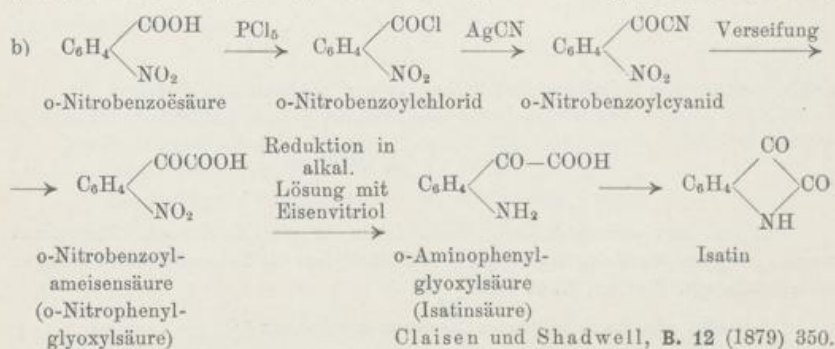
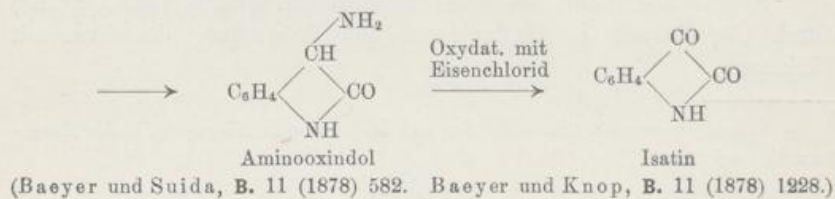
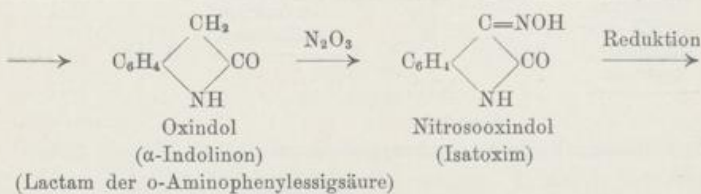
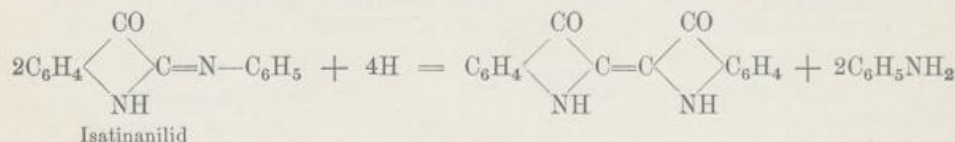
Durch Natriumäthylatlösung kann Isatin in ein Natriumsalz übergeführt werden, welches das Metall am Stickstoff enthält. (Über die Tautomerieerscheinungen beim Isatin vgl. Heller, B. 40 (1907) 1291.)

²⁾ Isatin wird nach folgenden Reaktionen erhalten:

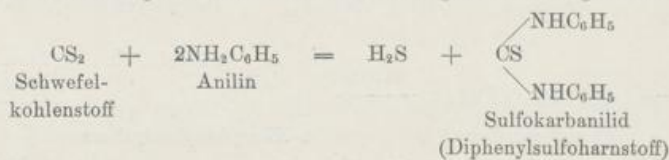




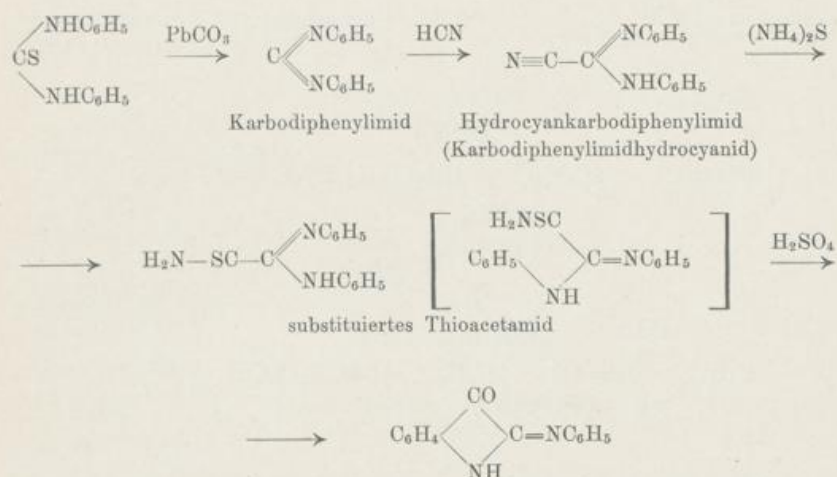
oder durch Reduktion von Isatinanilid¹⁾ mit Schwefelammonium:



¹⁾ Die Darstellung von Isatinanilid kann in folgender Weise geschehen:

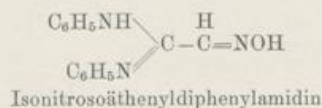
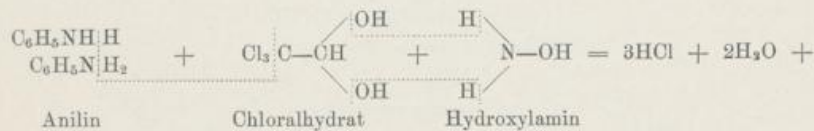


Aus o-Nitrobenzaldehyd entsteht Indigotin durch Erwärmen mit Aceton und Natronlauge¹⁾:



(Sandmeyer, Chem. Centralblatt 1900, II, 927, 928; 1901, I, 71, 1140.)

Isatinanilid wird auch erhalten durch Behandlung des Isonitrosoäthyldiphenylamidins mit konzentrierter Schwefelsäure (Sandmeyer, Ch. Centralblt. 1900, II, 929):

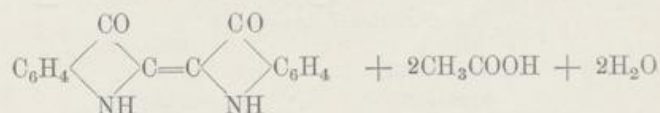
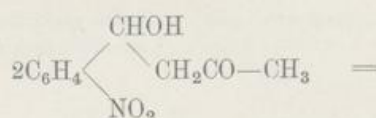
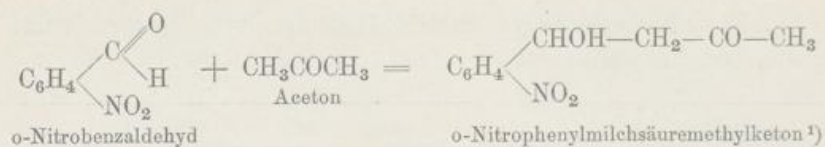


Isonitrosoäthyldiphenylamidin

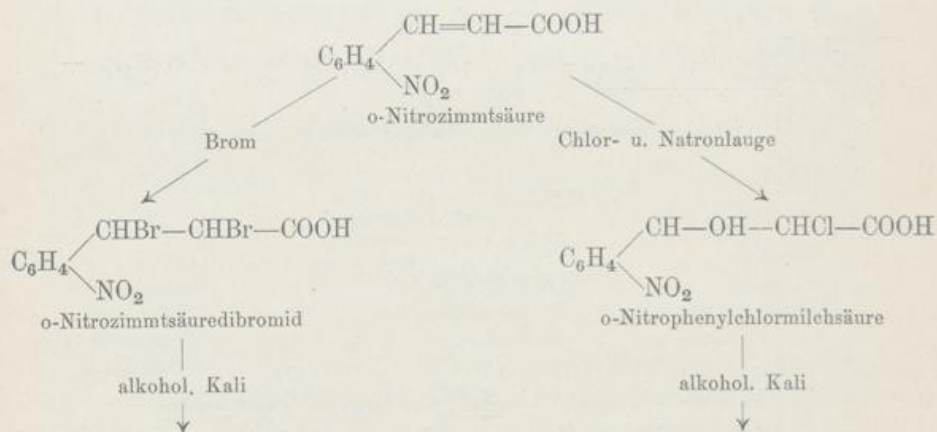
Isatinanilid

Isatinanilid liefert beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure Isatin.

¹⁾ Baeyer und Drewsen, B. 15 (1882) 2856; 16 (1883) 2205.

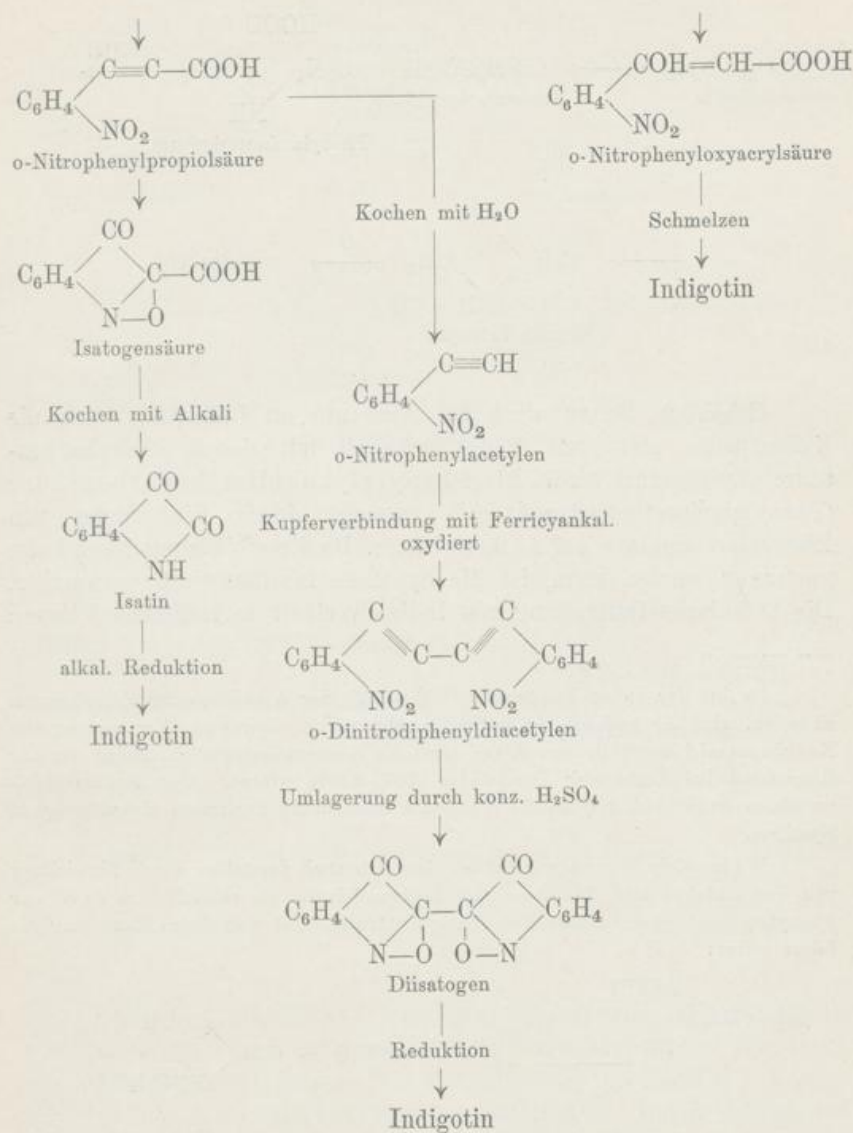


Aus Zimmtsäure (s. S. 440) kann Indigotin in verschiedener Weise dargestellt²⁾ werden:



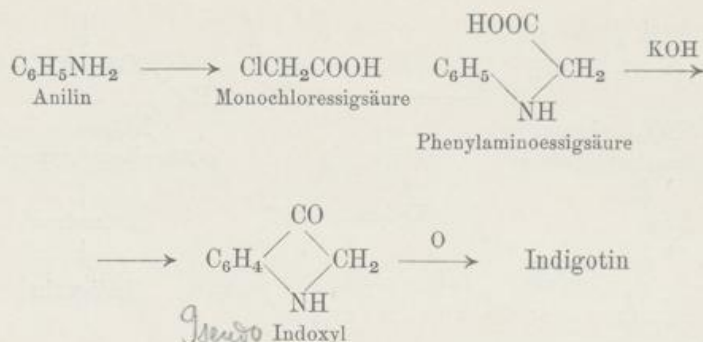
¹⁾ Die leicht lösliche Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons wird als Indigosalz bezeichnet.

²⁾ Baeyer, B. 13 (1880) 2254; 14 (1881) 1741; 15 (1882) 51.



Durch Schmelzen von Phenylaminoessigsäure¹⁾ (Phenylglycin, Phenylglykokoll) mit Alkali und Oxydation der Schmelze mit Luft entsteht ebenfalls Indigotin:

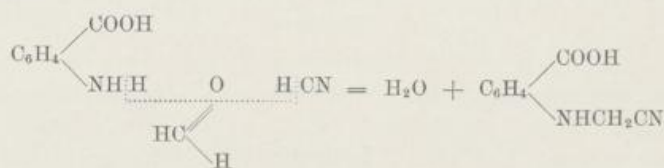
¹⁾ Heumann, B. 23 (1890) 3043, 3431; B. 26 (1893) 225; Journ. f. prakt. Chem. 43 (1891) 111; 57 (1898) 198.



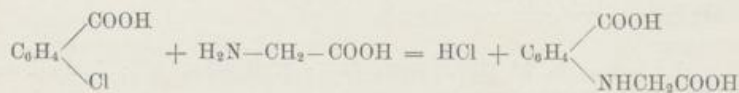
Erheblich besser wird die Ausbeute an Indigotin, wenn die Kalischmelze statt mit Phenylglykokoll mit dessen Orthokarbonsäure durchgeführt wird. Die Phenylglykokollorthokarbonsäure (Phenylglycinorthokarbonsäure)¹⁾ entsteht durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Anthranilsäure. Da diese billig aus Naphthalin gewonnen werden kann, ist die Synthese fabrikatorisch verwertbar. Die technische Darstellung von Indigo verläuft in folgenden Phasen:

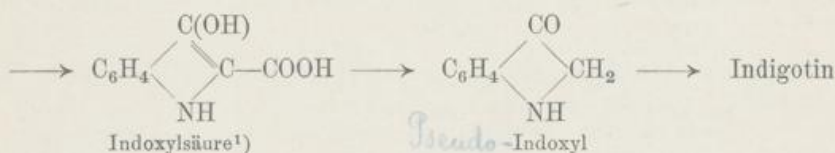
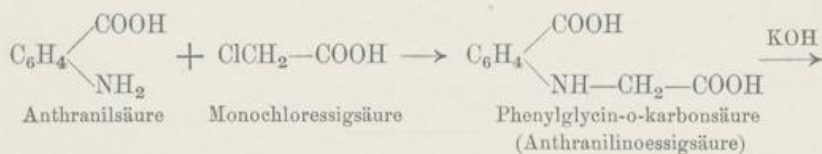
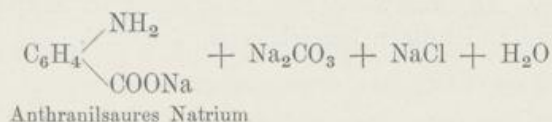
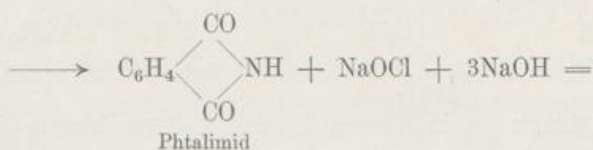
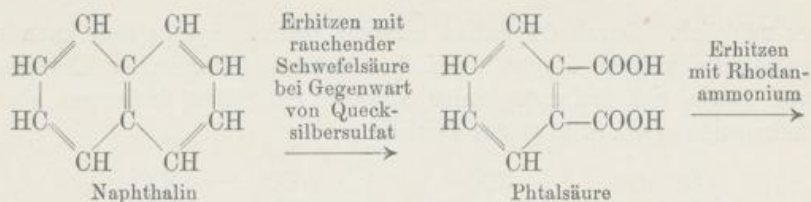
Da bei der hohen Temperatur (300—350°) der Alkalischemelze Zersetzungen eintreten, wird die Ausbeute an Indigotin sehr gering. Durch die Verwendung von Natriumamid an Stelle von Alkali wird die Ausbeute wesentlich erhöht, da der Ringschluß bei niedrigerer Temperatur (180—240°) erfolgt. Das Natriumamidverfahren ermöglicht deshalb die technische Ausbeutung der ersten Heumann'schen Synthese.

¹⁾ Phenylglycinorthokarbonsäure läßt sich auch darstellen durch Einwirkung von Formaldehyd und Blausäure auf Anthranilsäure. Es entsteht das Nitril der Phenylglycinorthokarbonsäure (Cyanmethylantranilsäure) und durch Verseifung die Säure selbst:



Auch durch Einwirkung von o-Chlorbenzoësäure auf Glykokoll kann Phenylglycinorthokarbonsäure erhalten werden:



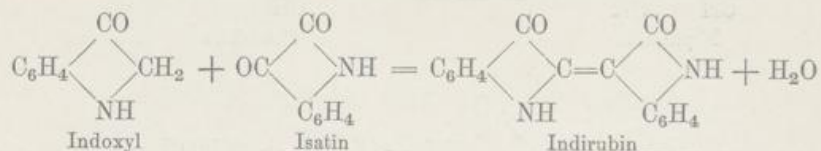


Indigrot, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ ²⁾ (Indirubin, Indipurpurin), ist mit Indigotin strukturisomer. Es bildet, aus Anilin kristallisiert, braune Nadelchen mit schwachem Metallglanz; aus konzentrierter alkoholischer Lösung scheidet es sich in dunkelpurpurroten Nadeln aus. Durch Sublimation wird es in carmoisinroten Nadeln erhalten. In organischen Lösungsmitteln löst es sich mit kirschroter Farbe, in wäßrigen Alkalien ist

¹⁾ Indoxylsäure wird unter dem Namen „Indophor“ zum Kattundruck benutzt.

²⁾ Schunck, Phil. Mag. [4] 10 73; 14 288; 15 29; 17 283. Baeyer, B. 12 (1879) 459. Schunck und Marchlewski, B. 28 (1895) 539.

es unlöslich. Durch Oxydation entsteht Isatin. Synthetisch kann es gewonnen werden durch Vermischen schwach alkalischer Lösungen von Isatin und Indoxyl. Seine Struktur entspricht derjenigen eines Indogenides (vgl. S. 512) des Isatins:



Indigbraun ist in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren fast unlöslich, löslich dagegen in verdünnten Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure. Möglicherweise besteht es aus zwei Körpern, die als Indiretin und Indihumin bezeichnet worden sind.

