

Die Wirkung des Schwefelchlorids ist offenbar der des Thionylchlorids sehr ähnlich, nur ist die Oxydationsstufe des Schwefels im ersteren Chlorid zu niedrig, so daß der auftretende elementare Schwefel, wie Pauly neuerdings gefunden hat, durch späteres Einleiten von Chlor beseitigt werden muß. Ich benutzte immer einen Überschuß von Thionylchlorid, so daß es nur zur Bildung von Schwefelchlorid kam, nicht aber von Schwefel.

Paulys Annahme, daß sich aus Chlorschwefel und Piperonal primär eine Dichlormethylenverbindung bilde, ist wohl nur wenig wahrscheinlich; Thionylchlorid jedenfalls greift, wie gesagt, unter etwa 180° nur die Aldehydgruppe an.

Die von Pauly gefundene interessante Tatsache, daß sich »Dichlorpiperonal« zum Carbonat des Methylbrenzcatechins reduzieren läßt, ist zwar ein strikter Beweis der Unrichtigkeit der Fittig-Rem-senschen Formel; ein solcher scheint mir jedoch, wie aus den obigen Bemerkungen hervorgeht, bereits vorher durch die mittels Thionylchlorid ausgeführte Reaktion von mir geliefert zu sein.

Brockwell Hall, Herne Hill, London S. E.

114. P. Friedländer:

Über den Farbstoff des antiken Purpurs aus *murex brandaris*.

[Mitteilung aus dem Chem. Labor. d. K. K. Technol. Gewerbemuseums zu Wien.]
(Eingeg. am 10. Februar 1909; vorgetr. vom Verf. in der Sitzung am 11. Jan. 1909.)

In einer früheren vorläufigen Mitteilung¹⁾ berichtete ich über die Isolierung und einige Reaktionen des Farbstoffs, der durch Belichtung der Drüsen von *murex brandaris* entsteht und konstatierte die Verschiedenheit desselben von Indigblau wie von Thioindigo, sowie die Zugehörigkeit zu den indigoiden Farbstoffen. Für die Verarbeitung von *murex brandaris* war für mich bestimmend, daß diese Schnecke am besten mit der Beschreibung der von Plinius als *purpura* bezeichneten übereinstimmt, die in erster Linie für die Herstellung der Purpurfärbungen des Altertums benutzt wurde. Allerdings wurden auch noch andere Murex-Arten wie *murex trunculus*, *erinaceus*, ferner *purpura haemostoma* (vermutlich identisch mit *buccinum* des Plinius) und *lapillus* (?) verwendet, anscheinend nur, um Nuancendifferenzen hervorzurufen, die sich von Rotviolett bis Blauviolett erstreckten; doch geht die Bevorzugung von *murex brandaris* aus der Zusammen-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 28, 991.

setzung von Haufen von zertrümmerten Schnecken hervor, die sich an verschiedenen Stätten antiker Färbereien erhalten haben.

Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß der Begriff Purpur sich hinsichtlich der Nuance seit dem Altertum nicht unerheblich bei verschiedenen Nationen geändert hat, und daß man ursprünglich damit wesentlich blautiechigere Färbungen bezeichnete als heute. In der alten Literatur häufig vorkommende Vergleiche mit Amethyst, Heliotrop, Veilchen, mit Indigodämpfen (Plinius), mit der Farbe des Meeres usw. lassen auf violette Töne schließen, die, wie verschiedentlich überliefert wird, in verschiedener Nuance und verschiedener Reinheit erzeugt werden konnten, heute aber durchgängig nicht als purpurrot angesprochen werden würden. Hiermit stimmt das Resultat meiner Untersuchung auch durchaus überein.

Durch eine Unterstützung der K. K. Akademie der Wissenschaften in Wien war ich im Sommer 1908 in den Stand gesetzt, gegen 12000 Stück *murex brandaris* zu verarbeiten, deren Beschaffung und Präparierung ich dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Direktors der K. K. Zoologischen Station in Triest, Hrn. Prof. Cori, verdanke. Auch den Leitern der deutschen Zoologischen Station in Rovigno, Hrn. Dr. Hermes, und der französischen in Tamaris-sur-mer (Toulon), Hrn. Prof. Dubois, möchte ich an dieser Stelle für ihre freundlichen Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Für die Isolierung und Reindarstellung des Farbstoffs benutzte ich mit kleinen Modifikationen das schon früher (l. c.) angegebene Verfahren. Die herauspräparierten Drüsen wurden auf Filtrierpapier gestrichen und der Farbstoff durch kurzes Belichten in der Sonne entwickelt. Hierauf maceriert man das Papier durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (1:2), wäscht den Brei wiederholt mit heißem Wasser auf der Nutsche aus und extrahiert ihn zur Entfernung von Verunreinigungen im Soxhlet mit Alkohol. Zum Extrahieren des Farbstoffs selbst eignet sich Benzoesäureäthyläther, aus welchem er sich in flimmernden, kupferglänzenden Kryställchen ausscheidet. Zur völligen Reinigung wird nochmals aus Benzoeäther, schließlich aus Chinolin umkrystallisiert (wegen der Schwerlöslichkeit durch Extraktion aus einer Soxhlet-Hülse, die in einen Kolben unterhalb des Kühlrohrs aufgehängt wird).

Die Ausbeute an reinem Farbstoff betrug 1.4 g aus ca. 12000 Schnecken. Er machte auch unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Eindruck und erwies sich bei der qualitativen Analyse als frei von Schwefel, Chlor und Jod, aber überraschenderweise stark bromhaltig. Die quantitative Bestimmung gab folgende Zahlen:

0.1503 g Stbst.: 0.2531 g CO₂, 0.0288 g H₂O. — 0.1104 g Stbst.: 7 ccm N (21°, 705 mm.) — 0.1186 g Stbst.: 0.1037 g AgBr. — 0.1201 g Stbst.: 0.1068 g AgBr.

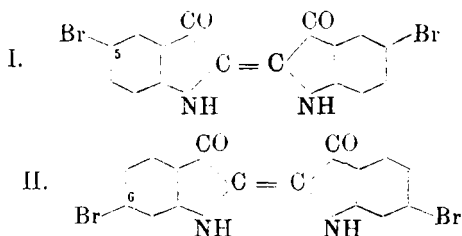
C₁₆H₈Br₂N₂O₂. Ber. C 45.71, H 1.90, N 6.67, Br 38.09.

Gef. » 45.92, » 2.13, » 6.63, » 37.40, 37.78.

Die Übereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den für C₁₆H₈Br₂N₂O₂ verlangten legt es nahe, den Farbstoff als ein Dibromderivat des Indigiblaus oder des isomeren Indirubins aufzufassen, womit auch die beobachteten Eigenschaften im Einklang stehen würden. Da die geringe, mir noch zur Verfügung stehende Menge Abbauprobversuche etwa zu Bromanilin oder Bromanthranilsäure ausschloß, war für Ermittlung der Stellung der Bromatome nur der synthetische Weg möglich. Orientierende synthetische Versuche über isomere Dibromindirubine, über die ich später berichten werde, ließen wegen der großen Differenz in den Farbreaktionen die Zugehörigkeit zu dieser 28 Isomere umfassenden Gruppe sehr unwahrscheinlich erscheinen.

Von den noch möglichen 22 Dibromindirubinen scheiden die unsymmetrisch substituierten mit großer Wahrscheinlichkeit deshalb aus, weil die farbstoffgebende, farblose Substanz der Purpurdrüse leicht löslich in verschiedenen Lösungsmitteln ist, daher voraussichtlich das halbe Molekulargewicht C₈ besitzt, und man annehmen darf, daß bei der Farbstoffbildung zwei gleiche Moleküle davon symmetrisch zusammentreten. Die Aufgabe konnte deshalb eingeschränkt werden auf einen Vergleich des Purpurs mit den 4 möglichen symmetrischen Dibromindirubinen, die ich zusammen mit Hrn. G. Deutsch nach bekannten Reaktionen darstellte; über die Eigenschaften derselben, sowie einiger unsymmetrischen Isomeren werde ich an anderer Stelle berichten.

Von diesen ist 5,5'-Dibrom-indigo (I) bereits 1879 von A. von Baeyer¹⁾ aus 5-Bromisatinchlorid dargestellt und beschrieben worden. Über 6,6'-Dibrom-indigo (II) aus *p*-Brom-*o*-nitrobenzaldehyd liegen zwei kurze Angaben von Fr. Sachs und R. Kempf²⁾, sowie Fr. Sachs und E. Sichel³⁾ vor, die für die Identifizierung mit dem Naturprodukt



¹⁾ Diese Berichte **12**, 1315 [1879].

²⁾ Ibid. **36**, 3303 [1903].

³⁾ Ibid. **37**, 1868 [1904].

nicht ausreichten. Bequemer als nach dieser Methode läßt sich das 6,6-Derivat aus *p*-Brom-*o*-toluidin über die daraus erhaltliche 4-Brom-2-aminobenzoesäure erhalten, die sich mit Chloressigsäure zu Bromphenylglycin-*o*-carbonsäure, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu Acetylbromindoxyl kondensieren läßt. 4,4- und 7,7-Dibromindigo waren noch nicht bekannt; sie lassen sich von *o,o*-Dinitrotoluol resp. *o*-Bromanilin ausgehend synthetisieren.

Ein direkter Vergleich des Schnecken-Farbstoffs mit diesen Isomeren ergab nun die Identität mit 6,6'-Dibrom-indigo, der eine von den übrigen stark abweichende rotviolette Nuance besitzt.

Zur näheren Charakterisierung seien folgende Angaben über Löslichkeitsverhältnisse und Farbenreaktionen angeführt, wobei eine Differenz bei dem natürlichen und synthetischen Farbstoff nicht konstatiert werden konnte.

Unlöslich in allen gebräuchlichen, niedriger siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, Eisessig, Aceton.

Sehr schwer löslich in siedendem Pyridin mit rotvioletter, in siedendem Petroleum mit bläulichroter, in heißem Tetrachloräthan mit rotvioletter Nuance.

Etwas leichter löslich in siedendem Nitrobenzol. Anilin, Benzoesäureäther, noch leichter in siedendem Chinolin. Die Lösungen sind in dünneren Schichten blauviolett bis blau, in dickeren rotviolett durchscheinend. Beim Erkalten tritt auch hier vollständige Abscheidung ein.

Präziser als diese subjektiven Nuancenbezeichnungen ist das Resultat der spektroskopischen Untersuchung, für deren Ausführung ich Hrn. Hofrat J. M. Eder auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Derselbe teilt mir darüber Folgendes mit:

Die von Hrn. Dr. Friedländer übermittelte Probe von »Purpur aus Schnecken« und die beiden Proben von »synthetischem Purpur« ¹⁾ und ²⁾ waren heiß gesättigte und wieder erkaltete Lösungen der Farbstoffe in Acetylentetrachlorid. Die beim Erkalten ausgeschiedenen, fein verteilten Farbstoffteilchen zeigen nach dem Aufschütteln eine bläuliche Farbe und besitzen im durchfallenden Lichte ein deutliches schmales Absorptionsband bei $\lambda = 596 \mu$ im Orangegelb. Die spektralanalytische Prüfung aller drei Farbstoffproben ergab dasselbe Maximum der Absorption. Beim Erwärmen des Acetylentetrachlorids lösen sich die Farbstoffe zu einer klaren, violetten Flüssigkeit, deren Absorption bei einer Temperatur von ca. 120–130° von mir spektroskopisch untersucht wurde. Das Absorptionsband der gesättigten Lösung

¹⁾ Aus *p*-Brom-*o*-nitrobenzaldehyd.

²⁾ Aus *p*-Brom-*o*-toluidin.

beginnt im Orange bei etwa $\lambda = 603 \mu\mu$ und erstreckt sich (allmählich verlaufend) bis ungefähr $\lambda = 565 \mu\mu$. Wird die Lösung mit der 2—3-fachen Menge des heißen Lösungsmittels verdünnt, so läßt sich in den nunmehr schmal erscheinenden Absorptionsbande die Lage des Absorptionsmaximums bei $\lambda = 585 \mu\mu$ bestimmen. Bei allen drei Farbstoffen liegt das Absorptionsmaximum der heißen Lösung in Acetylentetrachlorid an derselben Stelle des Spektrums.

Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte nur wenig, etwas mehr bei sehr gelindem Erwärmen mit braunstichig rotvioletter Nuance, die beim Erhitzen auf dem Wasserbad in ein trübes Grün umschlägt. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich der unveränderte Farbstoff in rotvioletten Flocken ab. Schwefelsäurechlorhydrin löst in der Kälte gleichfalls ohne Veränderung mit charakteristischer, rein kirschroter Nuance; beim Erwärmen tritt Farbumschlag nach Blau ein unter Bildung einer schwer löslichen Sulfosäure, doch scheint die Sulfurierung, die unter denselben Erscheinungen auch mit rauchender Schwefelsäure erfolgt, nicht glatt zu verlaufen.

Bei Einwirkung von Natronlauge und Hydrosulfit entsteht eine schwach gelb gefärbte Küpe, aus der Baumwolle echt rotstichig violett gefärbt wird.

Diese auffallend starke Nuancenverschiebung wird beim Indigo-blau nicht nur durch Brom in der Stellung 6 hervorgerufen. Der entsprechende 6.6-Dichlor-indigo, der sich nach den Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik¹⁾ aus *p*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyd (aus *p*-Chlortoluol) erhalten läßt, gibt rotviolette Färbungen im Gegensatz zu den blauen aus 5.5'-Dichlor- und 4.4'-Dichlorindigo²⁾, und Hr. Bruckner fand im hiesigen Laboratorium, daß auch der später zu beschreibende 6.6-Dimethoxy-indigo, abweichend von den Isomeren, rotviolett gefärbt ist.

Noch augenfälliger ist die Beeinflussung der Nuance durch Substitution negativer Gruppen in der Stellung 6 beim Thioindigo, dessen 6.6-Dimethoxyderivat orangerot ist, während das 5.5-Derivat eine violette Nuance zeigt. Offenbar ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß die Farbgruppe .CO.C: durch *p*-substituierende Gruppen am stärksten beeinflußt wird, welche ja auch beispielsweise auf die Reaktionsfähigkeit von Benzaldehyden eine stärkere Wirkung ausüben, als in anderen Stellungen.

Es bleibt der weiteren Untersuchung vorbehalten, zu ermitteln, ob sich aus anderen Murex- und Purpura-Arten ebenfalls 6.6-Dibrom-

¹⁾ D. R. P. 128727, Frdl. VI 571; vergl. auch Fr. Sachs u. R. Kempf, l. c.

²⁾ A. v. Janson, D. R. P. 112400, Frdl. Bd. V, 406.

indigo gewinnen läßt. oder. wie es z. T. der Fall zu sein scheint, andere Farbstoffe. Ferner wird es von Interesse sein, die Natur der farblosen Verbindung aufzuklären, aus welcher sich beim Belichten der Purpurdrüse Dibromindigo bildet. Über beides hoffe ich, weitere Mitteilungen folgen lassen zu können.

115. Hermann Leuchs und Lothar E. Weber: Reaktionen der Brucinonsäure und eine Spaltung des Brucin- Moleküls.

III. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Februar 1909.)

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns zunächst mit der Konstitutionsermittlung der Brucinonsäure beschäftigt. Diese Säure ist als Hauptprodukt bei der Oxydation des Brucins¹⁾ erhalten und ihre Formel zu $C_{23}H_{21}O_8N_2$ festgestellt worden.

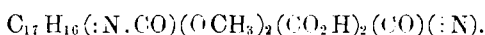
Schon früher ist durch die Darstellung von zwei verschiedenen Estern bewiesen worden, daß die Substanz zwei Carboxyle enthält. Zwei Sauerstoffatome dürften in Form von Methoxyl, ein weiteres in einer $>N.CO$ -Gruppe vorhanden sein. Denn diese Radikale sind im Brucin selbst nachgewiesen worden, und sie haben sich bei der vorsichtigen Oxydation wohl kaum verändert.

Wir haben nun auch die Funktion des letzten Sauerstoffatoms ermittelt: es liegt als Ketonsauerstoff vor.

Unter bestimmten Bedingungen konnten wir in guter Ausbeute ein schön krystallisiertes Oxim und ein Semicarbazon der Brucinonsäure gewinnen. Über ein eigentümliches Verhalten des Semicarbazons bei der Reduktion finden sich nähere Angaben im experimentellen Teil.

Die Brucinonsäure ließ sich ferner durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung sehr glatt in die um zwei Wasserstoffatome reichere Brucinolsäure überführen, eine Alkoholsäure, die als solche mit Acetylchlorid in Eisessig ein Monoacetylderivat gab.

Demnach darf man die Formel der Brucinonsäure auflösen in:



Durch den Nachweis einer Ketongruppe im Oxydationsprodukt des Brucins ($C_{23}H_{26}O_4N_2$) ist auch die noch unbekannte Funktion

¹⁾ H. Leuchs, diese Berichte **41**, 1711 [1908].