

Ein Versuch, das letzte vertretbare Wasserstoffatom der Trisulfosäure durch Brom zu ersetzen, blieb vorläufig ohne Erfolg. Es wird Schwefelsäure gebildet und man erhält Gemische, in denen, wie es scheint, Monobromdisulfo- und Dibrommonosulfooxybenzoësäure enthalten sind.

Wien, Univ.-Laborat. des Prof. L. v. Barth.

218. C. Etti: Ueber das Bixin.

[Der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien am 7. Februar 1878 vorgelegt und im Auszug mitgetheilt vom Verfasser.]

(Eingegangen am 10. April; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 7. Jahrgang dieser Berichte S. 446 habe ich die Mittheilung gemacht, dass es mir gelungen ist, aus dem Orlean des Handels, dem Fruchtbrei von *Bixa orellana* Lin., einen Farbstoff in Form einer krystallinischen Natriumverbindung abzuscheiden, aus welcher sich der Farbstoff selbst, den ich mit dem Namen „Bixin“¹⁾ bezeichnen will, in Krystallblättchen darstellen lässt.

Frühere Angaben²⁾ über diesen Gegenstand übergehend, will ich gleich damit beginnen, eine verlässliche Vorschrift zu geben, nach welcher sich das Bixin leicht und sicher gewinnen lässt, wozu ich mich des Cajenne-Orleans bediente, welches ausser dem krystallisirten Bixin noch amorphes Bixin und eine dunkelrothe, weiche, harzige Substanz enthält.

1.5 Kilo³⁾ des käuflichen von Blättern gereinigten Orleans werden in einem geräumigen Gefäss mit 2.5 Kilo 80 procentigem Weingeist, dem ungefähr 150 Gr. calcinirte Soda zugefügt wurden, im Wasserbade bei beiläufig 80° C. digerirt. Es tritt hierbei Kohlensäureentwicklung ein und der anfänglich roth gefärbte Inhalt des Gefässes verwandelt sich in einen gleichartigen, braun gefärbten Brei, während die Farbstoffe sich in Lösung befinden. Man filtrirt schnell noch warm, presst den Rückstand zwischen erwärmten Pressplatten und zieht ihn hierauf neuerdings mit 1.5 Kilo 60 procentigem Weingeist in der Wärme aus. Die Filtrate der ersten und zweiten Extraction werden vereint und

¹⁾ Preisser, der sich mit der Untersuchung des Orleans beschäftigte, bezeichnete mit diesem Namen einen amorphen, offenbar unreinen rothen Farbstoff.

²⁾ Chevreul, *Leçons de chimie appliquée à la teinture*. — Boussingault, *Annal. de chimie et de physique* II, XXVIII, 440. — John, *Chemische Schriften* II, 37. — Kerndt, *Jahresbericht* 1849, 475. — Piccard, *Dingler's polytechn. Journal* 162, S. 189. — Preisser, *Annal. d. Chemie u. Pharm.* 52, S. 382. — Bolley u. Mylius, *Journal für prakt. Chemie* 93, S. 359. — Stein, *W.*, dasselbe 102, S. 175.

³⁾ Diese Quantität auf einmal zur Extraction zu verwenden, erschien mir am vortheilhaftesten und ich habe auf solche Weise jedesmal ungefähr 15 Kilo Orlean in einer Tour verarbeitet.

mit der Hälfte ihres Volumens Wasser versetzt, wodurch ein Theil der Natriumverbindung nach dem Erkalten sich ausscheidet, während die vollständige Fällung derselben auf Zusatz der nöthigen Menge einer concentrirten Sodalösung erfolgt. Nach mehrtägigem Stehen sammelt man den Niederschlag, welcher krystallinisch ist, auf einem Tuche, und befreit ihn durch starkes Pressen von der anhängenden Mutterlauge, deren weitere Verarbeitung ich weiter unten beschreiben will. Ersterer wird zur Reinigung umkrystallisirt und zu diesem Zwecke partieweise in einem Ueberschusse von 60 pCt. Weingeist im Wasserbade bei 70—80° C. gelöst, rasch filtrirt, das Filtrat wieder, wie oben angegeben, zum vollständigen Ausfällen des Niederschlags nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Sodalösung vermischt. Das Ausgeschiedene wird nach einigen Tagen auf einem Tuche gesammelt und abgepresst, dann gleich mit verdünntem Weingeist zu einem dicken Brei angerieben und mit ziemlich concentrirter reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Das neu ausgeschiedene Bixin wird mit Wasser vollkommen ausgewaschen, gepresst und schliesslich bei 100° getrocknet.

Zur Darstellung der übrigen Orleanfarbstoffe wurden sämtliche vom Bixinnatrium abfiltrirten Flüssigkeiten verwendet. Diese werden mit HCl angesäuert, wodurch ein rother, voluminöser Niederschlag entsteht, der nach dem Auswaschen mit Wasser abgepresst und bei 20—30° C. getrocknet, dann zu einem feinen Pulver zerrieben, so lange mit Aether extrahirt wird, bis dieser nur noch schwach gelblich gefärbt abläuft. Der Aether hinterlässt nach dem Verdampfen eine schwarzrothe harzige Masse, die bis jetzt nicht näher untersucht wurde. Der in Aether unlösliche Theil ist das amorphe Bixin.

Das nach obiger Angabe dargestellte krystallisirte Bixin ist nach dem Trocknen von dunkelrother Farbe, hat einen Stich ins Violette und zeigt Metallglanz. Es erscheint in mikroskopischen, länglich vier-eckigen Blättchen, schmilzt bei 175—176° C. und verkohlt in höherer Temperatur. Es knirscht beim Reiben und wird elektrisch. In Wasser ist es unlöslich, äusserst wenig in Aether, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Chloroform und kochender Alkohol nehmen mehr davon auf. Das reine Bixin wird selbst bei längerem Aufbewahren an der Luft nicht verändert. Bei 120° C. getrocknet, liefert es bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C_{28}H_{34}O_5$ führen.

	Gefunden			Berechnet
C	74.78	74.50	74.63	74.67
H	7.52	7.75	7.71	7.55.

Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die Analyse der Kalium- und Natriumverbindungen bestätigt.

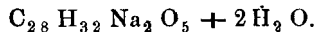
Bixinnatrium. Im Bixin können sowohl ein, als zwei Atome Wasserstoff durch Natrium ersetzt werden. Zur Darstellung der Mononatriumverbindung wurde folgendermassen verfahren. 10 Gr. Bixin wurden im Wasserbade bei 70—80° C. in 300 Cc. Weingeist von 12 pCt. unter Zusatz von 1.2 Gr. kohlensauren Natriums (wasserfreies) gelöst und filtrirt. In der Kälte scheidet sich ein Theil des Bixinnatriums in dunkelrothen, metallisch glänzenden, prächtig irisirenden Kryställchen ab, welche durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden. Aus dem Filtrate fällt Sodalösung den noch gelösten Theil der Verbindung, die getrocknet eine dunkel kupferrothe Krystallmasse darstellt. Sie ist in wässrigem Weingeist leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. In Wasser löst sie sich nicht vollständig, die Lösung ist stets trübe. Sie enthält Krystallwasser, welches sich jedoch nicht direct bestimmen lässt, da das Bixinnatrium schon beim Trocknen über Schwefelsäure Zersetzung erleidet. Es nimmt nämlich, sobald die anhängende Feuchtigkeit entfernt ist, bedeutend an Gewicht zu und seine Farbe wird hellroth. Auch in wässrigem Weingeist gelöst und auf 100° erhitzt, wird die Natriumverbindung verändert. Die anfangs intensiv roth gefärbte Flüssigkeit wird bald braunroth und erhält man sie lange genug im Sieden, so fällt, wie aus der beim Trocknen über Schwefelsäure zersetzten Verbindung, Sodalösung keinen krystallinischen Niederschlag aus und das durch H Cl frei gemachte Bixin ist amorph.

Die gefundenen Zahlen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz entsprechen der Formel $C_{28}H_{33}NaO_5 + 2H_2O$.

	Gefunden		Berechnet	
C	66.02	— 65.98	—	66.14 pCt.
H	7.64	— 7.35	—	7.28 -
Na	— 4.43	— 4.76	pCt.	4.52 -

Die zwei Atome Natrium enthaltende Verbindung des Bixins wurde dargestellt, indem 20 Gr. Bixin mit 600 CC. zwölfprocentigem Weingeist und 10 Gr. Natriumcarbonat mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wurden, wobei allerdings ein Theil des Bixins in den amorphen Zustand übergeführt wird. Nach längerem Stehen in der Kälte findet man in dem Filtrate eine zunächst harzige Ausscheidung eines Natronsalzes, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine zu einem dunkel kupferrothen Pulver zerreibliche Masse darstellt.

Die gefundenen Werthe stimmen auf die Formel



	Berechnet	Gefunden		
C	63.40 pCt.	63.27	— 63.21	—
H	6.80 -	7.02	— 7.11	—
Na	8.68 -	— 8.60	— 8.65	pCt.

Bixinkalium. Die beiden Kaliumverbindungen des Bixins wurden unter Anwendung von Kaliumcarbonat auf analoge Weise dargestellt, wie die des Natriums. Sie gleichen auch im Aussehen, Farbe und Löslichkeit der letzteren und krystallisiren ähnlich dieser mit 2 Mol. Krystallwasser, das sich durch Trocknen ebenfalls nicht ohne Veränderung entfernen lässt. Die Analyse der kaliumärmeren Verbindung liefert folgende Werthe.

	Gefunden	Berechn. f. $C_{28}H_{32}KO_5 + 2H_2O$
C	63.88 —	64.12 pCt.
H	7.27 —	7.02 -
K	— 7.54 pCt.	7.44 -

die der zweiten Verbindung hingegen folgende Resultate:

	Gefunden	Berechn. f. $C_{28}H_{32}K_2O_5 + 2H_2O$
C	59.88 —	59.78 pCt.
H	6.58 —	6.40 -
K	— 13.64 pCt.	13.88 -

Mit Ammoniak bildet das Bixin ebenfalls krystallisirende Verbindungen, dagegen mit Calcium und Barium in Wasser in Wasser und Weingeist unlösliche, amorphe Niederschläge.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird Bixin kornblumenblau gefärbt; verdünnt man mit Wasser, so fällt ein schmutzig dunkelgrüner Niederschlag. Diese Reaction lässt die geringste Menge Bixin ausnehmend deutlich erkennen.

Concentrirte Salpetersäure sowohl als übermangansaureres Kalium greifen das Bixin sehr heftig an und das Produkt ist hauptsächlich Oxalsäure. Mit Aetzkali lässt sich das Bixin nicht verschmelzen, sondern scheidet sich unter Entwicklung von stark riechenden Gasen als schwarzbraune, schwammige Masse auf der Oberfläche ab, die zuletzt verkohlt. Eine Fehling'sche Kupferlösung wird durch Bixin schon in der Kälte reducirt. Eine alkalische Lösung des Bixins wird durch Natriumamalgam nach mehrtägigem Kochen vollständig entfärbt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich eine weiche, harzige Masse ab, die einen schwach citronenartigen Geruch besitzt und mit Aether ausgeschüttelt werden konnte. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt ein farbloser, lackartig eintrocknender Rückstand, in dem sich trotz sehr langen Stehens keine Krystalle abgeschieden. Eine Analyse desselben gab Zahlen, die auf die Formel $C_{28}H_{40}O_7$ stimmen. Demgemäss hätte Bixin Wasserstoff addirt und unter dem Einflusse des Alkali Wasser aufgenommen. Das Reductionsprodukt giebt mit Na, Ca und Ba amorphe Verbindungen. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf Bixin entstehen ebenfalls Reductionsprodukte, hauptsächlich ein in Alkohol, Aether und Eisessig lösliches, gelbes Harz von der Formel $C_{28}H_{40}O_4$,

das durch den Verlust von O und durch Addition von H nach der Gleichung



entstanden sein muss.

Erhitzt man Bixin in der gewöhnlichen Weise mit Zinkstaub, so erhält man neben nicht condensirbaren flüchtigen Produkten ungefähr 14—15 pCt. eines braunen, flüssigen Destillats, aus dem Wasserdämpfe eine beinahe farblose Flüssigkeit abtreiben, während Theer zurückbleibt. Erstere lieferte nach dem Trocknen und Kochen mit Natrium beim Fractioniren Produkte, von denen ein Theil bei 140—141^o, der andere bei 156—160^o C. überging. Ein ganz unbedeutender Rest destillirte über 160^o ab. Die bei 140^o siedende Fraction liefert bei der Analyse sowohl, als auch bei einer mit dem von Goldschmiedt und Ciamician angegebenen Apparate ausgeführte Dampfdichtebestimmung Zahlen, die mit jenen eines Kohlenwasserstoffes C₈H₁₀ übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₀
C	90.40 pCt.	90.56 pCt.
H	9.55 -	9.44 -
Dichte	3.73 -	3.66 -

Durch die Oxydation mit chromsauren Kali und Schwefelsäure wurde aus dem Kohlenwasserstoffe eine Säure erhalten, die nach ihren Eigenschaften und durch die Analyse eines Bariumsalzes als Isophtalsäure erkannt wurde. Demzufolge ist der Kohlenwasserstoff Metaxylol. Der bei 156—160^o siedende Theil ist nach seiner Analyse und der gefundenen Dampfdichte identisch mit dem von E. Wroblewsky¹⁾ synthetisch dargestellten Metaäthyltoluol, indem ich bei der Oxydation ebenfalls Isophtalsäure erhielt.

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₂
C	90.02 pCt.	90.0 pCt.
H	10.00 -	10.0 -
Dichte	4.07 -	4.15 -

Die über 160^o siedende Fraction war ein Gemisch mehrerer Körper, die bei der kleinen vorhandenen Menge nicht getrennt werden konnten.

Aus dem Theer, welcher nach der Destillation mit Wasserdämpfen zurückbleibt, konnte durch eine wiederholte Destillation mit Zinkstaub, Entwässern mit Cl₂ Ca und Kochen mit Na ein farbloses, blau fluorescirendes, das Licht stark brechendes und flüssig bleibendes Oel vom Siedepunkte 270—280^o C. erhalten werden. Die mit demselben ausgeführte Analyse und Dampfdichtebestimmung stimmt annähernd auf die Formel C₁₄H₁₄. Die Bromverbindung bleibt flüssig. Zur weiteren Untersuchung fehlte es an Material.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1610.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dass das krystallisirte Bixin manche Aehnlichkeit mit den krystallisirten Terpenharzen und Harzsäuren zeigt, wofür namentlich seine schwach sauren Eigenschaften, sein Verhalten gegen schmelzendes Kaliumhydrat und die Zinkstaubreaction ¹⁾ sprechen.

Das aus dem Orlean erhaltene amorphe Bixin, welches, über 200° C. erhitzt, verkohlt, ohne zu schmelzen, verhält sich sonst gegen Reagentien, gegen Zinkstaub, wie das krystallisirte, jedoch werden seine Verbindungen mit Na und K in weingeistiger und wässeriger Lösung durch Soda nicht gefällt. Wie oben erwähnt, verändern sich die über Schwefelsäure getrockneten Natrium- und Kaliumverbindungen des krystallisirten Bixins an der Luft, sie werden heller roth gefärbt und nehmen an Gewicht bedeutend zu, ebenso zersetzen sich ihre Lösungen beim Kochen und das auf diesen zwei Wegen veränderte Bixin, mit HCl abgeschieden, hat die nämlichen Eigenschaften, wie das aus dem Orlean direct dargestellte amorphe. Die folgenden mit amorphen Bixin von verschiedener Quelle ausgeführten Analysen lassen schliessen, dass dasselbe sauerstoffhaltiger ist als das krystallisirte und aus der Uebersicht über dieselben, sowie aus dem Verhalten der genannten krystallisirten Bixinmetallverbindungen an der Luft lässt sich weiter deduciren, dass das Bixin, je nach der Dauer der Einwirkung, wechselnde Mengen von Sauerstoff aufnehmen kann.

Mylus ²⁾ Stein ³⁾

C	63.23	61.10	59.90	64.88	69.49	65.26	pCt.	60.42	68.65	pCt.
H	6.25	5.90	6.55	7.11	7.40	6.92	-	6.03	6.87	-

Die Analysen I und II wurden mit Substanzen ausgeführt, die aus zwei Proben krystallisirten Bixinnatriums abgeschieden wurden, die 1 bis 1½ Jahr der Luft ausgesetzt waren. Analyse V wurde mit einer Substanz vorgenommen, die aus einer Lösung von krystallisirtem Bixin in Soda und Wasser mit HCl gefällt wurde, welche Lösung 3 Tage lang in offener Schale unter steter Erneuerung des Wassers gekocht wurde. Analyse VI mit einer Substanz, gefällt aus über Schwefelsäure getrocknetem Bixinnatrium, nachdem dieses 17 Tage lang der Luft ausgesetzt worden war und endlich Analyse III und IV je mit amorphen Bixin, das aus zwei verschiedenen Sorten Orlean dargestellt wurde.

Die untersuchten Substanzen sind wohl Gemenge und die Analysen zeigen eben, dass eine fortschreitende Oxydation stattfindet, die sich äusserlich durch mehr oder weniger starke Entfärbung zu er-

¹⁾ Ciamician, diese Berichte XI, 269 und bisher unveröffentlichte Untersuchungen.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie 93, 359.

³⁾ Ebendasselbst 102, 175.

kennen giebt.¹⁾ Wann dieselbe ihr Ende erreicht und ob dann Körper von constanter Zusammensetzung erhalten werden, könnte nur durch sehr lange Zeit erfordernde, weitere Untersuchungen festgestellt werden. Ich will am Schlusse noch bemerken, dass die von mir angegebenen Veränderungen des krystallisirten Bixins vollkommen im Einklange mit den in der Praxis gemachten Erfahrungen stehen, nach welchen der Orleanfarbstoff als ein sehr wenig luft- und lichtbeständiger angesehen wird.

Wien, April 1878, Univ.-Laborat. des Prof. von Barth.

219. v. Rechenberg: Ueber die Einwirkung von Jod auf kohlen-saures Guanidin und Nitrosoguanidin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 12. April; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Auf die Mittheilung von Iwan Kamenski: „Ueber die Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze“²⁾ sehe ich mich genöthigt, eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Jod auf kohlen-saures Guanidin und auf Nitrosoguanidin zu veröffentlichen, welche ich in der Absicht unternommen habe, einfach substituirte Guanidine, als Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen, darzustellen, nachdem ich die Unmöglichkeit eingesehen, die freie Guanidinbase in hinreichenden Quantitäten rein zu erhalten.

a. Alkoholische Jodlösung in concentrirte kohlen-saure Guanidin-Lösung eingetragen entfärbt sich sofort. Erwärmen begünstigt die Reaction. Aus der klaren, grünlich gelben Lösung scheidet sich bei Zusatz von Wasser Jodoform aus. Im Filtrat krystallisiren beim Abdampfen kleine, farblose, würfelförmliche Kryställchen aus. Schon verdünnte Salzsäure trennt Jodwasserstoffsäure von ihnen. Sehr wahrscheinlich liegt hier das von Bannow zuerst dargestellte jodwasserstoffsäure Guanidin war. Der Vorgang ist nach Lieben's Abhandlung³⁾ über Jodoformbildung unschwer zu erklären.

b. Jod in concentrirte Lösung von kohlen-saurem Guanidin unter Erhitzen eingetragen löst sich bald in beträchtlichen Mengen. Vorher aber bildet sich auf dem Boden des Gefäßes eine dickflüssige, rothbraune, metallisch grün schimmernde Masse, jedenfalls ein Polyjodid analog den von Weltzien⁴⁾ dargestellten Superjodiden. Nach

¹⁾ Eine kleine Probe, eine Bixinnatriumlösung, mehrere Monate hindurch möglichst dem directen Sonnenlichte und dem Zutritte der Luft ausgesetzt, war fast ganz farblos geworden.

²⁾ Diese Berichte XI, 619. Ich erhielt das betreffende Heft heut Morgen zugeschickt.

³⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Suppl. VII.

⁴⁾ Ibid. 91, S. 33.