	berechnet		gefunden
C ₄	48	24,37	24,44
H ₅	5	2,54	2,63
Br	80	40,61	40,90
O ₄	64	32,48	—
	197	100,00.	

Traubensäure verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure wie Weinsäure; es wird ebenfalls eine kleine Menge einer in Aether löslichen Säure erzeugt, die nach einer Brombestimmung Monobrombernsteinsäure ist.

Ich lasse die Bildung der Monobrombernsteinsäure aus Weinsäure und Traubensäure vorerst unerklärt, werde aber demnächst auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Untersuchungen über das Orcin; von V. de Luynes *).

Das Orcin wurde 1829 durch Robiquet entdeckt, welcher zugleich einige Eigenschaften desselben kennen lehrte. Es war dann der Gegenstand bemerkenswerther Arbeiten von Dumas, Schunck, Stenhouse, Gerhardt, Laurent, Strecker u. A.

Wenn in der chemischen Geschichte des Orcins, obgleich dasselbe durch so bedeutende Chemiker untersucht wurde, doch noch einige Lücken sich finden, so muß man den Grund hierfür namentlich in der Seltenheit dieser Substanz und dem hohen Preise derselben suchen, wie dieß auch einige der eben genannten Chemiker erklärten.

*) Compt. rend. LVII, 161.

Ich mußte mich also zunächst mit der Darstellung des Orcins beschäftigen, und es ist mir, durch Zersetzung der Erythrinsäure mit Kalk unter verstärktem Druck bei 150°, gelungen, Orcin unter Umständen zu erhalten, wo so zu sagen die ganzen Kosten sich auf den Preis der zur Gewinnung des Orcins dienenden Flechten beschränken, so daß nun das Orcin, sobald die Anwendung desselben in den Künsten vortheilhaft erscheint, als ein Industrieproduct dargestellt werden kann.

Mehrere Vermuthungen sind bezüglich der chemischen Natur des Orcins ausgesprochen worden. Die meisten Chemiker betrachten es als eine neutrale Substanz; Laurent und Gerhardt haben darauf aufmerksam gemacht, daß es nach seiner Formel $C_{14}H_8O_4$ mit dem Saligenin isomer sein möge und vielleicht durch irgend welche Umwandlung mit der Salicylreihe in Verband gebracht werden könne; Rosing bemerkt, daß das Orcin sich sehr der Pyrogallussäure nähert, sowohl nach den Reactionen welche es hervorbringen kann, als nach seiner Entstehungsweise. Endlich sagt Berthelot, daß dem Orcin seine Stelle zuzukommen scheine entweder unter den zweiatomigen Alkoholen, oder vielleicht eher in eine eigenthümlichen Gruppe von Körpern, die er im Allgemeinen als die *Gruppe der Phenole* bezeichnet, und zu welcher auch die Pyrogallussäure gehören und deren charakteristisches Glied die Phenylsäure sein würde.

Die von mir angestellten Versuche haben bis jetzt in der Richtung, das Orcin mit der Salicylreihe in Verband zu bringen, kein genügendes Resultat ergeben; ich bin auch nicht glücklicher gewesen, als ich mit dem Orcin die für die Alkohole charakteristischen Reactionen hervorzubringen suchte. Ich habe dann die Eigenschaften des Orcins vergleichungsweise mit denen der Pyrogallussäure untersucht, und die

ersten Resultate der in dieser Richtung angestellten Versuche geben den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung ab.

Wenn sich auch das Orcin gegen Reagenspapiere neutral verhält, so muß man doch anerkennen, daß es sich in gewissen Fällen wie eine Säure zu verhalten scheint. Wenn man nämlich getrocknetes kohlensaures Natron in geschmolzenes Orcin einträgt, so findet eine Entwicklung von Kohlensäure statt. Wenn man eine wässrige Orcinlösung in eine Lösung von kieselсаurem Natron gießt, so wird Kieselsäure ausgeschieden. Man kann diesen Versuch in einer noch auffallenderen Weise anstellen, indem man einen Orcinkrystall in eine siedende Lösung von kieselсаurem Natron bringt. Das Orcin scheint sich nicht aufzulösen, aber bei nachheriger Untersuchung des Krystalls sieht man, daß das Orcin verschwunden und an seine Stelle gallertige Kieselsäure getreten ist. — Diese Neigung, sich wie eine Säure zu verhalten, steht in Uebereinstimmung mit schon früher bekannten Thatsachen; bekanntlich bildet das Orcin mit Bleioxyd eine bestimmte Verbindung, die von Dumas entdeckt und analysirt worden ist.

Das Orcin giebt mit den Lösungen gewisser organischer Basen Niederschläge. Setzt man eine concentrirte wässrige Orcinlösung zu einer concentrirten und schwach sauren Lösung von schwefelsаurem Chinin, so trübt sich die Flüssigkeit; nach einigen Augenblicken sammelt sich am Boden des Gefäßes eine ölartige Substanz an, die man mit etwas Wasser wascht; diese Substanz wird, der trockenen Luft ausgesetzt, fest; sie enthält Orcin und Chinin. Schwefelsаures Cinchonin verhält sich gegen Orcin in derselben Weise. — Unter denselben Umständen giebt die Pyrogallssäure mit schwefelsаurem Chinin einen krystallinischen gelben Niederschlag.

Das Chlor wirkt auf Orcin ein und wandelt es zu einem chlorhaltigen Product um, das von Schunck entdeckt und dann von Stenhouse untersucht worden ist; aber es bildet sich zugleich eine harzartige Substanz, welche die Reinigung jenes Productes hindert, so dafs die Zusammensetzung desselben nicht bestimmt werden konnte. Ich habe das chlorhaltige Product im Zustande der Reinheit dargestellt, indem ich ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure auf das Orcin einwirken liefs; die Analyse führt zu der Formel $C_{11}H_5Cl_3O_4$, und das Product ist somit dreifachgechlortes Orcin, analog dem dreifachgebromten Orcin von Laurent und Gerhardt.

Es ist nicht unnütz zu bemerken, dafs die Phenylsäure unter denselben Umständen dreifachgechlorte Phenylsäure giebt.

Uebergiefst man das Orcin mit reinem Salpetersäurehydrat, so entzündet es sich; wenn man hingegen Orcin in kleinen Portionen zu kalt gehaltener rauchender Salpetersäure setzt, so löst es sich ohne Entwicklung salpetriger Dämpfe, und Wasser scheidet dann aus der Flüssigkeit eine rothe, in Alkalien lösliche Substanz aus.

Bei einer methodischen Untersuchung der Einwirkung der Salpetersäure in verschiedenen Concentrationszuständen auf das Orcin bin ich zu Resultaten gekommen, welche in Beziehung auf die Farbstoffe, die von dem Orcin abgeleitet werden können, Interesse bieten. Bis jetzt sind diese Farbstoffe immer in der Art erhalten worden, dafs man die Flechten oder die der Bildung von Farbstoffen fähigen Bestandtheile derselben der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Ammoniak aussetzte. So hat Robiquet das Orcin in einen Farbstoff umgewandelt, indem er es unter eine Glocke neben ein mit Ammoniakflüssigkeit gefülltes Gefäfs stellte.

Auf diese Art hat auch Dumas das Orcein dargestellt, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung er ermittelte. Man kann auch eine Lösung von Orcin in Ammoniak der Luft aussetzen; nach zwei bis drei Tagen geseht die Flüssigkeit zu einer violetten Masse.

Wenn man bei Dumas' Versuch an der Stelle von Ammoniak gewöhnliche Salpetersäure, oder besser 40 grädige Salpetersäure anwendet, so daß man das Orcin bei gewöhnlicher Temperatur der langsamen Einwirkung der Salpetersäuredämpfe aussetzt, so bräunt sich die Oberfläche des Orcins allmähig; nach einigen Tagen sind die Krystalle durch ihre ganze Masse hindurch roth geworden. Das Orcin ist dann zu einem Farbstoff umgewandelt, der seinen Eigenschaften nach von dem Orcein verschieden zu sein scheint. Das in der angegebenen Weise erhaltene Product ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether; es färbt ohne Mitwirkung eines Beizmittels Wolle und Seide roth; durch Ammoniak wird es vorübergehend, durch fixe Alkalien dauernd violett gefärbt; Säuren lassen die violette Lösung in Hellroth übergehen. Dieses Product wird aus seiner wässerigen Lösung durch Chlornatrium ausgeschieden, und löst sich wieder in Wasser auf, wenn das Salz durch Auswaschen entfernt ist. Ich bin mit der genaueren Untersuchung dieser Substanz und der Lösung der Frage beschäftigt, ob sie mit den als Bestandtheile der Orseille oder des Lackmus angegebenen Körpern oder mit anderen Farbstoffen in näherem Verbande steht. Aber ich wollte jetzt schon die bemerkenswerthen Umstände kennen lehren, unter denen sich diese Substanz bildet.

Ich habe diese Versuche in dem Untersuchungs-Laboratorium der Facultät der Wissenschaften zu Paris ausgeführt.