

Eigenschaften, eröffnen die Aussicht auf eine neue Körperklasse (die Produkte der Einwirkung von Alkoholaten auf Glycine) und weisen das o-Tolyglycin als zur Zeit bequemstes Ausgangsmaterial für das Methyl-o-Toluidin nach: ein Darstellungsverfahren, das, wie der noch leichtere Zerfall des Dichlor-o-Tolyglycins lehrt, sich mit Vortheil auch auf die Gewinnung von Substitutionsprodukten des Methyl-o-Toluidins anwenden lässt.

Gossypol, ein Bestandtheil der Baumwollsam. en;

von

L. Marchlewski. ¹⁾

Die Baumwollsam. en werden bekanntlich gegenwärtig in grossen Mengen behufs Darstellung eines werthvollen Oeles verarbeitet. Neben dem Oel enthalten die Sam. en unter Anderem beträchtliche Mengen von Stärke, ein Kohlenhydrat Gossypose²⁾ oder Melitriose genannt, welches bekanntlich eine grosse Rolle in der interessanten Hypothese der Stärkeconstitution von Scheibler und Mittelmeyer³⁾ spielt, sodann Betain⁴⁾, und schliesslich eine phenolartige Substanz, deren nähere Erforschung ich mir zur Aufgabe machte.

Behufs Gewinnung des Oeles und des in ihm gelösten phenolartigen Körpers werden die Sam. en gemahlen und gepresst, und das Rohöl mit Natronlauge unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln behandelt. Der phenolartige Körper, dem ich den Namen Gossypol geben möchte, wird von der Natronlauge aufgenommen und fällt aus der Lösung stark mit Fettsäuren und seinen eigenen Oxydationsprodukten unreinigt auf Zusatz von Salzsäure heraus. Dieses Rohprodukt

¹⁾ Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.

²⁾ Dies. Journ. [2] 29, 351.

³⁾ Ber. 1893.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 30, 32.

besitzt in der Regel eine sehr dunkle Farbe, und es glückt nur unter Anwendung von viel Geduld und Mühe, das Gossypol in einigermassen reinem Zustande zu gewinnen, und diesem Umstande schreibe ich die Thatsache zu, dass, obwohl der Körper Privatmittheilungen gemäss sehr häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, derselbe niemals vorher in reiner Form isolirt werden konnte. — Das Verfahren, dessen ich mich bediente und das in der Regel zu einem wohl krystallisirten Produkt führte, ist principiell sehr einfach. Das Rohprodukt, wie ich es von einer englischen Oelfabrik erhielt und welches bereits einem Reinigungsprocesse unterworfen war (derselbe bestand in der Entfernung der grössten Menge der beigemengten Fettsäuren in Form ihrer Kalksalze) wird mit Aether extrahirt. In Lösung geht Gossypol, seine Oxydationsprodukte, welche der Lösung eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe verleihen, und wahrscheinlich auch noch mehr oder weniger bedeutende Mengen von Verunreinigungen. Diese Lösung wird verdunstet; es hinterbleibt eine dunkelbraune sich klebrig anfühlende Masse, die alsdann portionsweise in in siedenden Eisessig eingetragen wurde. Sobald Lösung erfolgte, wurde von einem geringen Rückstand abfiltrirt und erkalten gelassen. Nach einigem Stehen scheidet sich eine amorphe, dunkelbraun gefärbte Masse ab, die wiederum in Eisessig gelöst wurde. Nach 4—5 maligem Wiederholen dieser Proceduren erhält man schliesslich mikroskopische Krystalle, die dunkelbraun gefärbt sind und das noch sehr unreine Gossypol darstellen.

Die weitere Reinigung wird am besten wie folgt bewerkstelligt. Man löst die erwähnte krystallinische Masse in siedendem Alkohol und setzt zu der dunkelbraunen Lösung 50 procent. Essigsäure hinzu, und zwar so lange, bis sich eine bleibende Trübung bemerklich macht. Ist diese eingetreten, so wird die Lösung wiederum zum Sieden erhitzt und filtrirt. Nach einigem Stehen scheiden sich dann Krystalle ab, die im Vergleich zu den vorigen bedeutend heller erscheinen. Wiederholt man diesen Process 5—6 Mal, so erhält man schliesslich ein gelbes, glänzendes Produkt schön krystallisirt. Viele Versuche, das Gossypol ganz farblos zu erhalten, führten nicht zum Ziele, es scheint demnach, dass die Gelbfärbung dem

Körper eigenthümlich ist, obwohl das nicht als sichergestellt anzusehen ist.

Die oben beschriebene, ziemlich mühevoll und zeitraubende Procedur kann, im Falle ein weniger dunkel gefärbtes Rohprodukt vorliegt, etwas vereinfacht werden. Solche Präparate können sofort einige Mal aus Eisessig krystallisirt und sodann aus Mischungen von Alkohol und verdünnter Essigsäure, wie oben beschrieben, weiter gereinigt werden. Ich versuchte natürlich auch in diesem Falle die altbekannte, häufig vortreffliche Dienste leistende Methode der Reinigung mittelst essigsäurem bzw. basisch essigsäurem Blei anzuwenden. Es zeigte sich jedoch sofort, dass die Methode hier gar keinen Werth besitzt, und zwar aus dem Grunde, weil der entstandene Bleilack weder durch Schwefelwasserstoff noch Schwefelsäure gespalten werden kann.

Zusammensetzung des Gossypols.

Gossypol enthält keinen Stickstoff, scheint also mit den von Schunck aus roher Baumwolle isolirten braunen Farbstoffen nicht verwandt zu sein. Ich habe eine grosse Anzahl von Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt. Die Proben wurden, wie unten bei den verschiedenen Reihen von Analysen mitgetheilt, bei verschiedenen Temperaturen getrocknet. Es scheint jedoch, dass nur diejenigen Werthe zur Aufstellung einer Formel benutzt werden können, welche für Proben erhalten wurden, die nur über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum während mehrerer Tage getrocknet worden waren. Die bei höheren Temperaturen getrockneten Präparate veränderten sich etwas: ihre Farbe wurde dunkler und ihr Schmelzpunkt sank.

Analysen von bei 125°—130° getrockneten Proben:

Darstellung A.

1. 0,1037 Grm. gaben 0,2666 Grm. CO₂ und 0,0601 Grm. H₂O.
2. 0,1090 Grm. gaben 0,2802 Grm. CO₂ und 0,0616 Grm. H₂O.
Aschengehalt 0,38 %.

Darstellung B.

3. 0,1027 Grm. gaben 0,2617 Grm. CO₂ und 0,0573 Grm. H₂O.
4. 0,1096 Grm. gaben 0,2788 Grm. CO₂ und 0,0591 Grm. H₂O.
Aschengehalt 0,48 %.

Analysen von bei 115° getrockneten Proben.

Darstellung C.

5. 0,1175 Grm. gaben 0,2925 Grm. CO₂ und 0,0632 Grm. H₂O.
6. 0,1157 Grm. gaben 0,2869 Grm. CO₂ und 0,0607 Grm. H₂O.

Darstellung D.

7. 0,1132 Grm. gaben 0,2888 Grm. CO₂ und 0,0565 Grm. H₂O.
 8. 0,1334 Grm. gaben 0,3356 Grm. CO₂ und 0,0687 Grm. H₂O.
- Aschengehalt 0,26 %.

Darstellung E.

9. 0,1412 Grm. gaben (nach Messinger's Verfahren) 0,3557 Grm. CO₂.
- Aschengehalt 0,28 Grm.

Proben, getrocknet über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum.

Darstellung F.

10. 0,1500 Grm. gaben 0,3659 Grm. CO₂ und 0,0816 Grm. H₂O.
 11. 0,1503 Grm. gaben 0,3656 Grm. CO₂ und 0,0837 Grm. H₂O.
- Aschengehalt = 0.

Darstellung G.

12. 0,2512 Grm. gaben 0,6119 Grm. CO₂ und 0,1377 Grm. H₂O.
- Aschengehalt = 0.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammenstellung:

	1	2	3	4	5		
C	70,4 %	70,4 %	69,9 %	69,7 %	67,9 %		
H	6,5 „	6,3 „	6,2 „	5,9 „	6,0 „		
	6	7	8	9	10	11	12
C	67,8 %	68,6 %	68,7 %	68,8 %	66,5 %	66,3 %	66,4 %
H	5,8 „	5,6 „	5,7 „	—	6,0 „	6,2 „	6,1 „

Die drei letzten Werthe für C und H scheinen mir die zuverlässigsten zu sein. Aus denselben lassen sich folgende Formeln berechnen: C₁₃H₁₄O₄ und C₃₂H₃₄O₁₀, welche verlangen:

$$66,7 \% \text{ C und } 66,4 \% \text{ C}$$

$$6,0 \% \text{ H und } 5,9 \% \text{ H.}$$

Die Formel C₁₃H₁₄O₄ wird sich wohl als die richtige ergeben. Dieselbe wird jedoch nur mit Vorbehalt angeführt, da es bis jetzt nicht gelingen wollte, ein krystallisirtes Derivat des Gossypols herzustellen, dessen Analyse eine Controlle ermöglichen würde.

Eigenschaften des Gossypols.

Gossypol stellt eine schön krystallisirte, gelb gefärbte Substanz dar. Ohne Vergrößerungsgläser betrachtet, machen die Kryställchen den Eindruck von goldschimmernden Schuppen, erscheinen aber mit der Lupe oder unter dem Mikroskop betrachtet, als wohl ausgebildete, an den Enden zugespitzte platte Prismen. Der Schmelzpunkt liegt beim schnellen Erhitzen bei 188° . Proben, die bei 125° — 130° getrocknet wurden, schmolzen bei 179° — 180° . Gossypol löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Aceton und Eisessig; unlöslich ist es in Wasser. Schwefelsäure (concentrirte) nimmt es mit prachtvoll kirschrother Farbe auf und muss demnach die Rothfärbung von unreinen Baumwollölen, welche mit Schwefelsäure hervortritt, auf Gossypol zurückgeführt werden. Das Spectrum der Lösungen des Gossypols zeigt keine charakteristischen Merkmale.

In Alkalien löst sich Gossypol sehr leicht auf. Die Lösungen sind im ersten Moment gelb. Nach kurzer Zeit wird aber die Farbe prächtig violett, dann verblasst die Farbe allmählich und bleicht beim längeren Stehen gänzlich aus. Die erwähnten Farbenreactionen haben ihren Grund zweifelsohne in Oxydationsvorgängen, denn setzt man zu einer frisch bereiteten alkalischen Lösung des Gossypols etwas Wasserstoff-superoxyd hinzu, so wird die Farbe sofort violett und nach längerem Einwirken des Oxydationsmittels verschwindet sie dann gänzlich. Dieses Verhalten des Gossypols erklärt die Thatsache, warum die von der Fabrik gelieferten Rohprodukte so sehr verunreinigt sind und verhältnissmässig wenig reine Substanz liefern. — Die ammoniakalische Lösung des Gossypols ist beständiger als die alkalihaltige.

Alkalische Lösungen des Gossypol reduciren Fehling's Reagens wie auch ammoniakalische Silbernitratlösung.

Die alkoholische Lösung giebt mit Ferrichlorid eine dunkelgrüne Färbung, welche auf Zusatz von Alkalien dunkel rothbraun wird. Neutrales, wie auch basisches Bleiacetat erzeugen in der alkoholischen Lösung des Gossypols dunkelgelbe Fällungen, welche, wie bereits erwähnt, weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelsäure zersetzt werden können.

Die kirschrothe schwefelsaure Lösung kann bis ca. 150° ohne Veränderung erhitzt werden, bei 180° findet vollständige Verkohlung statt.

Brom zu einer ätherischen Lösung des Gossypols zugesetzt, wirkt auf dasselbe bromirend wie auch oxydirend ein. Es entwickelt sich hierbei Bromwasserstoff. Wird die ätherische Lösung verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt, so bildet sich eine gelbgrüne Fällung, die das Reactionsprodukt vorstellt, aber bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, und die erhaltene Lösung zeigt die beim Gossypol beobachteten Farbenveränderungen nicht mehr. Salpetersäure, kalt und concentrirt angewandt, wirkt auf das Gossypol principiell analog wie Brom. Das Reactionsprodukt hat unerquickliche Eigenschaften und ist schwierig zu reinigen.

Alkoholische Lösungen des Gossypols färben Eisenbeizen grau an. Weit mehr ausgesprochene Färbereigenschaften besitzt das Oxydationsprodukt des Gossypols in alkalischer Lösung durch Luft; die Oxydation muss sehr vorsichtig ausgeführt werden, da sonst leicht Ueberoxydirung eintritt, deren Folge die Entstehung von Produkten ist, die keine gefärbten Lacke mehr bilden. Baumwolle, die mit einer Gossypollösung behandelt wurde, beizte sich in gewissem Grade, indem sie nach dieser Behandlung basische Farbstoffe zu fixiren vermochte.

Das Verhalten des Gossypols Alkalien gegenüber deutet bereits darauf hin, dass wir es mit einer phenolartigen Substanz zu thun haben. Der Phenolcharakter kommt auch in der Fähigkeit des Gossypols, ein Acetyl- und Benzoylderivat zu liefern, zum Vorschein. Das Acetylderivat, nach der Liebermann'schen Methode dargestellt, bildet ein beinahe weisses, in organischen Solventien äusserst leicht lösliches Pulver, welches keine Anzeichen von Krystalstructure besitzt. Das Benzoylderivat, nach der Baumann-Schotten'schen Methode dargestellt, besitzt ähnliche Eigenschaften.

Gossypol ist kein Glucosid. Wird eine schwefelsaure Lösung desselben 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann die Lösung in Wasser gegossen und der erhaltene Brei 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, so

90 Marchlewski: Gossypol, Bestandth. d. Baumwollsam. en.

bekommt man nach dem Erkalten und Filtriren des ab- geschiedenen Gossypols ein Filtrat, welches keinen Zucker enthält. Das Gossypol selbst wird hierbei zu einem kleinen Theil in eine schmierige Substanz umgewandelt.

Gossypol enthält aller Wahrscheinlichkeit nach keine Alkyl- oxygruppen. Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf hohe Temperaturen, so verwandelt es sich in eine dunkle, fast schwarz gefärbte Substanz, und beim Oeffnen des Rohres ist kein Druck wahrzunehmen — ein Zeichen, dass Chlormethyl oder Chloräthyl jedenfalls nicht abgespalten wurde.

Um über die Rolle der einzelnen Sauerstoffatome des Gossypols wenigstens annähernd Aufschluss zu erhalten, wurde das Bleisalz desselben analysirt. Man bekommt es leicht an- scheinend rein, wenn man alkoholische Lösungen des Gossy- pols und Bleiacetats zusammengiesst, den gebildeten Nieder- schlag abfiltrirt, mit Alkohol, später mit Wasser wäscht und im Exsiccator trocknet. Die Zusammensetzung dieses Blei- salzes stimmt auf die Formel $C_{13}H_{12}O_4Pb$.

0,2024 Grm. gaben 0,2672 Grm. CO_2 und 0,0549 Grm. H_2O .

0,3452 Grm. gaben 0,1764 Grm. PbO .

	Berechnet:	Gefunden:
C	35,5 %	36,00 %
H	2,7 „	3,01 „
PbO	50,8 „	51,10 „

Danach enthielte Gossypol 2 Hydroxylgruppen. Sollte es mir gelingen, grössere Quantitäten des Gossypols in hinreichend reinem Zustande zu erhalten, so werde ich nicht verfehlen, diesen interessanten Körper einem gründlichen Studium zu unterwerfen und die erhaltenen Resultate an dieser Stelle mitzutheilen.

Manchester, im Mai 1899.
