Gewinnung von Morin und Moringersäure (= Maclurin); nach Hlasiwetz und Pfaundler.

Das geraspelte Gelbholz (von *Maclura tinctoria*) wird 2 bis 3 Mal mit Wasser ausgekocht, die abgeseigte Flüssigkeit auf die Hälfte des Gewichts des angewandten Holzes eingedampft und mehrere Tage stehen gelassen. Man findet dann eine ziemliche Menge eines krystallinischen gelben Absatzes, der aus Morin, Morinkalk und Moringersäure besteht; aus den Mutterlaugen bildet sich nach längerem Stehen noch mehr desselben. Man sammelt ihn auf Leinen, spült ihn mit kaltem Wasser etwas ab, kocht ihn 2 Mal nach einander mit Wasser aus und filtrirt die Abkochungen siedend. Hierbei löst sich Moringersäure, während Morin und Morinkalk ungelöst bleiben. Dieses letztere Gemenge erhitzt man mit salzsäurehaltigem Wasser, um den Kalk auszuziehen, wäscht das Ungelöste mit Wasser gut aus, löst es in heissem Weingeist, filtrirt heiss und mischt das Filtrat sogleich mit $\frac{2}{3}$ seines Volumens heissem Wasser. In der Ruhe krystallisirt daraus das Morin in gelben Nadeln fast vollständig heraus; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist wird es gereinigt. Die Lösungen müssen durch CaO - und Fe_2O_3 -freie Filter filtrirt werden. Zur Entfernung bräunlicher Zersetzungsproducte bewirkt man in der Morinlösung durch Bleizucker einen Niederschlag, zersetzt denselben in der erwärmten Flüssigkeit durch HS und filtrirt die nun noch strohgelbe Lösung des reinen Morins vom PbS ab. Fällt man diese Lösung dann mit Wasser, so erscheint der Morinniederschlag fast farblos.

Eigenschaften des Morins = $\text{C}^{24}\text{H}^8\text{O}^{10} + 3\text{HO}$ = $\text{C}^{24}\text{H}^{10}\text{O}^{12} + \text{HO}$ (lufttrocken); $\text{C}^{24}\text{H}^8\text{O}^{10} + 2\text{HO}$ (bei 100°C . getrocknet); $\text{C}^{24}\text{H}^8\text{O}^{10} + \text{HO}$ (bei 120° bis 200°C .); $2(\text{C}^{24}\text{H}^8\text{O}^{10}) + \text{HO}$ (bei 250 bis 298°C . getrocknet). Das Morinanhydrid = $\text{C}^{24}\text{H}^8\text{O}^{10}$ sublimirt unzersetzt, obgleich schwierig nahe bei 300°C . in gelblichen Krystallen.

Das lufttrockene Morin bildet glänzende zu Büscheln verwachsene, 1 bis 3 Linien lange gelbe Nadeln. Es ist fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, weniger leicht löslich in Aether, unlöslich in C_2S_4 , löslich in Essigsäure. Alkalien und alkalisch reagirende Salze wie phosphorsaures und borsaures Natron lösen es sehr schnell mit tiefgelber

Farbe; Säuren fällen daraus unverändertes Morin. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tief olivengrün.

Eine ammoniakalische Lösung des Morins reducirt aus AgO , NO^5 schon in der Kälte metallisches Silber. Noch eine sehr verdünnte alkalische Morinlösung reducirt das Cu^2O^2 zu Cu^2O bei der Trommer'schen Probe. Das lufttrockene Morin verliert bei Temperaturen bis 298°C . erhalten höchstens 10 Proc. HO. Die Schwierigkeit das HO völlig und ohne die Substanz zu zersetzen auszutreiben, theilt das Morin mit dem Quercetin.

Morinkali = KO , $\text{C}^{24}\text{H}^9\text{O}^{11}$, gelbe leichte Nadeln.

Morinnatron = NaO , $\text{C}^{24}\text{H}^9\text{O}^{11}$, desgleichen.

Morinkalk = CaO , $\text{C}^{24}\text{H}^9\text{O}^{11}$, gelber Niederschlag durch CaCl in Morinkalilösung.

Morinbaryt = BaO , $\text{C}^{24}\text{H}^9\text{O}^{11}$.

Morinbleioxyd, gelber Niederschlag, den alkoholische Bleizuckerlösung in alkoholischer Morinlösung bewirkt, mit 44,3 bis 45,8 Proc. Bleioxydgehalt.

Morinzinkoxyd = ZnO , $\text{C}^{24}\text{H}^9\text{O}^{11}$, seideglänzende Nadeln, unlöslich in Wasser.

Morinammoniak = $2\text{H}^3\text{N}$, $\text{C}^{24}\text{H}^8\text{O}^{10}$, intensiv gelbe Verbindung.

Brommorin = $\text{C}^{24}\text{H}^7\text{Br}^3\text{O}^{12}$ nadelförmige Krystalle.

Löst man Morin in Wasser auf, dem man einige Tropfen Natronlauge zugesetzt hat und bringt Natriumamalgam hinzu, so bemerkt man indigblaue Färbung, darauf wird das Gemisch grün, dann gelbbraun, zuletzt strohgelb. Jetzt bewirkt Salzsäure keine Abscheidung von Morin mehr, denn dieses ist vollständig in Phloroglycin $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^6$ verwandelt, welches man der sauren Lösung durch Schütteln mittelst Aether entziehen kann. $\text{C}^{24}\text{H}^{10}\text{O}^{12} + 2\text{H} = 2\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^6$.

Wirkt Natriumamalgam auf eine mit HCl angesäuerte Morinlösung, so nimmt die Flüssigkeit, die man fortwährend durch HCl sauer erhält, eine Purpurfarbe an, wird dann rothgelb, rein gelb, zuletzt gelblich und enthält dann ebenfalls Phloroglycin.

Unterbricht man aber die Einwirkung des Natriumamalgams, sobald die Purpurfarbe am intensivsten ist, indem man die Flüssigkeit vom Amalgam abgiesst, vom abgeschiedenen NaCl abfiltrirt und im Wasserbade concentrirt, so erhält man glänzend purpurrothe Prismen von Isomorin $\text{C}^{24}\text{H}^8\text{O}^{10} + 2\text{HO}$, deren alkoholische Lösung einen Dichroismus wie Uranglas zeigt (gelbe Farbe und grünen Reflex); mit Alkalien wird sie

grasgrün. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung, bei längerem Stehen derselben wird sie durch Bildung von gewöhnlichem Morin wieder weingelb. Isomorin bildet sich auch bei Behandlung einer Lösung von Morin in erwärmter concentrirter HO, SO_3 und Behandlung der mit etwas Wasser verdünnten Lösung mit granulirtem Zink; das Endproduct dieser Reaction ist aber auch hier Phloroglycin.

Morin mit Kalihydrat geschmolzen liefert Phloroglycin und zuweilen eine kleine Menge von Oxalsäure, somit kein weiteres Zersetzungsproduct. Es sind bekanntlich vornehmlich Verbindungen von der Natur der Aldehyde, die sowohl mit H , als auch mit KO, HO identische Producte liefern können, z. B. Bittermandelöl, welches in beiden Fällen Benzalkohol liefert.

Unter den Producten der trockenen Destillation des Morins findet sich etwas Phloroglycin.

Maclurin (sogenannte Moringersäure).

Dasselbe befindet sich in der vom rohen Morin abfiltrirten Flüssigkeit. Man dampft sie etwas ein und erhält nach dem Erkalten einen Theil desselben in Krystallen, aus der davon abfiltrirten Mutterlauge fällt auf Zusatz von HCl eine neue Menge desselben. Man reinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser (HCl zersetzt das Maclurin nicht). Nach Delffs entfärbt man die Krystalle durch Pressen zwischen Papier unmittelbar nach dem Anschliessen. Zuletzt erhält man farblose Krystalle. Auch durch Auflösen der Krystalle in heissem Wasser, Zusatz von etwas Essigsäure und Bleizucker, Einleiten von HS entfärbt das PbS die Lösung bis auf schwach gelbliche Färbung und man erhält eben solche Krystalle. Die Trennung des Maclurins von Morin beruht also auf der reichlichen Löslichkeit des Maclurins in heissem Wasser, worin sich Morin nur spurenweise löst.

Das Maclurin wird erst bei 130 bis 140° C. wasserfrei = $\text{C}^{26}\text{H}^{10}\text{O}^{12}$. Das bei 100° C. getrocknete enthält noch 2 HO bis 3 HO .

Behandelt man dasselbe mit concentrirter Lösung von Aetzkali in der Hitze, so zerfällt es in Phloroglycin und Protocatechusäure nach der Gleichung

Das Maclurin kann also als protocatechusaures Phloroglycin = Phloroglycin-Protocatechusäure $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{O}^5, \text{C}^{14}\text{H}^5\text{O}^7$ angesehen werden.

Der Name Moringersäure für diese Verbindung ist unpassend, da dieselbe keine Säure ist.

Kocht man eine nicht zu concentrirte Lösung von Maclurin mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so liefert es Phloroglycin $C^{12}H^6O^6$ und Machromin = $C^{28}H^{10}O^{10}$. Letzteres entsteht dabei aus der Protocatechusäure nach der Gleichung

Das Machromin $C^{28}H^{10}O^{10} + 6 HO$ bildet farblose flimmernde Kryställchen (feine Nadelchen), die sich an der Luft und im Lichte, so wie beim Trocknen in der Wärme rasch dunkelblau färben. Schwerlöslich selbst in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Eine wässerige kochend bereitete Lösung wird allmählig beim Stehen an der Luft tief veilchenblau und giebt auf HCl-Zusatz einen amorphen indigblauen Niederschlag.

Eisenchlorid giebt in einer sehr verdünnten weingeistigen Lösung des Machromins eine schön violettrothe, weiterhin königsblau werdende Färbung.

Trommer'sche Kupferoxydlösung wird durch Machromin beim Erwärmen reducirt.

Concentrirte HO, SO^3 löst das Mochromin mit orangerother, dann gelb, beim Erwärmen smaragdgrün werdender Farbe; diese bleibt auch beim Verdünnen, mit Alkali übersättigt, wird die Flüssigkeit violett. Die 6 HO entweichen bei 100 bis 130° C. Machromin wird durch Bleizucker gefällt.

Der aus Maclurin durch Eisenchlorid erzeugte dunkelindigblaue Körper löst sich leicht in Alkohol und wird daraus durch Wasser nicht gefällt.

Die angesäuerte Lösung wird durch Zn- oder Natriumamalgam entfärbt und giebt dann an Aether wieder Machromin ab. Das Machrominblau hat die Formel $C^{28}H^8O^{10}$.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Maclurin in alkalischer Lösung entstehen Phloroglycin und ein amorpher in Wasser, Alkohol und Aether löslicher, durch Bleizucker fällbarer Körper = $C^{28}H^{12}O^{10}$, der mit Eisenchlorid eine grasgrüne Färbung giebt, die mit NaO, CO^2 roth wird; er giebt bei der trocknen Destillation Krystalle von Brenzcatechin.

Protocatechusäure = $C^{14}H^6O^8$. Die nächsten Reactionen für ihre Erkennung sind die eigenthümlich blaugrüne Färbung ihrer Lösung mit Eisenoxydsalzen, das

Rothwerden dieser Färbung auf Zusatz von NaO, CO² und die schön violette Färbung, welche die Säurelösung mit Eisenoxydsalzen giebt, wenn man sie zuvor mit BaO, CO² abgesättigt hat. (Diese Reaction theilt sie mit dem Brenzcatechin. Hlasiwetz.) (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-phys. Cl. 50. Bd. 1. Heft. II. Abth. S. 6—57. Vergl. auch Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127. S. 351 und Arch. d. Pharm. Bd. 113. S. 255.*) *H. Ludwig.*

Quercitrin.

Hlasiwetz und Pfaundler geben demselben die Formel C⁶⁶H³⁰O³⁴ (wasserfrei). Die Spaltung desselben in Quercetin = C⁵⁴H¹⁸O²⁴ und in Isodulcit = C¹²H¹⁴O¹² wird ausgedrückt durch

Quercetin = C⁵⁴H¹⁸O²⁴ kann durch die Formel repräsentirt werden

Quercetinsäure = C³⁰H¹⁰O¹⁴ kann zerfallen in C¹⁶H⁶O¹⁰ = Quercimerinsäure und in C¹⁴H⁶O⁸ = Protocatechusäure.

Quercetin liefert mit Kalihydrat geschmolzen Phloroglycin = C¹²H⁶O⁶. (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. II. Abth. S. 52. Vergl. Arch. d. Pharm. Bd. 113. S. 256.*) *H. Ludwig.*

Ueber Catechu, Catechin und Kino

hat H. Hlasiwetz Mittheilungen gemacht. Rohes Catechu sowohl wie auch das daraus dargestellte Catechin liefern, wenn man sie in dem Verhältnisse von 1:3 mit Kalihydrat schmilzt, Protocatechusäure = C¹⁴H⁶O⁸ und Phloroglycin = C¹²H⁶O⁶, wie J. Malin durch Versuche zeigte. Kraut und van Delden fanden schon die Protocatechusäure, aber nicht das Phloroglycin. Sie stellen für das Catechin die Formel C²⁴H¹²O¹⁰ auf und sagen: „Das Catechin enthält den Atomencomplex des Brenzcatechins zweimal oder, was wahrscheinlicher ist,