XXXI.

Ueber Morindin und Morindon; ein Beitrag zur
näheren Kenntniss derselben.

Von

W. Stein.

Anderson hat, wie bekannt, zuerst aus der Wurzelrinde der *Morinda citrifolia* (in Indien *Sooranjee*; auf Java *Tangkoedoe* genannt, und von den Eingeborenen zum Färben benutzt), einen gelben Farbstoff ausgeschieden und *Morindin* genannt. Aus diesem erhielt er durch Sublimation das *Morindon*, wobei er die Vermuthung aussprach, dass auch concentrirte Schwefelsäure das Morindin in Morindon zu verwandeln im Stande sei.

Nachdem Rochleder die Ruberythrinsäure entdeckt hatte, welche mit dem Morindin der Beschreibung nach eine eben so grosse Aehnlichkeit besitzt, als das Morindon mit dem Alizarin, hielt er es für möglich, dass beide mit den Farbstoffen des Krapps identisch seien.

In neuester Zeit (Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie von H. Will 1864, S. 543) erblickte Stenhouse eine Bestätigung der Ansicht von Rochleder in den Versuchen von Stokes, welche die optische Uebereinstimmung der Lösungen von Morindon und Alizarin in Aether und Natron dargethan hatten.

Durch die Güte des Dr. de Vry kam ich in den Besitz einer geringen Menge Wurzelrinde von *Morinda citrifolia*, welche er während seines Aufenthaltes auf Java von einem in seinem Garten gewachsenen Baum selbst gesammelt hatte. Ueber die Aechtheit des Materials kann somit kein Zweifel sein; nur ist zu bemerken, dass die Rinde, wie Dr. de Vry mir mittheilte, auf dem Transport zur See nass geworden war.

Die Rinde wurde mit Weingeist kochend ausgezogen, die erhaltene Lösung durch unvollständige Fällung mit Bleiessig und Behandlung des Filtrats mit Schwefelwasserstoff — das durch Abdestilliren des Alkohols erhaltene Morindin aber durch mehrmalige Wiederholung der so eben angeführten Behandlung und schliesslich durch oft wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Das so gereinigte Präparat wurde dann noch, um es von etwa beigemischtem Morindon und Fett zu befreien, so lange mit Aether ausgezogen, als dieser noch etwas aufnahm.

Das so erhaltene Morindin besass alle wesentlichen Eigenschaften, welche Anderson von ihm anführt. Ich liess ausserdem durch den Assistenten, Herrn Nashold, seine Löslichkeit ermitteln, welcher fand, dass es in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur so gut, wie unlöslich ist. Kalter Essigäther löste $\frac{1}{2400}$; kochend lösten: Amylalkohol $\frac{1}{1080}$, Methylalkohol $\frac{1}{417}$, Aethylalkohol $\frac{1}{3746}$, 80procentiger Weingeist $\frac{1}{156}$; nach dem Erkalten während 18 Stunden blieb im letzteren Falle $\frac{1}{3080}$ gelöst, Wasser $\frac{1}{270}$; nach dem Erkalten blieb $\frac{1}{8095}$ gelöst. Die wohlbekannte Erfahrung, dass selbst durch längere Zeit fortgesetzte Berührung der festen Substanz mit dem Lösungsmittel in gewöhnlicher Temperatur derselbe Sättigungsgrad, wie in einer kochend bereiteten und hinreichend lange erkalteten Lösung nicht er-

reicht wird, wiederholte sich auch hier. Alkalische Kupferlösung wird durch Morindin nicht reducirt.

Die kochend gesättigten wässerigen Lösungen hatten eine braunrothe Farbe und setzten beim Erkalten einen Theil des Gelösten im amorphen, gallertartigen Zustande und von braunrother Farbe ab, wie es Anderson schon beobachtet hat. Unter dem Mikroskop betrachtet, bestand diese Gallert aus kugeligen, den Hefenzellen ähnlichen Körpern. Anfänglich glaubte ich, in ihr einen vom Morindin verschiedenen Körper vor mir zu haben, ich fand aber durch die Analyse seine Zusammensetzung mit der des krystallisirten Antheils übereinstimmend. Durch Lösen in Weingeist und Abdampfen dieser Lösung schied er sich auch in den dem Morindin eigenthümlichen goldgelben Krystallnadeln aus.

Wenngleich die oft wiederholten Reinigungsoperationen erwarten liessen, dass mein Präparat rein sei, so erhielt ich doch bei der damit vorgenommenen Analyse keine übereinstimmenden Zahlen und fand durch fractionirte Krystallisation, dass neben dem Morindin ein an Sauerstoff reicherer, wahrscheinlich durch Oxydation desselben entstandener Körper vorhanden war, den ich indessen bei der geringen, mir zu Gebote stehenden Menge an Material nicht so zu isoliren vermochte, um über seine Natur ins Klare zu kommen oder die Zusammensetzung des Morindins mit Sicherheit festzustellen. Ich habe mich daher um weiteres Material nach Batavia gewendet und gebe vorläufig nur, was mit Sicherheit angeführt werden kann.

Die Bestimmung des Wassergehaltes erwies sich beim Morindin wegen seiner bedeutenden Hygroskopicität besonders schwierig. Ich brachte daher das über Schwefelsäure getrocknete Material, auf einem Schiffchen abgewogen, in die Verbrennungsröhre, die vollständig, wie zur Elementaranalyse vorgerichtet war, erhitzte letztere 2—3" hinter dem Schiffchen durch einige Brenner und liess nun langsam einen erhitzten Luftstrom über die Substanz streichen. Sehr bald erschien Wasser in der Chlorcalciumröhre und dieses verschwand nach einiger Zeit, ohne bei einer etwas stärkeren Erhitzung des Luftstromes und Abkühlung der Kugel der

Chlorcalciumröhre mit Aether wieder zum Vorschein zu kommen.

Nun wurden alle Apparate wieder gewogen, um sicher zu sein, dass keine Zersetzung der Substanz stattgefunden hatte und dann aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres der Wassergehalt berechnet. Diese Art der Wasserbestimmung scheint mir in allen Fällen, wo sie nicht durch Flüchtigkeit der Substanz unanwendbar ist, empfehlenswerth, weil man stets die Controle über eine etwa stattgefundene Zersetzung beim Trocknen üben kann. Zugleich nimmt sie auch nur wenig Zeit in Anspruch, da sie, die Wägungen mitgerechnet, in einer Stunde wohl in den meisten Fällen zu beendigen ist *).

Auf diese Weise erhielt ich folgende Zahlen:

a) 0,2585 Subst.	= 0,014 Wasser	= 5,4 p.C.
b) 0,252 "	= 0,012 "	= 4,4 "
c) 0,2245 "	= 0,009 "	= 4,0 "
d) 0,235 "	= 0,006 "	= 2,5 "
e) 0,252 "	= 0,006 "	= 2,3 "
f) 0,300 "	= 0,007 "	= 2,3 "

Die letzten Bestimmungen waren mit einer lange Zeit über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz ausgeführt; es scheint daher, als ob das Morindin einen Theil seines Krystallwassers über Schwefelsäure abgäbe. Sicher ist, dass es solches enthält.

Ob dieses als ein Unterschied von Ruberythrinsäure anzusehen ist, lasse ich für jetzt dahin gestellt, da Rochleder nur anführt, dass seine *im Vacuum* getrocknete Substanz die gleiche Zusammensetzung, wie die bei 100° getrocknete besessen habe. Ganz positiv unterscheidet sich das Morindin aber durch seine Löslichkeit in Aether und der Entdecker der Ruberythrinsäure, dem ich eine kleine Probe meines Morindins zuschickte, hat die Güte gehabt, mir mitzutheilen, dass auch noch andere Verschiedenheiten sich zeigen. Der Morindinbaryt besitzt, wie er mir schreibt, einen Stich in's Violette, der dem ruberythrinsaurem fehlt. Die Farbe der

*) Ausführlicheres über diese Methode behalte ich mir vor, in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie zu veröffentlichen.

Lösung in Kalilauge ist eine andere und es tritt beim Kochen derselben eine Veränderung langsamer ein, als bei Ruberythrinsäure; auch kommt die Farbe des Alizarins dabei nicht zum Vorschein.

Das von mir dargestellte Morindin ist hiernach nicht identisch mit Ruberythrinsäure, kann sie auch nicht einmal als Gemengtheil enthalten, da Aether diess zu erkennen geben müsste.

Dagegen steht es der letzteren allerdings sehr nahe, insbesondere auch dadurch, dass es ein Glucosid ist. Es wird nicht bloß durch trockene Erhitzung, sondern auch in weingeistiger oder wässriger Lösung durch Salzsäure oder Schwefelsäure gespalten. Der entstehende Spaltungskörper ist unkrystallisirbar, reducirt alkalische Kupferlösung und erleidet schon bei 100° während des Trocknens eine Zersetzung unter Bräunung.

Ich habe das Morindon auf trockenem und auf nassem Wege dargestellt. Bei der Darstellung auf trockenem Wege beobachtete ich die Temperatur des Schmelzens und des Sublimirens. Bei 155°, noch lange bevor das Morindin schmolz, zeigte sich ein schwaches Sublimat; erst beim weiteren Erhitzen bis 230° hatte sich so viel angesammelt, dass es krystallinisch erschien, aber eine Schmelzung des Morindins trat erst von 245° an ein. Neben einem nicht definirbaren, nicht angenehmen Geruche, war der nach gebranntem Zucker zu bemerken. Die Menge des erhaltenen Morindons betrug 45,394 p.C. vom Gewichte des wasserfreien Morindins.

Die Umwandlung des Morindins in Morindon erfolgt auf nassem Wege am zweckmässigsten auf die Weise, dass man dasselbe mit Wasser und Weingeist zu etwa gleichen Volumen unter Zusatz von Salzsäure in einem Kolben mit stehendem Kühler mehrere Stunden, überhaupt so lange kocht, bis eine Probe mit dem zwanzigfachen Volumen Aether geschüttelt, nach einigem Stehen Nichts ausscheidet. Wenn nicht alles Morindin in der Flüssigkeit beim Beginn des Versuchs sich gelöst haben sollte, so muss noch Weingeist zugesetzt werden, da die Spaltung sonst nur unvollständig erfolgt. Obgleich

sich während des Versuches wenig Morindon abscheidet, stösst die Flüssigkeit beim Kochen sehr heftig und es kann diess auch durch eingelegte Platinspiralen nicht ganz beseitigt werden.

Beim Erkalten scheidet sich der grössere Theil des Morindons aus der dunkelgelbrothen Flüssigkeit mit lebhaft rothgelber Farbe aus. Durch Abdestilliren des Alkohols bis auf ein geringes Volumen erhält man den Rest von weniger lebhafter und weniger reiner Farbe. Die Ausbeute betrug in diesem Falle 51,238 p.C. des wasserfreien Morindins. Ob die eine oder die andere Zahl die richtigere ist, kann erst durch wiederholte Versuche entschieden werden.

Auch bei der Reinigung sowohl des auf oben angegebene Art, als des durch Sublimation erhaltenen Morindons zeigten sich Erscheinungen, welche auf ein Gemenge mehrerer Körper hinwiesen, die ich vor der Hand ausser Betracht lasse, indem ich nur die Eigenschaften des durch vielfaches Umkrystallisiren gereinigten Productes und dessen Zusammensetzung, vorbehältlich späterer genauerer Feststellung anführe.

Was Anderson von den Eigenschaften des Morindons anführt, habe ich, ebenso wie für das Morindin, im Wesentlichen zu bestätigen. Am meisten charakteristisch für dasselbe ist die Färbung durch Schwefelsäure. Wird die Lösung in einem Porcellanschälchen vorgenommen, so erscheint die Farbe zuerst indigblau, nach kurzem Stehen zeigt sich um dieses Blau ein schöner Ring von Zinnoberfarbe, die in der Nähe des Blau in Rosa und Carmoisin übergeht, nach mehreren Stunden wird die ganze Flüssigkeit purpurroth, zuletzt schmutzig gelbroth. Aber auch in diesem Stadium der Verfärbung tritt auf Zusatz eines Ueberschusses von Aetznatronlauge noch dunkelviolette Färbung ein. Das Morindon scheint also nicht zerstört, sondern nur in eine andere Verbindung mit der Schwefelsäure eingegangen zu sein. Alizarin löst sich bekanntlich mit Purpurfarbe in Schwefelsäure und diese Verschiedenheit habe ich bei öfter wiederholten Versuchen stets in unveränderter Weise beobachtet, während die Färbungen durch Aetznatron und kohlensaures Natron in verschiedenen Versuchen für beide Stoffe nicht gleichbleibend

ausfielen. — Eisenchlorid färbt eine alkoholische Morindonlösung schwarzgrün, eine Alizarinlösung rothbraun.

Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke färbt sich beim Erhitzen mit Morindon zuerst braunroth, endlich blassgelb und es hinterbleibt nach dem Verdunsten der Säure ein Rückstand von gelbrother bis braunrother Farbe, dessen Gewicht in einem Versuche nur 22,5 p.C. vom Gewichte des angewendeten Morindons betrug. Schon hieraus liess sich schliessen, dass er nicht aus Phthalsäure bestehen werde. Er wurde auf mehrere Uhrgläser vertheilt der Sublimation unterworfen, wodurch bei gleicher Behandlung des Alizarins, die Phthalsäure leicht und am schönsten erhalten wird *). Ich erhielt dabei zwar ein krystallinisches Sublimat, allein die Krystallgestalt desselben, sowie ein Geruch nach Ameisensäure während der Sublimation, endlich die vollständige und leichte Löslichkeit in kaltem Wasser liessen erkennen, dass es nicht Phthalsäure sei — es erwies sich in der That bei näherer Prüfung als *Oxalsäure*.

Das Morindon, was ich unter den Händen hatte, ist hiernach nicht identisch mit Alizarin, obgleich es ihm in seinen Eigenschaften ausserordentlich nahe steht. Gerade diese grosse Aehnlichkeit lässt es aber nicht unmöglich erscheinen, dass neben Morindon Alizarin auftreten kann und Stenhouse und Stokes wirklich Alizarin vor sich gehabt haben.

Die optische Prüfung, welche ich ebenfalls ausführte, stimmt damit ganz überein. Ich benutzte dazu Lösungen in absolutem (99 p.C.) Alkohol — in Aether — und in einem Gemisch von kohlensaurem und Aetznatron, in welchen je gleiche Mengen vom Alizarin und vom Morindon enthalten waren. Ein Gemisch von kohlensaurem und ätzendem Natron war ich anzuwenden genöthigt, weil in kohlensaurem Natron allein das Morindon nicht in genügender Menge resp. viel weniger als das Alizarin sich löste. Es erwies sich übrigens auch die Löslichkeit des Morindons in Alkohol und Aether auffällig geringer als die des Alizarins. — Der Apparat, wel-

*) Nebenbei mag hier bemerkt sein, dass ich bei meinen Versuchen mit Alizarin durch Gypslösung keine Oxalsäure neben Phthalsäure nachweisen konnte.

cher zu den Versuchen diene, war ein Spectroskop von Steinheil mit einem Flintglasprima. Das Zimmer war nicht verfinstert und das Sonnenlicht wurde durch den Spiegel eines Heliostaten in die Seh-Achse des Instrumentes geworfen. Die Fraunhofer'schen Linien waren sehr deutlich zu sehen.

1) *Alkoholische Lösung*: Morindon absorbirte Violett, Blau und Grün bis nahe zur Fraunhofer'schen Linie b'. Alizarin dagegen bis über die Linie E hinaus.

2) *Aetherische Lösung*: verhielt sich ebenso. Bei Verdünnung der Lösungen auf die Hälfte der Concentration trat eine wesentliche Aenderung in den Erscheinungen nicht ein.

3) *Natronlösungen*: Alizarin zeigt Absorptionsstreifen bei B im Roth und bei E im Grün. Bei Verdünnung werden diese schwächer. Morindon zeigt dieselben Absorptionsstreifen und soweit ich es zu bestimmen vermochte, an denselben Stellen. Beim Verdünnen verschwinden sie.

Eine alkoholische Lösung des Morindons wurde durch Barytlösung unter einer Glasglocke über gebranntem Kalke so gefällt, dass das Filtrat durch Barytwasser noch eine geringe, mit Schwefelsäure aber keine Fällung erlitt. Der tief veilchenblaue Niederschlag wurde mit Weingeist ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,148 verloren bei 100—110° an Wasser 0,004 = 2,703 p.C.
0,144 wasserfreie Substanz lieferte 0,084 kohlen-sauren Baryt, entsprechend 0,065 Baryumoxyd = 45,31 p.C.

Das über Schwefelsäure getrocknete aus 80procentigem Weingeist auskrystallisirte Morindon verlor beim Erhitzen bis auf 120° kein Wasser.

1) 0,140	lieferten	0,3065 CO ₂	=	0,10609 C
	"	0,0415 HO	=	0,00461 H
2) 0,0739	"	0,2035 CO ₂	=	0,0555 C
	"	0,021 HO	=	0,00233 H
in 100 Theilen		1.		2.
Kohlenstoff		75,780		75,101
Wasserstoff		3,293		3,157

Diese Zahlen weichen allerdings von denen Anderson's bedeutend ab. Da dieser jedoch mit zu geringen Mengen Substanz gearbeitet zu haben scheint, um eine Reinigung seines

Materials durch fractionirte Krystallisation vorzunehmen, so erklärt sich die Verschiedenheit unserer Zahlen hinreichend. Denn das rohe Morindon ist, wie ich schon oben angedeutet habe, gemischt mit wenigstens einem Stoffe von geringerem Kohlenstoffgehalt. Ich erhielt deshalb selbst auch bei einigen Analysen geringere, denen Anderson's nahekommende Zahlen für den Kohlenstoff und gebe die obigen nur mit dem Vorbehalt späterer Bestätigung durch die für das Morindin und wo möglich den Morindinzucker festgestellten Zahlen. Die obigen Zahlen führen zu einer Formel, welche eine nahe Beziehung des Morindons und Alizarins erkennen lässt, wenn die Formel des letzteren selbst geändert wird.

Bolley hat nach meiner Ansicht vollkommen Recht, wenn er darauf aufmerksam macht (Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1864, S. 543), dass die meisten Analysen des Alizarins einen grösseren Wasserstoffgehalt resp. Kohlenstoffgehalt aufweisen, als die Formel verlangt und giebt auch für das wohlgereinigte Purpurin neue, von dem früheren abweichende procentale Zahlen, C 68,01, H 3,58. Anstatt der Formeln, welche er aufstellt für Alizarin $C_{40}H_{14}O_{12}$, für Purpurin $C_{40}H_{12}O_{12}$, würde ich aber für das Alizarin der von Schunck $C_{14}H_5O_4$ den Vorzug geben, weil dadurch der Ueberschuss an Kohlenstoff in den Analysen und das dadurch veränderte Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff dem Purpurin gegenüber besser zum Ausdruck kommt. Die Formel Schunck's müsste jedoch verdoppelt werden. Alsdann wäre Alizarin $C_{28}H_{10}O_8$; Purpurin $C_{26}H_8O_8$; beide wären also homolog. Morindon aber wäre $C_{25}H_5O_6$. Die Schunck'sche Formel für Alizarin verlangt in 100 Theilen C 69,4, H 4,1. Die Formel für Purpurin C 68,4, H 3,5, was mit den Zahlen von Bolley sehr gut übereinstimmt; die Formel des Morindons endlich C 75,0, H 3,5.