

den kann und welcher im Zustande der Reinheit, wie der Indigo, die Eigenschaft besitzt, sich unter dem Einflusse desoxydirender Ursachen zu entfärben und in Berührung mit Sauerstoff seine Farbe wieder anzunehmen.

Diese Umänderung des farblosen Phloridzins in eine rohet Substanz ist ganz analog der des Orcins in Orcein, da diese, wie Hr. Robiquet gezeigt hat, ebenfalls unter dem Einflusse des Wassers, der Luft und des Ammoniaks zu Stande kommt, ohne dass irgend ein anderer Körper gebildet würde. Analytische Versuche des Hrn. Dumas sollen beweisen, dass diese Umwandlung des Orcins in Orcein gleichfalls vor sich gehen kann durch eine einfache Absorption von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, diese letztern in dem Verhältniss, wie sie Ammoniak bilden.

Unter dem Einflusse von Säuren zertheilt sich das Phloridzin und erzeugt zwei bestimmt verschiedene Körper, von denen der eine Traubenzucker, der andere ein neuer Körper ist, *Phloretin*; dieses ist weiss, krystallisirt in kleinen Plättchen von süssem Geschmack, ist wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und Alkalien.

Bei der Verwandlung des Phloridzins in Phloretin verliert jenes Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem diese Körper Traubenzucker bilden.

---

#### LXXXIV.

#### *Ueber das Orcin.*

Von

D U M A S.

(*Annalen der Pharm. B. XXVII, p. 140.*)

Von den Materien, welche zu veränderlich sind, als dass die Dichtigkeit ihres Dampfes für genau gehalten werden könnte, giebt es eine ziemliche Anzahl; wenn man sie destillirt, so hinterlassen sie immer etwas Kohle, und bestimmt man ihre Dichtigkeit, so bleibt ein gefärbter Rückstand und auf dem Boden des Ballons einige Spuren von Kohle in concentrischen Ringen.

Die Erfahrung hat mir gezeigt, dass die Spuren von Kohle eine Art von Veränderung anzeigen, die viel weniger zu fürchten ist als die Bildung der braunen Materien, wie diess z. B. bei den ätherischen Oelen der Fall ist; wenn sich die Verkohlung auf diese dünnen Häutchen beschränkt, die sich in concentrischen Ringen im Ballon ansetzen, so hat man niemals grosse Abweichungen in dem Versuche.

Als Beispiel führe ich hier die Dichtigkeit des Dampfes des Orcins an, einer der schönsten Materien der organischen Chemie, deren Studium mich sehr lebhaft beschäftigt hat, in Beziehung von Fragen jeder Art, welche sie anregt.

Hr. Robiquet, dem man die Entdeckung und Untersuchung der Hauptreactionen dieser so merkwürdigen Substanz verdankt (*Ann. de Pharm. Bd. 15, p. 289*), hat auch eine Elementaranalyse des destillirten Orcins ausgeführt; diese Analyse ist sehr genau, allein sie genügt nicht zur Bestimmung des Atomgewichtes des Orcins; ich habe mich damit beschäftigt, dieses aufzufinden, und bin nicht ohne Schwierigkeit dazu gelangt.

Das Orcin geht nur mit Bleioxyd eine Verbindung ein, und um diese immer von constanter Zusammensetzung zu erhalten, mischte ich zu seiner kochenden Auflösung etwas Ammoniak und setzte dann tropfenweise eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd zu. Man hörte mit dem Zusatze auf, bevor die Hälfte des Orcins mit Bleioxyd verbunden war. Den Niederschlag liess man mit der überschüssiges Orcin enthaltenden Flüssigkeit digeriren, sammelte ihn dann auf einem Filter und wusch ihn hinreichend mit kochendem Wasser aus.

0,502 des im leeren Raume bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,543 schwefelsaures Bleioxyd.

1,250 lieferten 0,693 Kohlensäure und 0,133 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	15,34
Wasserstoff	1,18
Sauerstoff	3,88
Bleioxyd	79,60
	<hr/> 100,00.

Um jeder Täuschung über die wahre Zusammensetzung dieses Salzes vorzubeugen, bereitete ich eine neue Quantität da-

von durch unmittelbare Präcipitation des Orcins mittelst basisch-essigsäuren Bleies, und analysirte diese.

0,666 gaben 0,725 schwefelsaures Bleioxyd = 80,0 p.C. Oxyd. Einen Theil des Products kochte ich mit neutralem essigsäurem Bleisalz und analysirte dann, nach dem Auswaschen, von Neuem. Diese Behandlung hatte den Zweck, das freie Bleioxyd aufzulösen, das mit dem Niederschlage gemengt sein konnte.

0,764 gaben 0,829 schwefels. Bleioxyd = 79,8 p.C. Oxyd.

0,644 — 0,700 — — = 79,9 p.C. —

1,200 lieferten ferner 0,683 Kohlensäure und 0,123 Wasser.

Hiernach erhält man:

Kohlenstoff	15,75
Wasserstoff	1,14
Sauerstoff	3,15
Bleioxyd	79,95
	<hr/>
	100,00.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass das Orcin mit dem basischen Bleisalz einen Niederschlag giebt, der mit dem ersten aus salpetersaurem Bleioxyd erhaltenen identisch ist, kamen mir einige Zweifel hinsichtlich des Zustandes des Orcins. Bis jetzt hatte ich Orcin angewendet, das aus Wasser krystallisirt war und folglich die grösste Menge Wasser enthielt; ich wollte nun meine Versuche mit destillirtem Orcin wiederholen. Dieses wurde also in kochendem Wasser gelöst und mit basisch-essigsäurem Bleioxyd niedergeschlagen, wobei überschüssiges Orcin in der Flüssigkeit gelassen wurde.

0,336 gaben 0,367 schwefelsaures Bleioxyd.

1,200 — 0,657 Kohlensäure und 0,120 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	15,15
Wasserstoff	1,11
Sauerstoff	3,40
Bleioxyd	80,34
	<hr/>
	100,00.

Die Bleiverbindung hat hiernach eine constante Zusammensetzung, welches auch der Zustand des Orcins sein mag. Die Formel dieses Salzes ist merkwürdig; sie lässt sich ausdrücken durch:

18 At. Kohlenstoff	1377,36	—	15,7
16 - Wasserstoff	100,00	—	1,1
3 - Sauerstoff	300,00	—	3,5
5 - Bleioxyd	6972,50	—	79,7
	8749,86	—	100,0.

Hiernach ist die Zusammensetzung des krystallisirten Orcins leicht zu verstehen, denn sie entspricht genau der vorstehenden Verbindung.

I, 0,346 krystallisirtes Orcin gaben 0,722 Kohlensäure und 0,211 Wasser.

II, 0,302 sublimirtes und dann in Wasser krystallisirtes Orcin gaben 0,637 Kohlensäure und 0,190 Wasser.

Ich machte von dieser Substanz sehr viele Analysen, da sie schwierig zu verbrennen ist; ich erhielt zuweilen 56 oder 57 p.C. Kohlenstoff anstatt 58; die gelungenen Analysen gaben mir aber immer die letztere Zahl.

Aus diesen Analysen ergibt sich die folgende Formel:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
18 At. Kohlenstoff	1377,36 — 58,8	57,73	58,35
26 - Wasserstoff	162,50 — 6,9	6,77	6,98
8 - Sauerstoff	800,00 — 34,3	35,50	34,67
1 At. kryst. Orcin =	2339,86 100,0	100,00	100,00.

Man weiss, dass das Orcin in einer hinreichend hohen Temperatur Wasser verliert; wenn es entwässert ist, so lässt es sich ohne Veränderung destilliren; nichts desto weniger ist es schwierig, sich wasserfreies Orcin in constantem Zustande zu verschaffen, denn es nimmt in der Vorlage oder in dem Halse der Retorte wieder Wasser auf, wenn man nicht die äusserste Vorsicht gebraucht.

Das durch Aufkochen vom Wasser befreite Orcin destillirt bei 287—290° C., und wenn man rasch verfährt, so destillirt es ohne Veränderung über.

Da diese Materie, beim Zerreiben an der Luft, wieder Wasser aufnimmt, so stellte ich einige besondere Analysen an, um den Wasserstoff zu bestimmen, wonach ich 6,5 p.C. Wasserstoff erhielt. Nach den gelungensten Versuchen gaben 0,300 Orcin 0,735 Kohlensäure, was zu folgender Formel führt:

		Ber.	Gef.
18 At. Kohlenstoff	1377,36	— 68,7	— 67,78
20 - Wasserstoff	125,00	— 6,2	— 6,50
5 - Sauerstoff	500,00	— 25,1	— 25,72
	2002,36	— 100,0	— 100,00.

Die Analyse von Hrn. Robiquet stimmt für den Kohlenstoff, was hier das Wesentliche ist, sehr gut überein.

Das Orcin besitzt eine Eigenschaft, die für mich, als ich diese Untersuchungen machte, neu war; es ist diess nämlich seine Fähigkeit, sich mit mehreren Atomen Bleioxyd zu verbinden, die offenbar eben so viele Atome Wasser ersetzen. Hätten zufällig die Elemente des Salzes  $C_{18}H_{16}O_3$ ,  $5PbO$  die Zahl 5 als gemeinschaftlichen Divisor gehabt, so wäre sicher eine Formel angenommen worden, in der nur 1 Atom Bleioxyd enthalten gewesen wäre und die also nur  $\frac{1}{5}$  des wahren Atoms ausgedrückt hätte.

Zur Feststellung des Atomgewichts des Orcins wurde die Dichtigkeit seines Dampfes bestimmt; das hierzu verwendete Orcin kochte bei 290°.

Uebergewicht des Ballons	0,350
Temperatur des Dampfes	310° C.
Temperatur der Luft	22° C.
Barometer	0,760
Capacität des Ballons	144 C.C.
Zurückgebliebene Luft	0
Gewicht eines Liters	7,4
Dichtigkeit des Dampfes	5,7.

Da bei diesem Versuche nur eine kleine Quantität der Materie eine Veränderung erlitten hatte, so muss sich die Dichtigkeit des Orcindampfes der nach der oben angenommenen Formel berechneten Zahl nähern, wenn diese Formel wirklich genau ist.

Man erhält nun:

$$\begin{array}{rcl}
 C_{18} & = & 15,1776 \\
 H_{20} & = & 1,3760 \\
 O_5 & = & 5,5130 \\
 \hline
 & & 22,0666 \\
 & & \hline
 & & 4 \\
 & & = 5,5166.
 \end{array}$$

Diese Resultate stimmen so überein, dass man die Formel des Orcins als beinahe festgestellt betrachten kann.

Es bleibt nun noch übrig, die Bildung des so wichtigen Farbstoffes zu erklären, welcher aus dem Orcin unter gleichzeitiger Einwirkung des Wassers, der Luft und des Ammoniaks entsteht und den Hr. Robiquet mit dem Namen *Orcein* bezeichnet hat.

Da das Orcein nicht krystallisirt, so ist man über seine Reinheit immer in einigem Zweifel.

I. 0,305 im leeren Raume bei 100° getrocknetes Orcein gaben 0,617 Kohlensäure und 0,145 Wasser.

II. 0,305 lieferten 21 C. C. feuchtes Stickgas bei 16° und 0,157 Barom.

Hiernach erhält man folgende Zusammensetzung:

			Ber.		Gef.
16 At. Kohlenstoff	1224,0	—	55,3	—	55,9
18 - Wasserstoff	112,5	—	5,0	—	5,2
2 - Stickstoff	177,0	—	7,9	—	7,9
7 - Sauerstoff	700,0	—	31,8	—	31,0
<hr/>					
1 At. Orcein	= 2213,5	—	100,0	—	100,0.

Um diese Analyse zu controliren und um mich ausserdem zu überzeugen, ob das Orcein eine eigentlich stickstoffhaltige Materie sei, stellte ich die Silberverbindung dar. Wäre das Orcein ein Ammoniaksalz, so ist es wahrscheinlich, dass das erhaltene Silbersalz keinen Stickstoff enthielte.

Ich bereitete dieses Silbersalz, indem ich das Orcein in kochendes Wasser brachte, dem etwas Ammoniak zugesetzt war. Nachdem es einige Augenblicke gekocht hatte, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, erhielt man eine Flüssigkeit von prachtvoller violetter Farbe, die nach Zusatz einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen dunkel-violetten Niederschlag gab, der beim Austrocknen fast schwarz wurde.

I. 0,177 dieses Silbersalzes hinterliessen beim Verbrennen 0,097 metallisches Silber.

II. 0,374 lieferten 0,336 Kohlensäure und 0,060 Wasser.

III. 9,242 lieferten 7,25 C. C. feuchtes Stickgas bei 8° und 0,770 Bar.

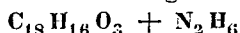
Man erhält hiernach folgende Zusammensetzung:

			Ber.		Gef.
16 At. Kohlenstoff	1224	—	24,48	—	24,6
16 - Wasserstoff	100	—	2,00	—	1,8
2 - Stickstoff	177	—	3,52	—	3,5
6 - Sauerstoff	600	—	12,00	—	11,5
2 - Silberoxyd	2900	—	58,00	—	58,6
<hr/>					
1 At. Silbersalz	= 5001	—	100,00	—	100,0.

Diess ist die vorhergehende Formel minus 1 At. Wasser; sonderbarer Weise wären hier aber, an der Stelle dieses Atoms Wasser, 2 At. Silberoxyd in Verbindung mit  $C_{16}H_{16}N_2O_6$  getreten.

Durch Auflösen des Orceins in ammoniakhaltigem Wasser würde sich demnach ein basisches Salz bilden, und durch Niederschlagen dieses Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd hätte sich eben so ein basisches Silbersalz gebildet.

Drückt man die Zusammensetzung des Orceins durch  $C_{16}H_{16}N_2H_6$  aus und vergleicht diese mit der des Orcins, so muss man, wenn der Stickstoff, der in das Orcein eingeht, vom Ammoniak herrührt, bei der Bildung des Orceins



in Betracht ziehen. Diese beiden Körper constituiren das Orcein,  $C_{16}H_{16}O_6N_2$ , indem sie  $C_2H_6$  verlieren und  $O_3$  aufnehmen.

Es bleibt noch das Verschwinden von  $C_2H_6$  zu erklären übrig; es muss hierbei ausser dem Orcein, durch die Wirkung der Luft und des Ammoniaks auf das Orcin, noch irgend ein anderes Product entstehen, das man in dem Rückstande der Einwirkung suchen muss \*).

\*) Eine Quantität sehr reines Orcin, das ich der Güte des Hrn. Robiquet verdanke, gestattete eine Wiederholung der Analyse dieses interessanten Körpers. Hr. Will erhielt durch die Verbrennung von 0,548 krystallisirtem Orcin — 1,164 Kohlensäure und 0,333 Wasser. Diess giebt für 100 Theile:

Kohlenstoff	58,454
Wasserstoff	6,755
Sauerstoff	34,791
<hr/>	
	100,000.

Hieraus entwickelt sich die Formel:

$C_{18}$	= 1375,83	— 59,1
$H_{24}$	= 149,75	— 6,5
$O_9$	= 800,00	— 34,4
<hr/>		
	2325,58	— 100,0.