

Wasserstoff- reihe	Methylreihe	Aethylreihe	Butyrylreihe
H Zn	(C ₂ H ₅) Zn*	(C ₄ H ₅) Zn*	(C ₆ H ₇) Zn
H ₂ As	(C ₂ H ₅) ₂ As*	(C ₄ H ₅) ₂ As	(C ₆ H ₇) ₂ As
H _x Sb*	(C ₂ H ₅) _x Sb	(C ₄ H ₅) _x Sb	(C ₆ H ₇) _x Sb
H ₃ P*	(C ₂ H ₅) ₃ P*	(C ₄ H ₅) ₃ P	(C ₆ H ₇) ₃ P
Valylreihe	Amylreihe	Phenylreihe	
(C ₈ H ₉) Zn	(C ₁₀ H ₁₁) Zn	(C ₁₂ H ₅) Zn	
(C ₈ H ₉) ₂ As	(C ₁₀ H ₁₁) ₂ As	(C ₁₂ H ₅) ₂ As	
(C ₈ H ₉) _x Sb	(C ₁₀ H ₁₁) _x Sb	(C ₁₂ H ₅) _x Sb	
(C ₈ H ₉) ₃ P	(C ₁₀ H ₁₁) ₃ P	(C ₁₂ H ₅) ₃ P.	

Ich habe bereits einige vorläufige Versuche angestellt, in der Absicht, diese Körper darzustellen, welche wahrscheinlich die Eigenschaft besitzen werden, sich direct mit Sauerstoff, Chlor etc. zu verbinden und es scheint, daß diese Versuche einen Erfolg versprechen. Ich behalte mir die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes vor und werde die Resultate der Untersuchung zugleich mit der genaueren Beschreibung der chemischen Beziehungen des Zinkäthyls und Zinkmethyls sobald mittheilen, als es die eigenthümlichen Schwierigkeiten, welche eine derartige Untersuchung umgeben, erlauben werden.

Ueber den Farbstoff der *Morinda citrifolia*;

von *Th. Anderson*.

(Aus den Transactions of the Royal Society of Edinburgh Vol. XVI, Part. IV, vom Verfasser mitgetheilt).

Das Material, welches den Gegenstand dieser Untersuchung bildete, war schon vor längerer Zeit nach Glasgow unter dem

*) Die mit einem Sternchen bezeichneten Glieder sind bereits dargestellt worden.

Namen Sooranjee eingeführt worden, um es als Ersatzmittel für Krapp in der Färberei zu gebrauchen. In dieser Absicht wurde dasselbe bei seiner Ankunft mehreren der erfahrensten Kattundrucker übergeben, welche indessen alle in der Erklärung übereinkamen, daß es durchaus nicht färbe und vollkommen unbrauchbar sey. Um über die Pflanze, von welcher das Material abstammte, einige Auskunft zu erhalten, verschaffte ich mir die Samen derselben und es ergab sich, daß sie von *Morinda citrifolia* herrührten, welche in Ostindien den Namen Sooranjee- oder Soorinjee-Pflanze führt. Diese Pflanze ist schon seit langer Zeit als eines der am häufigsten in Ostindien angewandten Färbemittel bekannt.

Sooranjee ist die Wurzel der Pflanze; es sind Stücke von 1 bis 4 Zollen Länge und $\frac{1}{2}$ bis zu $\frac{1}{8}$ Zoll Dicke. An den dünnen Stücken ist die Rinde dick und bildet einen beträchtlichen Theil der ganzen Wurzel, an den größeren Stücken ist sie aber viel dünner. Außen besitzt sie eine blaß gräulich-braune Farbe, beim Zerbrechen zeigt sie indessen von schönem Gelb bis zu Bräunlich-roth wechselnde Farben, die hauptsächlich der Rinde angehören. Das Holz selbst besitzt nur einen hellgelben Anflug, am stärksten in der Mitte und kaum sichtbar in der Nähe der Rinde; durch Alkalien wird es indessen tief roth gefärbt, wodurch sich das Vorhandenseyn einer gewissen Menge von Farbstoff zu erkennen giebt. Die Rinde läßt sich leicht ablösen und man bemerkt dann, an ihrer inneren Fläche sowohl, als an der des Holzes einen eigenthümlichen, silberartigen Glanz, der besonders an den größeren Stücken deutlich erscheint, an den kleineren dagegen fast gänzlich fehlt. Beim Kochen der Rinde mit Wasser erhält man eine weingelbe, mit Alkohol eine tiefrothe Flüssigkeit.

Morindin.

Zur Darstellung des Farbstoffes des Sooranjee, welchem ich den Namen *Morindin* gebe, versuchte ich zuerst kochendes

Wasser anzuwenden, worin, wie mir vorläufige Versuche gezeigt hatten, derselbe ziemlich leicht löslich ist; ich fand indessen, daß diese Methode unanwendbar war, da die Abkochung eine Menge von Schleim enthält, welcher die Filtration der Flüssigkeit verhindert. Ebenso wenig vortheilhaft zeigte sich die Anwendung von Alkalien, worin der Farbstoff leicht löslich ist, so daß ich Alkohol anwenden mußte, was endlich zum Ziel führte. Die Rinde der Wurzel, getrennt von den holzigen Theilen, wurde zu feinem Pulver zerrieben und mit ihrem sechsfachen Gewicht rectificirten Weingeistes gekocht, welcher noch heiß abfiltrirt wurde. Die Lösung war tief bräunlich-roth gefärbt und ließ beim Abkühlen die größere Menge des Farbstoffs in braunen Flocken fallen, welche aus Morindin bestanden, vermengt mit einem anderen rothen, in geringer Menge in der Wurzel enthaltenen Farbstoff. Eine zweite Abkochung mit einer gleichen Menge von Weingeist gab eine blasser gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich Morindin neben einer geringeren Menge des anderen rothen Farbstoffs ausschied. Dieselbe Behandlung wurde noch mehrmals wiederholt, so lange noch der Alkohol beim Abkühlen etwas ausschied, und jede folgende Abkochung lieferte reineres Morindin, bis die letzten Lösungen dasselbe in der Form von feinen, gelbgefärbten, strahlenförmig gruppirten Nadeln abschieden. Durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol von 50 pC. wurde der beigemengte, rothe Farbstoff vollständig entfernt und das Morindin von schön gelber Farbe erhalten. Es war indessen noch unrein, denn es enthielt eine geringe Menge von Asche, welche bei einem Versuch 0,47 pC., bei einem anderen 0,32 pC. betrug. Durch bloße Krystallisation aus Alkohol konnte dieselbe nicht entfernt werden, doch gelang es leicht aus mit Salzsäure schwach angesäuertem Alkohol, woraus das Morindin in reinem Zustande krystallisirte.

Morindin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche

bei verdünnten Lösungen, strahlenförmig gruppirt, sich an den Wänden des Gefäßes abscheiden, wodurch sie dem Wavellit gleichen. Die Krystalle sind äußerst weich und legen sich auf dem Filter beim Trocknen zu einer Masse zusammen, welche eine satte, schwefelgelbe Farbe und einen seidenartigen Glanz besitzt. Die Krystalle sind in kaltem Alkohol nur wenig löslich, weit mehr in kochendem Alkohol, besonders in verdünntem. Beim Abkühlen füllt sich diese Flüssigkeit mit einer Masse von voluminösen Nadeln, welche beim Trocknen zu einem kleinen Volume schwinden. In absolutem Alkohol sind sie weniger löslich und ganz unlöslich in Aether. Kaltes Wasser löst nur wenig Morindin auf, welches indessen hinreicht, der Flüssigkeit eine gelbe Farbe mitzutheilen; bei dem Kochpunct wird es indessen leicht aufgenommen und beim Abkühlen als gallertartige Masse wieder abgeschieden, welche keine Spuren von Krystallisation zeigt und die Poren des Papiers verstopft, weshalb man die Mutterlauge nicht davon trennen kann. Von den Lösungen der Alkalihydrate wird es mit schön orangenrother Farbe aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure färbt es tief purpurn, in dünnen Schichten violett. Nach 24stündiger Berührung schied die Lösung beim Verdünnen mit Wasser gelbe Flocken von verändertem Farbstoff aus; derselbe war nun vollkommen unlöslich in kaltem Wasser und gab mit Ammoniak eine violette und nicht mehr orangenroth gefärbte Lösung. Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht löst in der Kälte Morindin langsam auf und färbt sich dabei tief bräunlich-roth. Bei Anwendung von Wärme entsteht sogleich eine lebhafte Einwirkung, die braune Farbe verschwindet und rothe Dämpfe entwickeln sich. Nach lange fortgesetztem Kochen gab die Flüssigkeit nach der Neutralisation mit Ammoniak keinen Niederschlag mit Kalksalzen.

Die Lösungen von Morindin geben mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen scharlachrothen, flockigen Niederschlag, welcher sehr unbeständig ist und beim Auswaschen Farbstoff verliert.

Mit Kalk-, Baryt- und Strontianlösungen entstehen voluminöse, rothe Niederschläge, welche in Wasser wenig löslich sind; Eisenchlorid wird dunkelbraun gefärbt, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Wird die ammoniakalische Lösung von Morindin zu Alaunlösung gebracht, so fällt die Thonerde mit Morindin als ein röthlicher Lack nieder; setzt man dieselbe zu Eisenchlorid, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher von reinem Eisenoxydhydrat sich nicht unterscheiden läfst, übrigens aber Morindin enthält, da die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint.

Beim Erhitzen von Morindin in verschlossenen Gefäfsen schmilzt dasselbe zu einer tief braunen Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur siedet, unter Entwicklung eines äußerst prachtvollen orangefarbigten Dampfes, ähnlich dem der salpetrigen Säure, welcher an den kälteren Theilen sich zu schönen, rothen Nadeln, von beträchtlicher Länge verdichtet. In dem Gefäfs bleibt eine voluminöse Kohle.

Die Analyse des Morindins wurde mit Kupferoxyd ausgeführt; die Substanz war sorgfältig bei 100° getrocknet worden.

I. 6,406 Grain Morindin gaben 13,028 Kohlensäure und 2,990 Wasser.

II. 5,956 Grain Morindin gaben 12,100 Kohlensäure und 2,699 Wasser.

III. 4,564 Gr. Morindin gaben 9,270 Kohlensäure.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,46	55,40	55,39
Wasserstoff	5,19	5,03	„
Sauerstoff	39,35	39,57	„
	100,00	100,00.	

Diese Resultate führen zu der Formel: $C_{28}H_{15}O_{15}$, welche vollkommen mit dem Mittel der Analysen übereinstimmt, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		berechnet		Mittel der Analysen
28 Aeq.	Kohlenstoff	2100,0	55,44	55,41
15 „	Wasserstoff	187,5	4,95	5,11
15 „	Sauerstoff	1500,0	39,61	39,48
		3787,5	100,00	100,00.

Diese Formel zeigt eine interessante Beziehung zwischen Morindin und den Farbstoffen des Krapps, besonders zu demjenigen, welcher durch Sublimation des Krapppurpurs erhalten wird. Aus den Analysen dieses Stoffs hat Schiel *) das Verhältniß $C_7 H_4 O_4$ abgeleitet; da aber alle Farbstoffe des Krapps 28 Aeq. Kohlenstoff enthalten, so ist man berechtigt, diese Formel viermal zu nehmen und $C_{28} H_{16} O_{16}$ zu schreiben, welche Formel von der des Morindins nur um 1 Aeq. Wasser verschieden ist. Der unsublimirte Krapppurpur, dessen Formel nach Schiel: $C_{28} H_{10} O_{15}$ ist, wäre ferner von dem Morindin durch einen Mindergehalt von 5 Aeq. Wasserstoff verschieden.

Diese Aehnlichkeit erstreckt sich indessen nicht nur über die Formeln, sondern über alle physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Stoffe; dieselben stehen einander sehr nahe, obgleich sie verschieden genug sind, um die Möglichkeit einer Verwechselung beider nicht zuzulassen. Dies ist sehr bemerkenswerth, da es die Aehnlichkeit in der chemischen Constitution von Pflanzen zeigt, welche in dem botanischen System einander nahe stehen; *Morinda* gehört nämlich zu der natürlichen Familie der *Cinchonaceae*, welche von vielen Botanikern als eine bloße Unterabtheilung der *Rubiaceae* angesehen wird, deren Typus die Krapppflanze ist.

Diese Aehnlichkeit erstreckt sich indessen nicht auf ihre Anwendbarkeit als Färbemittel, in welcher Hinsicht beide Stoffe sich sehr verschieden zeigen. Ich habe schon erwähnt, daß in den Kattundruckereien man nicht im Stande war, mittelst

*) Diese Annalen LX, 74.

Sooranjee eine Farbe zu erzeugen; ich kann dies in Bezug auf die gewöhnlichen Beizmittel nur bestätigen. Ich habe kleine Stücke mittelst Thonerde- und Eisenoxydbeizen vorbereiteten Zeugs mit Morindin bei allmählig gesteigerter Wärme längere Zeit behandelt, ohne dafs sich dieselben färbten und die Beizen zeigten sich nach kurzem Kochen mit Seife unverändert. Mit der Wurzel selbst nahm eine Thonerdebeize eine nur schwach röthlich-graue Färbung an und eine Eisenbeize wurde kaum merklich dunkler gefärbt. Ein anderer Fall trat indessen ein, als für Türkisch-Roth gebeiztes Zeug angewandt wurde. Ich erhielt von Glasgow Baumwollenzeug, sowohl nach dem älteren als dem neueren Verfahren für Türkisch-Roth gebeizt und fand, dafs beide mit Morindin nach Verlauf weniger Stunden, oder noch früher, eine dunkel bräunlich-rothe Färbung annahmen, die zwar jeder Schönheit ermangelte, aber vollkommen ächt war. Diese Beobachtungen stimmen mit der Mittheilung überein, welche Hr. Hunter über das Verfahren der Hindu's beim Färben mit *M. citrifolia* gegeben hat. Man weicht das Zeug zuerst in eine unvollkommene Seife ein, welche durch Mischen des Oels von *Sesamum orientale* mit Natronlauge bereitet wird. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es mit einem Auszug von Myrobalanen behandelt (die adstringirende Frucht von *Terminalia chebula*) und vier oder fünf Tage lang der Sonne ausgesetzt; hierauf in eine Alaunlösung gebracht, ausgepreßt und wieder vier oder fünf Tage lang ausgesetzt. Die gepulverten Wurzeln von Morinda werden mit Oel von *Sesamum* sorgfältig zuzammengerieben und mit den Blüthen von *Lythrum fruticosum*, oder einer entsprechenden Menge von Purwas (Galläpfel von einer Art *Mimosa*) vermischt. Das Ganze wird nun mit Baumwolle in eine grofse Menge von Wasser gebracht und über gelindem Feuer drei Stunden lang erwärmt, worauf die Temperatur bis zum Siedepunct gesteigert wird. An der hierdurch erhaltenen

rothen Farbe wird nach Hunter mehr die Haltbarkeit als die Schönheit geschätzt.

Morindon.

Es ist schon angeführt worden, dafs Morindin beim Erhitzen eine Veränderung erleidet, wobei ein kohliger Rückstand bleibt und ein krystallisirter Stoff sublimirt, dessen Eigenschaften von denen des ursprünglichen Körpers verschieden sind. Ich habe demselben den Namen *Morindon* gegeben.

Morindon wird bei der Sublimation in langen Nadeln erhalten, welche unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen mit einer schiefen Endfläche erscheinen und eine äufserst intensive und schöne rothe Farbe besitzen. Sie sind sowohl in kaltem als in heifsem Wasser vollständig unlöslich, lösen sich aber leicht in Alkohol, sowie in Aether, woraus sie bei allmähligem Verdunsten wieder krystallisiren. Von Alkalien wird Morindon mit prächtig violetter Farbe aufgenommen. In starker Schwefelsäure ist es gleichfalls mit der nämlichen intensiven, violetten Farbe löslich und fällt daraus beim Verdünnen mit Wasser wieder nieder. Die ammoniakalische Lösung desselben giebt mit Alaunlösung einen schönen, rothen Lack, mit Barytwasser aber einen kobaltblauen Niederschlag.

Die Menge von Morindon, welche ich zur Analyse verwenden konnte, war zu gering, um genaue Resultate zu gestalten; auch konnte ich nicht alle Vorsichtsmafsregeln zur Reinigung desselben treffen, welche ich bei gröfseren Mengen angewandt haben würde. Die sublimirten Krystalle wurden blofs mit Aether gewaschen, um empyreumatische Substanzen zu entfernen und hierauf bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab :

1,629 Grain Morindon 3,931 Kohlensäure und 0,614 Wasser.

Diefs stimmt nahe mit der Formel : $C_{28} H_{10} O_{10}$ überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	28	2100,0	65,11	65,81
Wasserstoff	10	125,0	3,87	4,18
Sauerstoff	10	1000,0	31,02	30,01
		3225,0	100,00	100,00.

Man kann natürlich eine Formel nach einer einzigen Analyse mit so geringer Menge nicht als festgestellt betrachten. Dafs Morindon aus Morindin durch bloßes Austreten von Wasser entsteht, erhält eine Bestätigung durch das Verhalten von Morindin gegen concentrirte Schwefelsäure, wobei es, wie erwähnt, in Wasser unlöslich wird und in einen wie Morindon in Alkalien mit violetter Farbe löslichen Körper übergeht. Wenn fernere Untersuchungen die Formel: $C_{28} H_{10} O_{10}$ bestätigen sollten, so wäre eine neue Beziehung zu den Krappstoffen vorhanden, indem die Formel des Krapproths nach Schiel: $C_{28} H_9 O_9$ nur um 1 Aeq. Wasser von obiger Formel verschieden ist. Es würde ferner mit Gentianin polymer seyn, für welches Baumert *) die Formel: $C_{14} H_5 O_5$ aufgestellt hat.

Morindon ist ein wahrer Farbstoff; es ist fähig sich mit den gewöhnlichen Beizen zu verbinden. Mit Thonerde giebt es eine tief rosenrothe, mit Eisenoxyd violette und schwarze Farben, welche indessen nicht sehr haltbar sind; ausserdem hat es eine grofse Neigung sich auf die ungebeizten Stellen des Zeugs zu werfen und das Weifse zu verderben. Morindin ist nach der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure im Stande sich mit den gewöhnlichen Beizen zu verbinden.

*) Diese Annalen LXII, 106.