

Über Guajakblau und Aloinrot.

Von

Ed. Schär. (Strassburg.)

In der langen Reihe der Untersuchungen *C. F. Schönbein's* hat die Bläuung des Guajakharzes durch oxydierende Einflüsse eine so grosse Rolle gespielt und sind die Eigenschaften des Guajakharzes so oft Gegenstand besonderer Mittheilungen gewesen,¹⁾ dass die nachstehenden Beobachtungen, welche ohnehin auf den Inhalt *Schönbein's*cher Arbeiten zurückgehen und durch letztere angeregt sind, wohl am besten ihre Stelle in diesen „Verhandlungen“ finden, welche bekanntlich die grosse Mehrzahl der Abhandlungen *Schönbein's* enthalten.

Es darf wohl bis jetzt als sichere Annahme gelten, dass, wie ich an anderer Stelle²⁾ eingehender gezeigt habe, die aus Guajakharz bei den verschiedensten „Oxydations-Reaktionen“ gebildete blaugefärbte Verbindung, — möge dieselbe beispielsweise bei Einwirkung von Ozon, Chromsäure oder Brom, oder von Cyanverbindungen des Kupfers oder endlich von Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Platin, Blut oder Fermentmateriaen entstehen — in allen Fällen ein und dieselbe

1) S. den Anhang in *Ed. Hagenbach, Chr. Fr. Schönbein* (Programm) Basel 1868.

2) Vergl. „Über die Anwendungen des Guajakharzes als Reagens,“ in Forschungsber. über Nahrungsmittel, Hygiene, Pharmakognosie und forense Chemie, herausg. v. *A. Hilger*. München III. Jahrg. (1896) Nr. 1.

Substanz darstellt, d. h. ein eigentümliches Oxydationsprodukt eines Bestandtteiles des Harzes, nämlich der s. Z. von *Hadelich* (1862) beschriebenen „Guajakonsäure“. Die zahlreichen Beobachtungen, welche *Schönbein* über die Bläuung des Harzes und das Verhalten der mit ungewöhnlicher Färbekraft versehenen blauen Materie gesammelt hat, führten ihn schon relativ frühe zu der Annahme, dass dieses blaue Oxydationsprodukt als ein „organisches Ozonid“ zu betrachten sei, mit anderen Worten, dass der betreffende Harzbestandteil bei den verschiedenen Oxydationsweisen in eine sehr lockere Verbindung mit „beweglich-thätigem Sauerstoffe“ trete und ein Produkt sehr labilen Charakters bilde, welches, analog den anorganischen „Ozoniden“ (Blei- und Mangansuperoxyd, Chromsäure, Übermangansäure u. s. w.) namentlich durch reduzierende Körper rasch und unter Entbläuung verändert werde.

Alle seit den *Schönbein*'schen Mitteilungen gesammelten Erfahrungen über Bildung und Eigenschaften des „Guajakblaus“ scheinen die Ansichten *Schönbein*'s vollauf zu bestätigen, so dass man keinen Anstand nehmen darf, dem blaugefärbten Oxydationsprodukte der erwähnten Guajakonsäure, der ältern *Schönbein*'schen Auffassung und Benennung entsprechend, die Bezeichnung „Guajakonsäure-Ozonid“ zuzuerkennen, wie unstatthaft auch im Lichte neuerer chemischer Lehrsätze die Annahme ozonisierten Sauerstoffs in Verbindungen erscheinen mag.

Die Bedeutung, welche dem „Guajakblau“ bei den zahlreichen, mittelst Guajakharz angestellten Reaktionen verschiedenster Art zukommt, musste auch in der Folge immer von neuem die Aufmerksamkeit auf sich lenken und Versuche zu näherer Kenntnis seiner Bildungsweise, seiner chemischen Natur und seiner Verände-

rungen veranlassen. In der That haben sich nach *Hadelich*, der erwähnter Massen zuerst die „Guajakonsäure“ als Muttersubstanz des Guajakblaus bezeichnete, — eine Ansicht, die der Verfasser dieses Aufsatzes mehrfach zu bestätigen Anlass genommen hat, — mehrere Bearbeiter des Guajakharzes auch mit diesen Fragen beschäftigt, in letzter Zeit vor allem *O. Döbner*, welcher in einer grössern, teilweise in Gemeinschaft mit *E. Lückner* ausgeführten Untersuchung über das Guajakharz auch Entstehung und chemische Zusammensetzung der blauen Materie zum Gegenstand einlässlicher Versuche und Bestimmungen machte.¹⁾ Unter Verweisung auf die Originalarbeit dieses Autors möge hier nur bemerkt werden, dass derselbe behufs Reindarstellung des Guajakblaus, dessen chemisches Verhalten, Formel und Beziehung zur Guajakonsäure in der Abhandlung erörtert werden, von einer alkoholischen Lösung der Guajakonsäure ausgeht, diese mit einer wässrigen Ferrichloridlösung behandelt und das abgeschiedene Guajakblau einer Waschung und Trocknung und schliesslich einer Reinigung mit Hilfe des Benzols unterwirft.

Ungeachtet der zahlreichen neuen Daten, welche die *Döbner'sche* Arbeit als Ergänzungen und Erweiterungen der Versuche früherer Beobachter, insbes. *Schönbein's* enthält, erschienen uns immerhin eine Anzahl auf das „Guajakonsäure-Ozonid“ bezüglich Fragen noch keineswegs so genügend aufgeklärt, wie es bei der nicht geringen praktischen Wichtigkeit der Guajak-Reaktionen wünschenswert erscheinen mag.

Es wurde demnach die Gelegenheit einer durch meinen Assistenten Apoth. *Ernst Paetzold* im hiesigen pharmaceut. Institute ausgeführten grössern Arbeit über

¹⁾ S. Archiv d. Pharmacie, Bd. 234 (1896).

Guajakharz, Guajakholz und „Palo balsamo“¹⁾ dazu benutzt, auch über das Guajakblau, namentlich seine Reindarstellung sowie sein physikal.-chemisches Verhalten weitere Beobachtungen anzustellen, welche zwar noch keinerlei Aufschluss über dessen Konstitution gebracht, aber wenigstens weitere Einzelheiten seiner chemischen Eigenschaften kennen gelernt haben, und deshalb in den Hauptpunkten hier mitgeteilt werden mögen.

In dem Bestreben, für weitere Versuche mit Guajakblau eine Darstellungsmethode zu wählen, welche in thunlichst befriedigender Weise die relative Haltbarkeit des gebildeten blauen Oxydationsproduktes garantiert, wurde, — der Überlegung gemäss, dass bei der schon *Schönbein* zur Genüge bekannten grossen Empfindlichkeit des G.blaus gegenüber Säuren und Alkalien, jede Bereitungsweise, bei der als Nebenprodukte sauer oder alkalisch reagierende Körper entstehen können oder müssen, gewisse Gefahren einschliesst — von der oben erwähnten Verwendung des Eisenchlorids Umgang genommen. Von der Erfahrung ausgehend, dass das Guajakblau in Äther unlöslich oder zum mindesten sehr schwerlöslich, daher auch aus seinen Lösungen in gewissen Flüssigkeiten durch Äther ausfällbar ist, wurde eine Lösung von möglichst reiner Guajakonsäure in Chloroform bereitet, diese sodann einige Zeit mit chemisch reinem Bleisuperoxyd geschüttelt, welches sich durch sehr energische Bläuung der Guajakharzlösung auszeichnet, sodann die abfiltrierte Chloroformlösung des G.blaus mit Äther im Überschuss versetzt und endlich die abgeschiedene tiefblaue Verbindung mit Äther ausgewaschen, von letzterem mittelst eines Luftstroms befreit und mit grösster Vorsicht getrocknet. In diesem Zustande stellt das Gua-

¹⁾ Demnächst als Inaug.-Dissertation unter diesem Titel in Strassburg erscheinend.

jakblau ein dunkel indigblaues Pulver dar und zeigt relative Haltbarkeit bei Lichtabschluss, obwohl auch so nach einiger Zeit, offenbar infolge einer gewissen innern Oxydation der chemisch labilen Substanz, eine leichte Verfärbung eintritt. Viel rascher erfolgt diese letztere, unter Hellblauwerden des Pulvers, bei Lichtzutritt.

Das so erhaltene Guajakblau zeigt, wie übrigens teilweise seit langem bekannt, leichte Löslichkeit in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, löst sich dagegen schwerer in Essigäther und einigen andern Alkoholpräparaten, am schwersten in Äther, in Benzol und dessen Homologen. — Die Färbung der Guajakblau-Lösungen ist nicht in allen Fällen eine genau übereinstimmende; während die Lösungen in der Mehrzahl der Alkoholpräparate die charakteristische tiefblaue Färbung mit rötlichem Schein aufweisen, zeigen diejenigen in Aceton und Essigäther eine mehr rötlichviolette Farbe, die bei Wasserzusatz mehr und mehr blau wird. Ohne allen Zweifel ist das reine Guajakblau, welches übrigens nach den neuesten Ermittlungen von *E. Paetzold* vermutlich nur aus einem Teile der bis zur Stunde als „reine Guajakonsäure“ betrachteten und beschriebenen Substanz entsteht, eine Materie von ungewöhnlicher, an die künstlichen Farbstoffe der Anilinreihe erinnernden Färbekraft, woraus sich auch die schon durch *Schönbein* öfters hervorgehobene eminente Empfindlichkeit der Guajakbläuung bei manchen Reaktionen erklärt.

Von besonderem Interesse, nicht allein in theoretischer, sondern besonders auch in praktischer Beziehung sind die schon frühe von *Schönbein* signalisierten und nach ihm von zahlreichen Beobachtern bestätigten spontanen Zersetzungen des Guajakblaus, welche demselben längst den Ruf grosser chemischer Unbeständigkeit ein-

getragen und wohl auch vielfach die allgemeinere Anwendung des Guajakharzes als Reagens beeinträchtigt haben.

Abgesehen von der später noch zu berührenden Wirkung des Lichtes ist das Guajakblau namentlich gegen gewisse chemische Stoffe sehr empfindlich; d. h. es erleidet in deren Gegenwart eine mehr oder weniger rasch verlaufende Zersetzung, welche von Entfärbung begleitet ist. Schon *Schönbein* hatte darauf aufmerksam gemacht, dass zahlreiche anorganische und organische Substanzen von reduzierendem Charakter die gebläute Guajaktinktur unter Zerlegung der blauen Materie entfärben und dass in einem gewissen Masse selbst gewisse Lösungsmittel des G.harzes, ja die Harzsubstanz selbst (d. h. das Gemenge der verschiedenen Harzbestandteile) eine solche Wirkung ausüben können, womit allerdings in vielen Fällen die spontane Entbläuung einer gebläuten G.harzlösung erklärt werden kann. Dass jedoch weniger die Lösungsmittel selbst, als verschiedene andere Einflüsse bei solchen Entbläuungen beteiligt sind, geht u. a. aus der Beobachtung hervor, dass eine Lösung von Guajakblau in reinem Alkohol selbst bei Erwärmung eine Zeit lang stabil bleibt, obgleich nach Verdunstung des Weingeistes und Trocknung des Abdampfungsrückstandes eine grünbraune Substanz zurückbleibt.

Eine Zersetzung unter Entfärbung tritt zunächst hauptsächlich bei Einwirkung verschiedenster Säuren ein, selbst wenn sich dieselben in einer Guajakblau enthaltenden Flüssigkeit in grösserer Verdünnung befinden. Es sind hinsichtlich der entbläuenden Wirkung der Säuren im Vergleiche zu der Stellung, welche dieselben in der Reihenfolge ihrer „Stärke“ einnehmen, räthselhafte Verhältnisse konstatiert worden, welche hier nicht weiter zu berühren sind. Unter den bekannteren

Säuren wirken beispielsweise am stärksten zersetzend auf G.blau: Schwefelsäure, Salzsäure, Salicylsäure, sodann Weinsäure, Citronensäure, Ameisensäure, am schwächsten Benzoësäure und besonders Essigsäure, welche letztere deshalb auch mit Vorteil bei Guajakblau-Reaktionen mit solchen Objekten beigezogen werden kann, bei denen alkalische Reaktion und deshalb das Nichtzustandekommen der Bläuung zu befürchten ist.

Erwähnenswert erscheint im weitern auch die Thatsache, dass Säuren einen relativ weit schwächeren Einfluss auf G.blau ausüben, wenn das letztere in Flüssigkeiten gelöst ist, die mit Wasser nicht mischbar sind.

Noch intensiver als die Wirkung der Säuren ist aber im Ganzen die Wirkung der Alkalien (sowohl der caustischen A., als der Carbonate und anderer alkalischer Salze), welche noch in geringsten Mengen nicht nur die Guajakblaulösungen rasch entfärben resp. entbläuen, sondern auch in einer Lösung von Guajakharz (oder Guajakonsäure) die Bläuung durch Oxydationsmittel verhindern, — eine hemmende Wirkung, welche den Säuren in weit geringerem Grade zukommt. Selbst gewisse Pflanzenbasen von ausgeprägtem alkal. Charakter sind hier noch wirksam; eine Ausnahme machen dagegen, vorausgesetzt, dass ein Überschuss an Ammoniak vermieden wird, die durch Zusatz von Ammoniak zu Kupfersalzen entstehenden Verbindungen. ¹⁾

¹⁾ Schon vor Jahren (Zeitschr. f. analyt. Chemie von *Fresenius* 1874, I) habe ich gezeigt, dass Kupfersalzlösungen von solcher Verdünnung, dass sie für sich allein eine Guajakharz-lösung nicht mehr verändern, durch Beifügen kleinster Mengen Ammoniak sofort bläuende Wirkung erlangen, in analoger Weise, wie dies durch Zusatz selbst ganz geringer Mengen von löslichen Cyanverbindungen geschieht.

Es kann wohl kaum zweifelhaft sein, dass der erwähnte Einfluss alkalischer Substanzen auf Guajakblaulösung mit der bekannten Eigentümlichkeit der Alkalien zusammenhängt, zahllose Oxydationsprozesse, sowohl spontane Oxydationen durch Luftsauerstoff, als solche durch Oxydationsmittel, in auffälligster Weise zu begünstigen und zu beschleunigen. Man wird deshalb annehmen müssen, dass unter dem Einfluss alkalischer Reaktion die Übertragung des locker gebundenen, „beweglich-thätigen“ Sauerstoffanteils im Guajakblau auf die Harzsubstanz oder andere vorhandene oxydable Materien in erheblichem Masse erleichtert wird.

Was endlich das Verhalten des Lichtes betrifft, so äussert dieses Agens wahrnehmbaren Einfluss sowohl dem Guajakharze, resp. der Guajakonsäure als dem Guajakblau gegenüber. Die erstgenannte Substanz, das Guajakharz, besitzt die bes. in pharmazeutischen Kreisen längst wohlbekannteste Eigenschaft, unter der Wirkung selbst diffusen Tageslichtes, infolge einer Tendenz zu spontaner Sauerstoffaufnahme, Guajakblau zu bilden, welches in den kleinen Mengen, welche eben nur auf der Oberfläche des G.harzes (oder auch des G.holzes) entstehen können, die so häufig auftretende grünliche oder bläulichgrüne Verfärbung der genannten Pflanzensubstanz verursacht. In einem noch höheren Grade ist selbstverständlich die Guajakonsäure, als Muttersubstanz des Guajakblaus, zu spontaner Bläuung am Lichte geneigt und deshalb nur sehr schwierig in relativ ungefärbtem Zustande darzustellen und aufzubewahren. Eine derartige spontane Bläuung bei Lichtzutritt zeigen auch die Guajakonsäurelösungen, wie z. B. die Chloroformlösung, eine Erscheinung, deren Erklärung erleichtert wird, wenn wir die *Schönbein'sche* Annahme herbeiziehen, wonach nicht allein den ätherischen Ölen, son-

dem auch den Harzen, wenn gleich in weit schwächerem Grade, das Vermögen der Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffs zukommt. Andererseits beschleunigt nun aber auch die Wirkung des Lichtes den Vorgang der spontanen Entbläuung gebläuter Guajakharzlösungen in merklicher Weise, was um so weniger befremden kann, da ja seit geraumer Zeit wohl bekannt ist, dass das Licht und zumal die gewissen Farben entsprechenden Lichtstrahlen manche Oxydationsprozesse, wie überhaupt chemische Prozesse, in auffälligster Weise begünstigen. Nun werden wir aber auch die spontan erfolgende Veränderung d. h. Entbläuung der G.blau-Lösung (oder auch der einfachen auf irgend eine Art gebläuten G.tinktur) als den Abschluss einer in mehreren Stadien vor sich gehenden Oxydations-Erscheinung zu betrachten haben, welche damit beginnt, dass die Guajakonsäure mit einer gewissen Menge „beweglich-thätig“ gewordenen oder „ozonisierten“ Sauerstoffs sich zu einer lockern Verbindung von Ozonid-Natur (G.blau) vereinigt (oder wie *Schönbein* zu sagen pflegte „vergesellschaftet“) und damit endet, dass der leicht angelagerte thätige Sauerstoff des entstandenen G.blaus sei es mit der Guajakonsäure selbst oder andern Materien in festerer Bindung zusammentritt, wobei unter Zerfall des G.blaus Oxydationsprodukte stabileren Charakters entstehen.

Soweit die bei der Arbeit des Herrn *Paetzold* gemachten Erfahrungen gehen, scheint das Licht auch die erwähnte Entfärbung des G.blaus durch Säuren und Alkalien zu beschleunigen; es würde sich hieraus die oft zu beobachtende auffallend rasche Entbläuung guajakharzhaltiger Reaktionsmischungen im Tageslichte erklären, bei denen solche Lösungsmittel verwendet sind, welche wie Alkohol oder Chloroform nach längerer Aufbewahrung saure Reaktion annehmen.

Ein instruktives Beispiel dieser Art ist das Verhalten einer Lösung des Guajakblaus in hochkonzentrierter wässriger Chloralhydratlösung (70—80%), welche bekanntlich durch hohes Lösungsvermögen für die verschiedensten Materien ausgezeichnet ist!

Diese in frisch bereitetem Zustande tiefblaue Lösung verfärbt sich schon im Dunkeln, aber weit rascher bei Lichtzutritt zu Grünbraun, und wir werden vielleicht nicht irre gehen, wenn wir diese Farbenänderung auf kleine Mengen von Säure zurückführen, die aus dem an und für sich reinen Chloralhydrat abgespalten werden, es sei denn, dass weitere besondere Versuche jene rasche Veränderung ausschliesslich auf eine stark reduzierende Wirkung des Trichloraldehydes auf das G.blau zurückführen sollten.

Kaum bedarf es übrigens der Erwähnung, dass die oben angeführte Untersuchung über Guajakharz u. s. w. auch hinsichtlich des Guajakblaus noch mehr denn einen Punkt zukünftiger Erforschung und Erledigung anheimstellen muss, da die Klarlegung so komplizierter Verhältnisse, wie sie bei der vermeintlich so einfachen Bläuung und Entbläuung der Guajaklösung obwalten, mit ungewöhnlichen Schwierigkeiten verknüpft ist.¹⁾

Wenn im Sinne der *Schönbein*'schen Arbeiten und Auffassungen die theoretische Bedeutung der Entstehung und der Veränderungen des „Guajakblaus“ hinsichtlich der Lehre von der Oxydation, insbesondere hinsichtlich

¹⁾ Zu den in Betreff des G.blaus noch unaufgeklärt gebliebenen Fragen gehört u. a. die bereits durch *Schönbein* angedeutete Frage der Beziehungen des Guajakblaus zu den analog gefärbten Produkten, welche in verschiedenen selbstbläuenden Pilzen entstehen, bei denen durch die interessanten Arbeiten von *G. Bertrand* und weitere Beobachtungen von *E. Bourquelot* die „Oxydasen“ (Laccase etc.) als die eigentlichen Vermittler der Oxydationsercheinungen erkannt worden sind.

der Annahme von Zwischenstufen labilen Charakters bei Einwirkung aktiven Sauerstoffes betont werden darf, so scheint mir eine ähnliche Bedeutung auch einem andern, in neuester Zeit von mir etwas näher studierten Oxydationsprodukte des Aloins zuzukommen, welches schon vor vielen Jahren bei Reaktionen der Aloë beobachtet und anlässlich meiner im verflossenen Jahre vorgenommenen Untersuchung der Kürze wegen als „Aloinrot“ bezeichnet worden ist.

Aber auch von praktischen analytisch-chemischen Gesichtspunkten aus verdient dieses intensiv gefärbte Oxydationsprodukt einige Beachtung, insofern sich dasselbe zu einer Anzahl sehr empfindlicher Reaktionen, sowohl auf Aloë resp. Aloin als auf andere später zu erwähnenden Substanzen verwenden lässt.

Was nun die Entstehungsweise dieses Aloinrotes betrifft, so durfte schon bei den ersten Mitteilungen über die Beobachtung dieses intensiv gefärbten Aloinderivates daran gedacht werden, dass es sich um die Bildung eines Oxydationsproduktes handle, wie denn auch der Autor jener ersten Mitteilungen,¹⁾ Apoth. A. Klunge in Aubonne, nicht ermangelt hat, auf die Analogien seiner Aloinreaktion mit der „Guajakkupfer-Reaktion auf Blausäure“ hinzuweisen. Er hatte gezeigt, dass eine selbst stark verdünnte Aloinlösung oder ein entsprechender wässriger Aloë-Auszug bei Zusatz von Kupfersalzlösungen eine intensivere zugleich in's Grünliche spielende Gelbfärbung annimmt, dann aber sich intensiv purpurrot färbt, sobald selbst kleinste Mengen Blausäure beigefügt werden, und ausserdem wies er nach, dass eine ganz analoge Farbenveränderung der kupfersalzhaltigen Aloinlösung auftritt, wenn statt der

1) S. die beiden Aufsätze in: Schweiz. Wochenschr. f. Pharmacie 1882, S. 497 und 1883 S. 2.

Cyanverbindung lösliches Haloidsalz zugegeben wird. Dieser letztere Umstand insbesondere schien mir eine weitgehende Analogie zwischen den *Klunge'schen* Aloidreaktionen und den verschiedenen Guajak-Kupferreaktionen anzudeuten, nachdem ich schon im Jahre 1874¹⁾ erkannt hatte, dass eine mit sehr verdünntem Kupfersalz, z. B. Kupfersulfat versetzte Guajaklösung nicht allein durch Cyanwasserstoff, sondern auch durch Haloidsalze gebläut sind, selbst dann, wenn als Kupfersalz z. B. das Kupferchlorid gewählt worden ist.

Die Überzeugung von einer weitgehenden Übereinstimmung der Bedingungen zum Eintritt sowohl der Guajak-Kupfer-Reaktion (Guajakblau-Bildung), als der Aloid-Kupfer-Reaktion (Aloidrot-Bildung) und überdies die Notwendigkeit, im Sinne einer solchen Annahme neben der Blausäure auch die andern Cyanverbindungen auf ihr Verhalten zu kupferhaltiger Aloidlösung zu prüfen, wie dies vor Jahren in eingehenderer Weise für die Bläuung der Guajakharzlösung durch Kupfer-Cyanverbindungen geschehen ist,²⁾ veranlassten mich zu einer genauern Untersuchung dieser Verhältnisse. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Beobachtungen sind anlässlich der letzten Jahresversammlung der deutschen Naturforscher und Ärzte in Aachen (in der Sektion Pharmacie) in Kürze besprochen und ausserdem in einer pharmaceutischen Zeitschrift niedergelegt worden.³⁾ Dieselben sollen deshalb nur insoweit angeführt werden, als sie in näherer Beziehung zu den Erscheinungen der

1) Vergl. die Mitteilung in *Fresenius Ztschr. f. analyt. Chemie*; s. o. Anmerkung.

2) S. bes. *Wittstein's V. J. S. prakt. Pharm.* 1869, II.; *Ber. d. d. chem. Ges.* 1869, S. 730 u. 1870, S. 21.

3) Vergl. *Archiv der Pharmacie* 238 (1900) S. 42 und S. 279.

Guajak-Kupfer-Reaktion stehen, mit welcher sich *Schönbein*, gänzlich unabhängig von dem Verf. dieses Aufsatzes, schon im Jahre 1868 gleichzeitig beschäftigt hat.

Zunächst hat sich in Betreff der Bildungsweise des „Aloinrotes“ aus dem sog. „Barbaloin“ (= Aloin aus Barbadoes-Aloë)¹⁾ ergeben, dass dieses purpurrote Oxydationsprodukt, soweit bis jetzt bekannt, in folgenden Fällen erhalten wird:

I. Bei Einwirkung von beliebigen Kupfersalzen (Cuprisalzen) in Verbindung mit löslichen Cyan-, Sulfo-cyan-, Ferrocyan- und Nitroprussid-Verbindungen, sei das in denselben enthaltene positive Radikal anorganischer oder organischer Natur. In gleicher Weise wirken die verschiedenen Kupfercyanverbindungen, welche aus Kupferlösungen z. B. durch Rhodanide, Ferro- und Ferricyanide gefällt werden können, selbst in kleinen Mengen direkt und sehr energisch auf Aloinlösung ein, vor allem das Kupferrhodanid.

II. Beim Versetzen von Aloinlösungen mit Kupfersalzen und selbst kleinen Mengen löslicher Haloidsalze, wobei, mit Rücksicht auf die später zu besprechende spontane Veränderung der Aloinrot-Lösung die relative Haltbarkeit der Kupfer- und Haloidsalzhaltigen geröteten Aloinlösungen hervorzuheben ist.

III. Durch Einwirkung einer Anzahl direkter Oxydationsmittel auf Aloinlösung; als in dieser Art wirksam sind u. a. zu erwähnen: Superoxyde des Mangans, Bleis und anderer Schwermetalle, Permanganate, Ferricyanide, salpetrige Säure, Jod, neben zahlreichen andern Körpern. Bei diesen Oxydationen ist erwähnenswert, dass die

¹⁾ Nach den Angaben von *Léger* (s. Compt. rend. de l'Académie, Paris 2 Juillet 1900) giebt allein das in dem käuflichen Barbaloin enthaltene „Isobarbaloin“ die bei der *Klunge*'schen Aloë-Reaktion auftretenden Rotfärbungen.

Rötung der hellgelben Aloinlösungen durch unlösliche Substanzen, wie z. B. Bleisuperoxyd, nur sehr schwer und langsam bei Anwendung wässriger Lösungen, viel leichter und rascher mit alkoholischen Aloinlösungen vor sich geht.

IV. Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart sog. „ozonübertragender“ Materien im Sinne *Schönbein's*, wie beispielsweise gewisser Fermente, defibrinierten Blutes u. s. w.

Dabei ist es bemerkenswert, dass auch hier die Blausäure, die nach den so interessanten Beobachtungen aus *Schönbein's* letzten Lebensjahren die charakteristischen Eigenschaften der Fermentmaterien zu hemmen oder gar aufzuheben vermag, die sauerstoffübertragende Wirkung in dem mit derartigen Substanzen versetzten Gemische der Aloinlösung und des W.superoxydes sehr erheblich einschränkt. Bei diesen Versuchen über indirekte Oxydation resp. Rötung des Aloins ist gleichzeitig die *Klunge's*che Angabe bestätigt worden, nach welcher zur Auffindung von Blut ebensowohl Aloinlösung in Verbindung mit W.superoxyd oder oxydiertem Terpentinöl, wie Guajakharzlösung mit der einen oder andern der letztgenannten Substanzen verwendbar ist.

V. Endlich findet Bildung von „Aloinrot“ in Aloinlösungen auch durch spontane Oxydation resp. durch spontane Aufnahme von Luftsauerstoff statt, wenn die Lösungen, namentlich unter leichter Erwärmung, einige Zeit in Kontakt mit Luft stehen. Es bildet sich dabei allmählig derselbe violettrote Farbenton aus, wie er durch die verschiedenen oben genannten Agentien in relativ viel kürzerer Zeit hervorgerufen wird. Wesentlich beschleunigt wird diese Rotfärbung durch spontane Oxydation, wenn die Aloinlösung gleichzeitig mit Luft und etwas Quecksilber oder mit der in neuerer Zeit

durch Verstäubung von Platinelektroden im elektr. Lichtbogen dargestellten „colloidalen“ Platinlösung geschüttelt wird.

Wenn nach dem Obengesagten einerseits die grösste Analogie zwischen dem Verhalten der Guajakharzlösungen und demjenigen der Aloinlösungen gegenüber einer grössern Zahl oxydierender Agentien, insbesondere gegen verschiedene Kupferverbindungen zu beobachten ist, wobei in dem einen Fall das leicht veränderliche „Guajakblau“, im andern das gleichfalls wenig stabile „Aloinrot“ gebildet wird, so fehlt es doch nicht an einigen Abweichungen zwischen den bei beiden Substanzen, dem Guajakharze (resp. der Guajakonsäure) und dem Aloin (resp. Barbaloin oder Isobarbaloin) auftretenden Oxydations-Erscheinungen. Während beispielsweise, um hier nur einen Punkt zu erwähnen, das gelöste Guajakharz durch Kupfersalze, welche nicht mit mehreren Tausend Teilen Wasser gelöst sind, schon in der Kälte, viel rascher bei Erwärmung gebläut wird, wobei die Kupfersalze mit schwächern organischen Säuren am stärksten und in relativ grösster Verdünnung wirksam sind, verändern dieselben Kupfersalze die Aloinlösung höchstens bei Erwärmung, nicht aber in der Kälte, unter welchen Umständen nur die gelbe Färbung der Lösung etwas verstärkt wird und einen kanariengelben Ton annimmt. Und sodann liegt ein weiterer Unterschied zwischen Guajakblau und Aloinrot darin, dass sich das erstere aus seinen alkoholisch-wässrigen Lösungen ohne Schwierigkeit durch verschiedene Flüssigkeiten, wie namentl. Chloroform ausschütteln lässt, während dies bei Aloinrotlösungen wegen seiner Schwerlöslichkeit resp. Unlöslichkeit in dem genannten Alkoholderivate, sowie z. B. auch in Äther, Tetrachlorkohlenstoff etc. nicht möglich ist.

Was die Darstellung resp. Isolierung des Aloinrotes betrifft, so hat sich bei meinen Versuchen dieses Produkt ein einziges Mal unter später nicht wieder eintretenden Bedingungen aus einer wässrig-alkoholischen Lösung als eine pastöse amorphe Masse von dunkelroter-purpurroter Farbe abgeschieden, welche nach dem Auswaschen sich in denjenigen Flüssigkeiten löste, welche als spezif. Lösungsmittel des Aloinrotes zu nennen sind. In reinerer Form lässt sich dasselbe jedoch dadurch erhalten, dass eine, in geeigneter Weise z. B. durch Behandlung mit einem metallischen Superoxyd oxydierte tief violettrot gefärbte Lösung von Aloin in Methylalkohol (oder Amylalkohol) entweder mittelst Äther oder mit Benzol ausgefällt wird, wobei sich das Aloinrot mit carminroter, ins Violette ziehender Farbe als amorpher Niederschlag mehr oder weniger reichlich ausscheidet und durch Wiederholung der Operation noch gereinigt werden kann.

In der einen oder andern Weise erhalten löst sich das Aloinrot, welches, wenn auch in wässrigen oder alkoholisch-wässrigen Lösungen entstehend, doch an und für sich in Wasser schwer löslich ist, mit dunkelhimbeerroter Farbe in Alkohol und Methylalkohol, sowie in Ammoniakflüssigkeit und besonders leicht in konzentrierter (65—80%iger) Chloralhydratlösung; die Lösung in letzterer Flüssigkeit zeichnet sich überdies durch lange Haltbarkeit aus. Schwerlöslich, teilweise fast unlöslich ist dagegen das Aloinrot in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. In seinen Lösungen erweist es sich als relativ haltbar gegen Säuren, wird dagegen durch fixe Alkalien unter Verfärbung rasch verändert. Eine ganz analoge Veränderung findet nun aber in den Aloinrotlösungen, vor allem in den vorwiegend wässrigen

Lösungen in spontaner Weise ohne Säure- oder Alkali-zusatz statt. Beim Stehen und insbesondere bei leichter Erwärmung der tief geröteten Aloinlösungen blassen dieselben zunächst ab, verfärben sich dann vollständig und trüben sich unter allmählicher Abscheidung eines gelben Niederschlages, welcher in der Hauptsache mit dem schon früher von *Oesterle*¹⁾ beschriebenen Alo-chrysin übereinstimmt, einer Substanz, welche aus Aloin durch energisch wirkende Oxydationsmittel wie z. B. Chromsäure erhalten werden kann. Es kann kaum bezweifelt werden, dass bei der erwähnten spontanen Veränderung des Aloinrotes diese ozonidartige Verbindung, in der der Sauerstoff z. T. nur locker gebunden ist, in eine stabilere Verbindung mit fester gebundenem Sauerstoff übergeht, sei es, dass der locker angelagerte beweglich-thätige Sauerstoff des Aloinrotes sich fester mit den übrigen Atomgruppen des Moleküls verbindet, sei es, dass derselbe in besonderer Art auf Aloin, das in den Lösungen noch vorhanden oder auch durch Reduktionswirkungen aus Aloinrot gebildet wurde, übertragen wird.

Was die eben angedeutete Reduktion des Aloinrotes betrifft, so ist bei einer Substanz, welche, durch Einwirkung beweglich thätigen Sauerstoffs entstanden, ähnlich dem Guajakblau, in mancher Beziehung Ozonidcharakter aufweist, a priori zu erwarten, dass sie durch Reduktionsmittel anorganischer und organischer Natur, welche andere Ozonide kräftig reduzieren, ebenfalls verändert, resp. entfärbt werden wird. Dies ist in der That auch der Fall, und zwar wirken im ganzen dieselben Materien reduzierend auf Aloinrot ein, welche auch das Guajakblau durch Reduktion entbläuen, wenn auch, nach bisherigen Erfahrungen zu urteilen, das

1) Vergl. Archiv d. Pharmacie 1899. S. 81.

letztere diesen Agentien gegenüber weniger beständig zu sein scheint, als das Aloidrot. Unter diesen reduzierenden Substanzen sind namentlich Schwefelverbindungen, wie Schwefelwasserstoff, schweflige und hydro-schweflige Säure zu nennen, sodann Metalle wie Zink, Eisen, Zinn und einzelne ihrer Salze, sodann Wasserstoffsuperoxyd oder Baryumsuperoxyd in Gegenwart von Essigsäure, endlich zahlreiche Benzolderivate, wie z. B. Anilin, Hydrochinon, Brasilin, Alphanaphtol u. s. w.

So weisen alle Angaben, welche in Vorstehendem sowohl über das Guajakblau als über das Aloidrot gemacht worden sind, auf vielfache Analogien bei diesen beiden als Oxydationsprodukte zu betrachtenden Substanzen hin. Wie das Guajakblau aus Guajakonsäure, so entsteht das Aloidrot aus Aloid unter Bedingungen, unter denen eine Wirkung von Sauerstoff in „beweglich thätigem“, dem Ozon analogen Zustande angenommen werden kann. Wie das Guajakblau, ist auch das Aloidrot durch tiefe Farbe und intensives Färbungsvermögen charakterisiert; beide Verbindungen sind unter ähnlichen Umständen sehr reduktionsfähig und werden dabei, — möglicherweise? — das Guajakblau in Guajakonsäure und das Aloidrot in Aloid zurückverwandelt. Endlich zeigen beide Materien in ihren Lösungen die Tendenz zur spontanen Entfärbung, wobei dieselben, unter den Erscheinungen sog. „innerer Oxydation“ in anderweitige Produkte mit festerer Sauerstoffbindung übergeführt werden.

Es scheinen deshalb Entstehungsweise und Eigenschaften des Aloidrotes, wie des Guajakblaus, ebenso wie manche andere neuere Beobachtungen die s. Z. besonders von *Schönbein* wiederholt geäußerte An-

sicht zu stützen, dass viele, teils als „spontane Oxydationen“ zu betrachtende, teils durch Vermittlung von Oxydationsmitteln bewirkte Oxydationsprozesse in mehreren aufeinanderfolgenden Stadien verlaufen, bei denen durch Einwirkung aktiven Sauerstoffs zunächst gewisse Zwischenprodukte labilen Charakters gebildet werden, welche später unter festerer Einlagerung des Sauerstoffs in die stabileren endgiltigen Oxydationsprodukte übergehen.

Zum Schlusse möge es gestattet sein, in Kürze auf die wichtigsten mit der Bildung von Aloinrot verknüpften Reaktionen hinzuweisen, welche in der analytisch-chemischen Praxis Verwertung finden können und deshalb einige Beachtung verdienen.

Die Aloinrot-Bildung ist verwendbar:

I. Zum Nachweise der Aloë resp. des Aloins, eine Aufgabe, die sich nicht selten bei Untersuchung von Arzneimischungen, Geheimmitteln, Getränken etc. präsentiert. Die Reaktion ist empfindlicher und namentlich charakteristischer als die *Bornträger*'sche Ammoniakreaktion, welche, wie längst von *Tschirch* gezeigt worden ist, bei einer ganzen Anzahl von Anthrachinon-Derivaten, wie Chrysophansäure, Emodin etc. eintritt. Doch ist wegen der starken Färbung der Aloëlösungen sowie der die Aloë enthaltenden Mischungen notwendig, das Aloin in geeigneter Weise durch Ausschütteln u. s. w. thunlichst zu isolieren und sodann in alkoholisch-wässriger Lösung mit kleinen Mengen Kupfersalz und Cyanwasserstoff oder Haloidsalz zu versetzen.

II. Zur Konstatierung der Gegenwart von Cyanverbindungen verschiedener Art, und von Haloidsalzen, insbes. zur Auffindung der in Destillate übergegangenen

Blausäure. Die unter solchen Umständen nach Zusatz schwacher Aloinlösung und verdünnter Kupfersalzlösung auftretende purpurrote Färbung tritt, analog der Guajak-Kupfer-Reaktion auf Blausäure, noch in sehr empfindlicher Weise ein.

III. Zur Auffindung von freiem Ammoniak z. B. in einem Luftgemenge oder in Destillaten, wobei sich die Reaktion als mindestens ebenso empfindlich wie die *Nessler'sche* Ammoniakprobe erweist. Selbstverständlich hat man sich auch hier, ähnlich wie bei den mit Guajaklösung und Kupfersalz anzustellenden Reaktionen durch geeignete Kontrollversuche mit reiner Guajakharzlösung resp. Aloinlösung davor zu schützen, dass bei Kontakt des zu untersuchenden Objektes mit der kupferhaltigen Guajak- oder Aloinlösung nicht oxydierende Substanzen, wie sie beispielsweise in der Luft vorkommen können, zu Trugschlüssen führen.

IV. Zum Nachweise von Kupfer in Form von Kupfersalzen resp. Cuprerverbindungen, welche noch in kleinsten Mengen bei gleichzeitiger Anwesenheit geringer Mengen von Cyanverbindungen, Rhodansalzen, Ammoniak oder Haloidsalzen die Aloinrotbildung bewirken. Schon *Klunge* hatte gezeigt, dass z. B. der gleichzeitige, selten ausbleibende Gehalt des Kirschbranntweins an kleinen Kupfer- und Blausäuremengen ebenso wie durch die bekannte Bläuung von eingelegten Guajakholzspähnen auch durch die langsamer oder rascher eintretende Rötung nach Zusatz von Aloinlösung erkannt werden kann. Und ein weiterer Beweis für die Empfindlichkeit dieser Reaktion liegt in der Thatsache, dass es bei Versuchen im hiesigen pharmaceut. Institute mehrfach gelungen ist, einen wenn auch sehr geringen Kupfergehalt in einzelnen arzneilichen Drogen wie z. B. Strychnossamen (Krähenaugen), Aconitknollen, Canthariden nachzuweisen, welche, selbst

bei Einäscherung etwas grösserer Mengen, mit den gebräuchlichen Reagentien Kupfer nicht erkennen liessen.

V. Zur Erkennung der Gegenwart organischer sog. „ozonübertragender“ Substanzen, wie gewisser Fermentmateriaen und insbesondere des in Blutflecken vorhandenen Blutkörperchen-Inhaltes resp. Blutfarbstoffs, der bekanntlich ein Gemenge von Guajakharzlösung und Wasserstoffsuperoxyd oder sog. ozoniertem Terpentinöl intensiv zu bläuen vermag und auch in der mit der einen oder andern der genannten Flüssigkeiten versetzten Barbaloinlösung Aloinrotbildung bewirkt, weil er die chemische Thätigkeit des in jenem Superoxyde oder im besonnten Terpentinöle locker gebundenen Sauerstoffes erhöht. Ebenso wie die Guajakprobe lässt sich auch die Aloinprobe, bei der ebenfalls die s. Z. an anderer Stelle ¹⁾ erörterten Cautelen erforderlich sind, in manchen Fällen als ergänzende Reaktion verwenden, wo die andern Methoden des Blutnachweises gewisse Schwierigkeiten bieten.

Endlich möge noch daran erinnert werden, dass wie bei den Guajakkupferreaktionen zu gewissen Zwecken das mit Guajaklösung und sehr verdünnter Kupferlösung imprägnierte Papier sich als geeignet erweist, so auch bei verschiedenen Aloinrot-Reaktionen die mit kupfer-salzhaltiger Aloinlösung benetzten Papierstreifen benützt werden können.

¹⁾ Vergl. Arch. d. Pharm. 236 (1898). S. 571.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1902

Band/Volume: [13_1902](#)

Autor(en)/Author(s): Schär (Schaer) Ed.

Artikel/Article: [Über Guajakblau und Aloinrot 287-307](#)