

Schönbein (1) hat Versuche über das Verhalten der schwefligen Säure zu organischen Farbstoffen beschrieben. Er ist der Ansicht, daß die schweflige Säure in zweierlei Weise die durch solche Farbstoffe bewirkte Färbung aufheben könne: in einigen Fällen (z. B. bei Indigblau, dem Roth der Cactusblüthen, dem gelben Farbstoff der rohen Seide) so, daß die schweflige Säure, namentlich unter dem Einflusse des Sonnenlichts, den mit ihr gemengten Sauerstoff zur Oxydation, d. h. Zerstörung der Farbstoffe bestimme, in welchem Fall nach dem Bleichen die ursprüngliche Färbung nicht wieder durch andere Reagentien hervorgebracht werden könne; in den meisten Fällen aber bilde sich eine farblose Verbindung der schwefligen Säure mit dem blauen oder rothen Farbstoff der Blumen, Früchte u. s. w., und dann könne die ursprüngliche Färbung durch Oxydation oder Ausscheidung der schwefligen Säure wieder hergestellt werden. Die Pigmente der gelben Blumen verhalten sich gegen die schweflige Säure indifferent und werden dadurch nicht gebleicht. — Das letztere Verhalten benutzt er (2) zur Ermittlung, ob dem blauen oder rothen Farbstoff einer Blume gelber Farbstoff zugemischt ist, in welchem Fall bei der Behandlung mit schwefliger Säure gelbe Färbung eintritt; er hebt auch noch hervor, daß mit schwefliger Säure gebleichte und durch oxydirende Substanzen wieder gefärbte Blumen sich nicht abermals mit schwefliger Säure bleichen lassen, wohl aber solche, deren Färbung durch Schwefelwasserstoff wieder hergestellt war. — Endlich hat Schönbein noch darüber Mittheilung gemacht (3), daß bei dem Schütteln der Lösung eines vegetabilischen Farbstoffs mit geschmolzenem Phosphor und Luft bald Zerstörung des Farbstoffs, durch das gebildete Ozon, eintritt.

(1) J. pr. Chem. LIII, 321; Arch. ph. nat. XVIII, 95; Pharm. Centr. 1851, 817; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 245. — (2) J. pr. Chem. LIV, 76. — (3) J. pr. Chem. LIV, 75.

Lackmus.

Ueber käuflichen Lackmus und die Beimengung von Indigo in demselben hat Pereira(1) Mittheilungen gemacht.

Farbstoff des Safrans.

Quadrat (2) hat den Safran (*Crocus sativus*), namentlich den darin enthaltenen Farbstoff, untersucht. Er stellte letzteren dar durch Ausziehen des Safrans mit Aether (nach dem Verdunsten des ätherischen Auszugs bleibt eine gelbliche fettige Masse, welche nach dem Behandeln mit siedendem Wasser weiß ist, bei etwa 48° schmilzt, sich in siedendem Alkohol löst und bei dem Erkalten der Lösung theilweise auskrystallisirt), Auskochen mit Wasser, Füllen des wässerigen Decocts mit basisch-essigs. Bleioxyd, Zersetzen des Niederschlags in Wasser mit Schwefelwasserstoff, Ausziehen des bei dem Schwefelblei bleibenden Farbstoffs mit siedendem Weingeist, Abdampfen der weingeistigen Lösung im Wasserbad, Behandeln des Rückstandes mit Wasser und Abdampfen der wässerigen Lösung. Der so dargestellte Farbstoff ist ein morgenrothes geruchloses Pulver. Er löst sich in Wasser, leichter in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe, ist in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Concentrirte Mineralsäuren verändern ihn unter verschiedenartiger Färbung; verdünnte Mineralsäuren scheiden ihn aus seinen Lösungen verändert in bräunlich-rothen, organische Säuren in rothen Flocken ab. Bei 100° getrocknet ergab der Farbstoff die Zusammensetzung $C_{20}H_{13}O_{11}$; bei 120° wird er schwärzlichbraun, bei 150° rothglänzend, bei 180° unter Aufblähen rothbraun; über 200° zersetzt er sich gänzlich. Durch concentrirte Alkalien wird der Farbstoff bei 100° zersetzt; bei der Destillation geht ein ölartiger Körper über, welcher von dem Safranöl verschieden riecht, leichter ist als Wasser, aber nach längerer Zeit zu einer in Wasser untersinkenden bräunlichen Masse wird. Die wässerige Lösung des Farbstoffs giebt

(1) Pharm. J. Trans. X, 325; Pharm. Centr. 1851, 398. — (2) Wien. Acad. Ber. VI, 543 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 68; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 340; Pharm. Centr. 1852, 411.

mit basisch-essigs. Bleioxyd einen rothen Niederschlag (bei 100° getrocknet 3 PbO , $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_{11}$), mit Kupferoxydsalzen einen grünen, mit Kalk- und Barytwasser einen gelben Niederschlag. — Bei der Destillation des Safrans mit Wasser erhält man ein gelbes Oel, welches angenehm riecht, leichter als Wasser ist, und bald zu einer weifslichen, in Wasser untersinkenden Masse wird. Ausserdem enthält der Safran auch Traubenzucker und eine wahrscheinlich eigenthümliche Säure. Der Safran ergab 8,93 pC. alkalisch reagirende Asche, bestehend aus Kohlensäure, Schwefelsäure, Kieselerde, Phosphorsäure, Chlormetallen, Kalk, Magnesia, Kali und Natron.

Farbstoff
des
Safrans.

Schunck (1) hat seine Untersuchungen über die Farbstoffe aus der Krappwurzel fortgesetzt (2), und namentlich auf die Entscheidung der Frage hinarbeiten gesucht, ob die bisher als Bestandtheile der Krappwurzel betrachteten Substanzen, welche eigentliche Farbstoffe sind oder in Verbindung mit Alkalien Farben von verschiedener Intensität geben, durch Zersetzung Eines in der Krappwurzel ursprünglich enthaltenen Körpers entstehen. Higgin (3) hauptsächlich hatte dieses darzuthun gesucht; nach ihm enthält der mit kaltem oder lauem Wasser bereitete Auszug der Krappwurzel die von Kuhlmann als *Xanthin* bezeichnete Substanz, welche bei einer Art Gährung des Auszugs allmählig verschwindet, während ein Niederschlag sich bildet, in welchem die ganze färbende Kraft des Auszugs enthalten ist; das Xanthin geht nach ihm bei dieser freiwilligen Zersetzung in Rubiacin und dann in Alizarin über.

Farbstoffe
der
Krappwurzel.

Auch Schunck ist der Ansicht, dafs in trockenem Krapp wenig oder gar kein Alizarin enthalten ist; er fol-

(1) Phil. Trans. f. 1851, Part II, 433; Phil. Mag. [4] III, 213. 354; theilweise J. pr. Chem. LV, 490; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 336; Pharm. Centr. 1852, 305; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 366; kurze Anzeige Phil. Mag. [4] I, 425; Chem. Gaz. 1851, 117; Instit. 1851, 247. — (2) Seine früheren Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 767; Jahresber. f. 1849, 455 f. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 778.

Farbstoffe
der
Krappwurzel.

gert dies daraus, daß kaltes Wasser dem Krapp fast alles Färbende entzieht, während doch das Alizarin in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Die von Higgin beobachtete freiwillige Zersetzung eines solchen Krappauszugs, daß nämlich die intensiv gelbe Farbe und der bittere Geschmack — die auszeichnendsten Eigenschaften des s. g. Xanthins — verschwinden und ein flockiger Niederschlag mit der ganzen färbenden Kraft sich bildet, findet nach Schunck bei Abschluss wie bei Zutritt der Luft statt. Schunck fand weiter, daß bei allen chemischen Veränderungen, wodurch die färbende Kraft eines kalt bereiteten wässerigen Krappauszugs zerstört wird (Erhitzen mit Säuren, Einwirkung von Thonerdehydrat, Magnesia, Zinnoxidul und andern Metalloxyden), auch der bittere Geschmack und die hellgelbe Farbe verschwinden. Der bittere Geschmack des Krapps und des daraus bereiteten Auszugs gehört aber nach Schunck's früherer Untersuchung einer von ihm als *Rubian* (1) bezeichneten Substanz an, und da diese, obgleich sie nicht selbst Farbstoff ist, doch bei den chemischen Veränderungen, wo eigentlicher Farbstoff gebildet wird, wesentlich *betheiligt* erscheint, so untersuchte Schunck das *Rubian* und seine Zersetzungsproducte genauer.

Das *Rubian* läßt sich nur schwierig rein darstellen, da es sich leicht zersetzt und durch kein Metallsalz, mit Ausnahme des basisch-essigs. Bleioxyds, gefällt wird, welches letztere aber auch andere Substanzen niederschlägt. Die dem *Rubian* am hartnäckigsten anhängende Verunreinigung ist eine Substanz, aus deren wässriger Lösung bei dem Sieden mit Schwefelsäure oder Salzsäure sich ein grünes Pulver *abscheidet*. Nach Schunck ist diese Substanz das eigentliche *Xanthin*, und er ist der Ansicht, daß das, was andere Chemiker so bezeichneten, ein Gemenge von *Xanthin* mit *Rubian* gewesen sei; er schlägt vor, den Namen *Xanthin* ganz bei Seite zu lassen, und jene Substanz, die

(1) Rochleder's Ansicht darüber vgl. S. 546.

mit Säuren ein grünes Pulver bildet, *Chlorogenin* zu nennen. Das Chlorogenin hängt dem Rubian hartnäckig an und folgt ihm bei der Fällung durch basisch-essigs. Bleioxyd in den Niederschlag, obgleich das Chlorogenin aus seiner reinen wässerigen Lösung durch dieses Salz nicht gefällt wird. — Zur Reindarstellung des Rubians benutzte Schunck das große Anziehungsvermögen poröser Körper auf diese Substanz. Wird Zinnchlorür oder einfach-essigs. Bleioxyd zu einem wässerigen Krappauszug gesetzt, und durch das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet, so entzieht dann siedender Alkohol dem so gefällten und mit kaltem Wasser gut ausgewaschenen Schwefelmetall Rubian, welches frei von Chlorogenin ist. Knochenkohle wirkt ähnlich, und zur Reindarstellung des Rubians empfiehlt Schunck folgendes Verfahren. Krapp (Avignon-Krapp) wird auf einem Seihtuch mit heißem Wasser (4 engl. Quart auf je 1 Pfund Krapp) übergossen und ausgezogen; zu der gelblich-braunen noch heißen Flüssigkeit wird Knochenkohle (am besten 1 Unze auf je 1 Pfund Krapp) gesetzt, umgerührt, und die Kohle dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser sich bei dem Sieden mit Salzsäure nicht mehr grün färbt; die Kohle wird dann wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, und heiß filtrirt. Das bei dem Abdampfen dieser alkoholischen Flüssigkeit zurückbleibende Rubian enthält noch etwas Chlorogenin, und wird zur Befreiung davon mit der schon einmal angewendeten Knochenkohle in ganz gleicher Weise noch 1- oder 2mal behandelt; schon einmal angewendete Knochenkohle nimmt nämlich nach Schunck aus einer Mischung von Rubian und Chlorogenin nur ersteres auf, frisch ausgeglühte hingegen beide Substanzen. Wenn eine Probe des Alkohols, mit dem die Kohle behandelt wurde, sich bei dem Sieden mit Säure nicht mehr grün färbt, wird die alkoholische Lösung eingedampft, eine sich dabei ausscheidende dunkelbraune flockige Substanz durch Filtriren getrennt, und das in der Flüssigkeit enthaltene Rubian von einem beigemischten

Farbstoffe
der
Krappwurzel.

Farbstoffe
der
Krautwurzel.

Zersetzungsproduct entweder so befreit, dass man die Flüssigkeit mit einfach-essigs. Bleioxyd versetzt, das Filtrat mit basisch-essigs. Bleioxyd fällt, und den hellrothen Niederschlag von Rubian-Bleioxyd nach vollständigem Auswaschen mit Alkohol durch Schwefelwasserstoff oder besser durch Schwefelsäure zersetzt (ein Ueberschuss der letztern wird mittelst kohlen. Bleioxyds entfernt) —, oder so, dass man nach dem Verjagen des grösseren Theils des Alkohols Schwefelsäure zu der kalten Flüssigkeit setzt (wodurch die Verunreinigung zersetzt und in braunen harzartigen Tropfen gefällt wird), die Schwefelsäure dann mittelst kohlen. Bleioxyds entfernt, und das Filtrat, zuletzt im Wasserbad und unter Vermeidung zu starker Hitze, zur Trockne eindampft.

Das so dargestellte *Rubian* ist hart, trocken, brüchig, glänzend, unkrystallinisch, getrocknetem Firnis oder Gummi ähnlich, nicht zerfließlich, in dünnen Schichten dunkelgelb und durchsichtig, in dickeren Massen dunkelbraun; leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether; die Lösungen schmecken intensiv bitter. Die wässrige Lösung wird weder durch Säuren noch durch Salze, mit Ausnahme des basisch-essigs. Bleioxyds, gefällt. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Rubian eine blutrothe, in der Hitze sich zersetzende Lösung; Salpetersäure wirkt in der Kälte auf Rubianlösung nicht ein, wohl aber bei dem Kochen, wo sich unter Entwicklung salpetriger Dämpfe die Säure bildet, welche Schunck als Alizarinsäure bezeichnet, andere Chemiker aber als Phtalsäure erkannt hatten (1). Phosphorsäure und organische Säuren wirken auch bei dem Sieden nicht ein. Chlorgas macht wässrige Rubianlösung milchig, und die Flüssigkeit entfärbt sich dann unter Abscheidung eines citrongelben Körpers. Natron verändert die gelbe Farbe der Rubianlösung in Blutroth, Neutralisiren mit Säuren stellt die gelbe Farbe wieder her;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 773; Jahresber. f. 1850, 525.

bei dem Kochen wird die Farbe purpurroth, und Säuren fallen nun einen röthlich-gelben Niederschlag, während die Flüssigkeit farblos wird. Ammoniak verwandelt die gelbe Farbe der Lösung in Blutroth, ohne bei dem Sieden weitere Veränderung hervorzubringen. Kalk- und Barytwasser geben mit Rubianlösung dunkelrothe, in Wasser lösliche Niederschläge; Magnesia färbt die Lösung dunkelroth und geht in sie über; die kohlen. Salze von Kalk und Baryt wirken darauf nicht ein. Thonerdehydrat, Eisenoxydhydrat und Kupferoxyd entziehen der Lösung das Rubian fast vollständig. Alkoholische Lösungen von Rubian reduciren Gold, aber nicht Kupfer oder Silber aus ihren Salzen. — Das Rubian schmilzt bei dem Erhitzen und verbrennt dann mit Flamme und Zurücklassung von Asche; in einer Röhre erhitzt zersetzt es sich bei etwa 130° unter Abgabe von Wasser, und bei stärkerem Erhitzen giebt es orangefarbene Dämpfe, hauptsächlich von Alizarin. — Es ist an und für sich kein Farbstoff; mit Thonerde gebeizte Stoffe färbt es nur schwach orange, mit Eisen gebeizte hellbraun. — Das von Schunck dargestellte Rubian enthielt stets Asche, 5 bis 8 pC., hauptsächlich kohlen. Kalk, welcher nach Schunck das Rubian auch in die Bleioxydverbindung begleitet; nach Abrechnung des Aschegehalts fand Schunck für die bei 100° getrocknete Substanz der Formel $C_{56}H_{34}O_{30}$ nahe entsprechende Resultate. Seine frühere Angabe, daß das Rubian stickstoffhaltig sei, fand er nicht bestätigt. Für die Bleioxydverbindung (am reinsten erhalten durch Zusatz von einfach-essigs. Bleioxyd zu alkoholischer Rubianlösung, Fällung mit sehr wenig Ammoniak, Waschen mit Alkohol) fand Schunck die Formel $C_{56}H_{34}O_{30}, 6 PbO$ (auf den Gehalt an Kalk, der dem Rubian in diese Verbindung folge, ist keine Rücksicht genommen).

Unter den Zersetzungen des Rubians untersuchte Schunck zunächst die durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, welche beiden Säuren in derselben Weise einwirken. Wird eine mit viel Schwefelsäure versetzte

Farbstoffe
der
Krautwurzel.

Farbstoffe
der
Krapfwurzel.

wässrige Rubianlösung zum Sieden erhitzt, so wird sie opalisirend und beim Erkalten scheiden sich orangefarbene Flocken ab; die von diesen getrennte Flüssigkeit ist heller geworden und durch wiederholte Behandlung in derselben Weise kann das darin noch enthaltene Rubian fast vollständig zersetzt werden, unter Bildung neuer Mengen der orangefarbenen Flocken. Die Flocken enthalten 1) *Alizarin*, 2) *Rubiretin* (in Schunck's früherer Untersuchung als Alpha-Harz bezeichnet), 3) *Verantin* (früher als Beta-Harz bezeichnet), 4) *Rubianin* (früher nicht berücksichtigt); die von den Flocken getrennte Flüssigkeit enthält eine Art von *Zucker*.

Der Alizingehalt der orangefarbenen Flocken kann leicht nachgewiesen werden durch Lösen derselben in Alkohol, Zusatz von Thonerdehydrat, Behandeln der Thonerdeverbindung mit einer Lösung von kohlen. Kali oder Natron, so lange diese etwas auflöst, Zersetzen des Rückstands mit Säure, und Lösen der sich abscheidenden Flocken von Alizarin in Alkohol, wo dieses in Krystallen erhalten werden kann. Zur Reindarstellung aller in jenen orangefarbenen Flocken enthaltenen Substanzen schreibt Schunck folgenden Weg vor. Sie werden wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt und die röthlichgelbe Lösung heifs filtrirt, wo sich bei dem Erkalten *Rubianin* als gelbe oder bräunlichgelbe krystallinische Masse abscheidet; ist es nicht rein gelb oder unvollkommen krystallisirt, so enthält es *Verantin*, zu dessen Entfernung in Alkohol gelöst, und das *Verantin* mit einfach-essigs. Bleioxyd ausgefällt wird, während das *Rubianin* in Lösung bleibt und bei dem Erkalten der siedend filtrirten Flüssigkeit sich in langen citrongelben seidartigen Nadeln ausscheidet. Aus der Flüssigkeit, aus welcher sich *Rubianin* ausgeschieden hatte, wird durch essigs. Thonerde alles *Alizarin* nebst etwas *Verantin* gefällt; der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag wird mit Salzsäure zersetzt, und die sich abscheidenden rothen Flocken in Alkohol gelöst; bei Zusatz von einfach-essigs. Kupfer-

oxyd wird Verantin-Kupferoxyd gefällt, während Alizarin-Kupferoxyd in Lösung bleibt, aus welcher Lösung das Alizarin durch Salzsäure ausgefällt und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die von dem Thonerde-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und mit kaltem Wasser ausgewaschen; das Zurückbleibende wird wiederholt mit siedendem Wasser behandelt, mit welchem bräunlich-gelbe Flocken abgegossen werden können, während eine braune harzige Masse zurückbleibt. Die letztere enthält hauptsächlich *Rubiretin*, welches durch Lösen in kaltem Alkohol gereinigt wird, wo etwas Verantin zurückbleibt. Die bräunlich-gelben Flocken enthalten hauptsächlich *Verantin* und *Rubianin*; bei wiederholter Behandlung mit siedendem Wasser wird letzteres entzogen, und das zurückbleibende Verantin (zusammen mit dem aus den oben erwähnten Verbindungen mit Blei- und mit Kupferoxyd abgeschiedenen) durch wiederholtes Lösen in wenig siedendem Alkohol und Abscheidenlassen durch Abkühlen gereinigt.

Farbstoffe
der
Krappwurzel.

Statt reines Rubians kann auch geradezu wässriger Krappauszug zu der Darstellung dieser verschiedenen Substanzen benutzt werden, da das grüne Zersetzungsproduct des in diesem Auszug neben Rubian noch enthaltenen Chlorogenins in Alkohol unlöslich ist. Der Krappauszug giebt indess weniger Rubianin, und an dessen Stelle Rubiacin.

Hinsichtlich des *Alizarins* beharrt Schunck dabei, für das krystallisirte die Zusammensetzung $C_{14}H_5O_4 + 3HO$ anzunehmen. Er findet für das bei 100° getrocknete die Formel $C_{14}H_5O_4$ durch eine neue Analyse rein-dunkelgelber Krystalle bestätigt, und der Bleioxydgehalt einer durch Fällung der alkoholischen Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd bereiteten Verbindung entsprach nahe der Formel $C_{14}H_4O_3, PbO$. Die Bildung des Alizarins aus Rubian erklärt er nach dem Schema $C_{56}H_{34}O_{30} = 4C_{14}H_5O_4 + 14HO$.

Farbstoffe
der
Krappwurzel.

Er verwirft die von Wolff und Strecker (1) für das Alizarin aufgestellte Formel $C_{20}H_6O_6$, und glaubt, daß ein dieser Formel entsprechend zusammengesetztes Alizarin unrein sei; namentlich Verantin könne beigemischt sein, welches den Alizarinkrystallen eine bräunliche oder röthliche Färbung ertheile und sich selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht ganz entfernen lasse, wohl aber durch die oben angegebene Behandlung mit essigs. Kupferoxyd.

Das *Verantin* (früher als Beta-Harz bezeichnet) ist ein röthlich-braunes Pulver, welches vor dem Verbrennen schmilzt, und in einer Glasröhre erhitzt ein öliges Sublimat (wenn rein, ohne eine Spur von Krystallen) giebt. Es löst sich in Schwefelsäure mit brauner Farbe, wird durch verdünnte Salpetersäure selbst bei dem Sieden nicht verändert, während bei dem Kochen mit concentrirter Salpetersäure sich unter Entwicklung salpetriger Dämpfe eine gelbe Flüssigkeit bildet. Es löst sich fast gar nicht in siedendem Wasser, aber leicht in siedendem Alkohol. Mit alkalischen Flüssigkeiten bildet es schmutzig-braunrothe Lösungen, aus denen es durch Säuren in braunen Flocken gefällt wird; die ammoniakalische Lösung verliert bei dem Verdunsten das Ammoniak gänzlich und hinterläßt das Verantin als durchscheinende braune Haut. Die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorcalcium und Chlorbaryum, die alkoholische durch essigs. Bleioxyd und essigs. Kupferoxyd dunkelbraun gefällt. Wenn frei von Alizarin, ertheilt das Verantin gebeizten Stoffen keine Farbe. Für das bei 100° getrocknete Verantin stellt Schunck die Formel $C_{14}H_5O_5$ auf, nach welcher es von dem Alizarin um den Mehrgehalt von 1 Aeq. Sauerstoff verschieden wäre; für eine durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum bereitete und bei 100° getrocknete Barytverbindung fand er die Zusammensetzung $2 (C_{14}H_4O_4, BaO) + C_{14}H_5O_5$;

(1) Jahresber. f. 1850, 524.

für die Kupferoxydverbindung bei gleicher Bereitungsweise einmal $C_{14}H_4O_4$, CuO , ein andermal 3 ($C_{14}H_4O_4$, CuO) + $C_{14}H_5O_5$. Er ist der Ansicht, das, was andere Chemiker als Purpurin, Oxylicarinsäure oder Krapppurpur bezeichneten und als einen besonderen in der Krappwurzel enthaltenen Farbstoff betrachteten, sei nur ein Gemenge von Alizarin und Verantin; es giebt nach ihm eine Doppelverbindung von beiden mit Thonerde, die in siedender Alaunlösung leichter löslich ist, als die Verbindung jeder einzelnen dieser Substanzen mit Thonerde.

Rubiretin (früher als Alpha-Harz bezeichnet) ist eine braune undurchsichtige harzige Masse, die in der Kälte brüchig, in siedendem Wasser weich ist, und bei höherer Temperatur unzersetzt schmilzt. Mit kalter Schwefelsäure giebt es eine gelblich-braune Lösung; durch siedende Salpetersäure wird es zu einer gelben Substanz. Mit Alkalien giebt es bräunlich-rothe Lösungen, aus denen es durch Säuren in braunen Flocken gefällt wird. In einer Glasröhre erhitzt giebt es ein öliges Sublimat neben wenig Alizarin. Frei von diesem, färbt es nicht. Für das bei 100° getrocknete stellt Schunck die Formel $C_{14}H_6O_4$ (die auch die der Benzoësäure ist) auf. Das Atomgewicht liefs sich nicht feststellen, da die Verbindungen mit Bleioxyd oder Baryt nicht übereinstimmende Resultate ergaben. Die Bildung des Rubiretins neben Verantin aus Rubian erklärt Schunck nach dem Schema $C_{56}H_{34}O_{30} = 2 C_{14}H_5O_5 + 2 C_{14}H_6O_4 + 12 HO$.

Rubianin scheidet sich aus der Lösung in siedendem Alkohol in citrongelben seideartigen Nadeln ab; es löst sich in siedendem Wasser mehr, in Alkohol weniger, als die vorhergehenden Substanzen. Es gleicht vielfach dem von Schunck früher beschriebenen Rubiacin, ist aber heller, giebt bei dem Erhitzen in einer Glasröhre weniger krystallinisches Sublimat und unterscheidet sich auch dadurch, dafs seine Lösung in Schwefelsäure sich bei dem Erhitzen unter Entwicklung schwefliger Säure schwärzt,

Farbstoffe
der
Krappwurzel.

dafs es sich in concentrirter Eisenchloridlösung mit dunkelbrauner Farbe löst, ohne zu Rubiacinsäure zu werden, und dafs seine alkoholische Lösung durch einfach-essigs. Bleioxyd nicht gefällt wird. Von Salpetersäure wird es selbst beim Sieden nur gelöst, nicht zersetzt. In kalten Lösungen von kohlen. Kali oder Natron oder in wässrigem Ammoniak löst es sich nicht; bei dem Sieden löst es sich mit blutrother Farbe, scheidet sich aber allmählig unverändert wieder ab. Die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbaryum und Chlorcalcium roth gefällt. Die Analysen des bei 100° getrockneten Rubianins lassen in Ungewifsheit, ob ihm die Formel $C_{25}H_{17}O_{13}$, $C_{32}H_{19}O_{15}$ oder $C_{44}H_{24}O_{20}$ zukomme (das Atomgewicht des Rubianins liefs sich nicht ermitteln); nach der ersteren Formel, welche Schunck indess für die weniger wahrscheinliche hält, erklärt er die Bildung des Rubianins neben Verantin aus Rubian nach dem Schema $C_{56}H_{34}O_{30} = C_{25}H_{17}O_{13} + 2 C_{14}H_5O_5 + 7 HO$.

Die bei der Zersetzung der Rubianlösung durch Sieden mit Schwefelsäure sich bildende, von den orangefarbenen Flocken (S. 538) getrennte Flüssigkeit ist schwach gelb, und wird nach dem Neutralisiren mit kohlen. Bleioxyd farblos; das Filtrat enthält unkrystallisirbaren Zucker. Bei Verdampfen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bleibt ein süßlich und dann etwas bitter schmeckender Syrup, der durch Trocknen bei 100° zu einer weichen, zähen, sehr hygroskopischen Masse wird. Diese Zuckerart bildet mit Salpetersäure Oxalsäure; bei dem Kochen der wässrigen Lösung mit Aetzkali oder Aetznatron bräunt sie sich unter Ausscheidung eines braunen Pulvers; diese Zuckerart ist der geistigen Gährung fähig. Die Analyse ergab für die bei 100° getrocknete Substanz gleichviel Aeq. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; unter der Voraussetzung der Formel $C_{14}H_{14}O_{14}$ enthielte sie einfach 9 HO mehr, als das Verantin; unter Annahme der wahrscheinlicheren Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ erklärt Schunck, je nachdem man dem Rubianin die Formel $C_{32}H_{19}O_{15}$ oder $C_{44}H_{24}O_{20}$

beilegt (vgl. S. 542), die Bildung dieser Zuckerart neben Farbstoffe
der
Krappwurzel. Rubianin aus Rubian nach dem Schema $C_{56}H_{34}O_{30} + 9 HO$
 $= 2 C_{12}H_{12}O_{12} + C_{32}H_{19}O_{15}$ oder $C_{36}H_{34}O_{30} + 2 HO$
 $= C_{12}H_{12}O_{12} + C_{44}H_{24}O_{20}$.

Bei der Zersetzung des Rubians durch Säuren zersetzen sich nach Schunck's Ansicht gleichzeitig mehrere Atome Rubian in verschiedener Weise, um die beschriebenen 5 Zersetzungsproducte zu bilden, deren Mengenverhältnifs je nach der Temperatur u. a. Umständen verschieden ist; und er hält es für möglich, das Rubian vollständig in Alizarin (von welchem er immer am wenigsten erhielt) umzuwandeln, welches letztere allein er als bei der Krappfärberei nützlich und wirksam betrachtet.

Auch Rochleder (1) hat die Krappwurzel untersucht, aber mit wesentlich verschiedenen Resultaten. — Er trägt die zerschnittene (aus dem Orient stammende) Wurzel in siedendes Wasser; das so entstehende rothgelbe Decoct wird mit einfach-essigs. Bleioxyd versetzt, wo ein violetter Niederschlag (A) entsteht und die überstehende Flüssigkeit (B) gelb gefärbt bleibt.

Der mit Wasser ausgewaschene violette Niederschlag A enthält nach Rochleder alles Alizarin und Purpurin, etwas Fett, Citronsäure, Spuren von Ruberythrin säure und Rubichlorsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure an Bleioxyd gebunden. — Der Niederschlag wird in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit (welche Schwefelsäure, Phosphorsäure, Citronsäure, Spuren von Ruberythrin säure und Rubichlorsäure enthält) von dem Schwefelblei (bei welchem Fett, Alizarin und Purpurin bleiben) getrennt. Ein Dritttheil der Flüssigkeit wird mit einfach-essigs. Bleioxyd ausgefällt, die andern zwei Dritttheile zugesetzt und damit während 24 Stunden in mäfsiger

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 433 (1851, April); J. pr. Chem. LV, 385; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 321; Pharm. Centr. 1851, 919; Chem. Gaz. 1852, 21; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 373; kurze Anzeige einiger Resultate Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 246.

Farbstoffe
der
Krappwurzel.

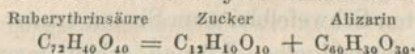
Wärme stehen gelassen, der Niederschlag (wenig citrons., viel schwefels. und etwas phosphors. Bleioxyd) durch Filtriren getrennt, das Filtrat (freie Essigsäure, viel Citronsäure und etwas Bleioxyd) mittelst basisch-essigs. Bleioxyds ausgefällt, der Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit im leeren Raume über Schwefelsäure zur Syrupdicke eingedunstet, wo dann körnige Krystalle von *Citronsäure* sich ausscheiden, die im leeren Raume getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_{14}$ ergaben. Aepfelsäure, Oxalsäure oder Weinsäure fand Rochleder in dem von ihm untersuchten Krapp nicht. — Der oben erwähnte Niederschlag von Schwefelblei wird mit Alkohol ausgekocht und so eine dunkel-braungelbe Lösung von Fett, Alizarin und Purpurin erhalten. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich eine gelbe Gallerte aus, die sich zu Flocken zusammenzieht und *Alizarin* neben wenig Fett und Purpurin enthält; diese Flocken werden durch Auswaschen mit kaltem Aether vom Fett befreit und in siedendem Aether gelöst, wo bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung Alizarin in glänzenden orangefarbenen Blättern auskrystallisirt. Rochleder nimmt für das bei 100° getrocknete Alizarin die Formel $C_{60}H_{19}O_{19}$ an. — *Purpurin* war in dem von ihm untersuchten Krapp nur in sehr kleiner Menge enthalten. Er ist der Ansicht, dafs das Purpurin wie Indigo reducirt und durch Sauerstoffaufnahme wieder regenerirt werden könne. Wird ein Gemenge von Alizarin und Purpurin in Aetzkallilösung aufgenommen und mit wässerigem schwefels. Eisenoxydul vermischt in einem verschlossenen Gefäße sich selbst überlassen, so entsteht ein beinahe schwarzer Niederschlag und eine braungelbe Flüssigkeit, die in Berührung mit Luft augenblicklich blutroth wird und auf Zusatz von Salzsäure Purpurin ausscheidet.

Wird die Flüssigkeit *B* (S. 543) mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd versetzt, so bildet sich ein im Ueberschufs des Fällungsmittels leichtlöslicher röthlicher Niederschlag, wel-

cher hauptsächlich *Ruberythrinsäure*, aber auch Rubichlor-
säure, wenig Citronsäure und Spuren von Phosphorsäure
an Bleioxyd gebunden enthält; die überstehende Flüssigkeit
(C) ist gelb gefärbt. Dieser Niederschlag wird mit Schwefel-
wasserstoff zersetzt und das entstehende Schwefelblei mit
wenig kaltem Wasser ausgewaschen; die Flüssigkeit enthält
Phosphorsäure, Citronsäure, Rubichlorsäure und wenig
Ruberythrinsäure, der größte Theil der letzteren bleibt
bei dem Schwefelblei zurück. Letzteres wird mit Alkohol
ausgekocht, die gelbe alkoholische Lösung im Wasserbad
concentrirt, Wasser und etwas wässrige Barytlösung zu-
gesetzt, der entstehende weiße Niederschlag entfernt, und
der Flüssigkeit mehr Barytwasser zugesetzt, wo ruberythrins.
Baryt in dunkel-kirschrothen Flocken niederfällt. Diese
werden in verdünnter Essigsäure gelöst; die gelbe Lösung
wird mit Ammoniak nicht ganz vollständig neutralisirt und
mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd versetzt, wo ein zinnober-
rothes Bleioxydsalz sich ausscheidet, das mit alkoholhaltigem
Wasser ausgewaschen und in Alkohol vertheilt mittelst
Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Flüssigkeit wird mit
dem suspendirten Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heiß
filtrirt; aus der goldgelben Lösung erhält man hellgelbe
Krystalle von Ruberythrinsäure, welche durch Auspressen
und Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser
gereinigt wird. Die so dargestellte Säure bildet seideglän-
zende gelbe Prismen, und ist nach dem Trocknen im luft-
leeren Raume über Schwefelsäure $C_{72}H_{40}O_{40}$. Sie löst sich
schwierig in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Al-
kohol und Aether. Ihre wässrige Lösung giebt durch
Vermischen mit Alaunlösung und Fällern mit Ammoniak
einen schönen zinnoberrothen Lack. Ein Bleioxydsalz —
dargestellt durch Vermischen der wässrigen, mit wenig
Alkohol versetzten Lösung der Säure mit basisch-essigs.
Bleioxyd, Erwärmen bis zum Kochen, und Auswaschen
des Niederschlags mit alkoholhaltigem Wasser — ergab
nach dem Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure

Farbstoffe
der
Krappwurzel.

Farbstoffe
der
Kra ppwurzel. eine durch die Formel $10 \text{ PbO}, \text{C}_{72}\text{H}_{37}\text{O}_{37}$ ausdrückbare Zusammensetzung. Wird die Ruberythrinsäure mit wässerigem Eisenchlorid zum Sieden erhitzt, so bildet sich eine dunkel-braunrothe Lösung, die beim Erkalten klar bleibt, bei Zusatz von Salzsäure gelb wird und die Säure in gelben Flocken fallen läßt. — Die Ruberythrinsäure löst sich in wässerigen Aetzalkalien mit blutrother Farbe; bei dem Kochen der Lösung geht die Farbe plötzlich in die der alkalischen Alizarinlösungen über. Wird eine wässrige Lösung der Säure mit Salzsäure versetzt, so wird die Lösung blasser gelb; bei dem Erwärmen tritt Trübung ein, bei dem Kochen Bildung einer gelben Gallerte, die sich zu gelben Flocken von Alizarin zusammenzieht; in der davon abfiltrirten Flüssigkeit läßt sich nach Entfernung der Salzsäure durch kohlen. Bleioxyd und Bleioxydhydrat eine zuckerartige Substanz nachweisen, welche bei dem Erwärmen mit einer alkalischen Lösung von Kupferoxyd dieses zu Oxydul reducirt. Rochleder erklärt die Bildung von Alizarin und Zucker bei der Einwirkung von Alkalien oder Säuren in der Hitze auf Ruberythrinsäure nach dem Schema :



Rochleder glaubt, Runge's Krappgelb, sowie Kuhlmann's, Schunck's und Higgin's Xanthin sei im Wesentlichen mit der Ruberythrinsäure identisch (1); auf der Zersetzung dieser Säure beruhe die Anwendung der Schwefelsäure zur Darstellung von Garancin, Garanceux und Colorin.

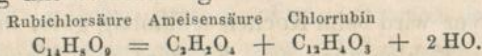
Wird die gelbe Flüssigkeit C (S. 545) mit Ammoniak versetzt, so entsteht zuerst ein rosenrother, dann ein fast weißer Niederschlag, welcher etwas ruberythrins., rubichlors., sechsbasisch-essigs. Bleioxyd und eine Verbindung von Traubenzucker mit Bleioxyd enthält. Dieser Niederschlag wird in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt;

(1) Auch Schunck's Rubian (S. 534 ff.) hält Rochleder für unreine Ruberythrinsäure (Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 215).

Farbstoffe
der
Krappwurzel.

die Ruberythrin säure bleibt größtentheils bei dem Schwefelblei, die davon getrennte Flüssigkeit wird in einem verschlossenen Gefäß mit Thierkohle digerirt, von der Kohle getrennt, mit basisch-essigs. Bleioxyd versetzt, von dem hierbei entstehenden Niederschlag getrennt und mit ammoniakalischer Lösung von essigs. Bleioxyd gefällt. Der entstehende weiße Niederschlag enthält Zucker und Rubichlorsäure; er wird beim Kochen schmutzig gelb, und zieht an der Luft Kohlensäure an. Er wird mit Alkohol ausgewaschen, in absolutem Alkohol mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung vom Schwefelblei (mit welchem der meiste Zucker zurückbleibt) getrennt, im luftleeren Raum über Schwefelsäure und Kalihydrat verdunstet, und aus dem Rückstand die *Rubichlorsäure* mittelst absoluten Alkohols ausgezogen. Diese Säure ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser; im reinen Zustand ist sie farblos, bei beginnender Zersetzung schwach gelb; sie ist geruchlos und schmeckt fade. Ihre Lösungen färben sich beim Eindampfen im Wasserbad an der Luft braungelb und hinterlassen eine klebende Masse. Die Rubichlorsäure wird durch Alkalien gelb gefärbt; Zusatz einer Säure hebt die Färbung wieder auf. Sie giebt mit Barytwasser und einfach-essigs. Bleioxyd keinen Niederschlag, mit basisch-essigs. Bleioxyd einen schwachen, mit ammoniakalischem essigs. Bleioxyd einen voluminösen weißen Niederschlag; die Zusammensetzung einer auf letztere Art bereiteten, im luftleeren Raume getrockneten Verbindung drückt Rochleder aus durch $C_{84}H_{59}O_{65} + 25 PbO = 11 (PbO, HO) + 2 (C_{14}H_8O_9, 3 PbO) + 4 (C_{14}H_8O_9, 2 PbO)$; er führt an, daß Willigk dieselbe Säure in dem Kraut von *Rubia tinctorum* und R. Schwarz dieselbe in dem Kraut von *Asperula odorata* gefunden habe. — Bei dem Erwärmen der Rubichlorsäure mit Salzsäure entsteht ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver, das bei 100° getrocknet mißfarbig wird; Rochleder nennt es *Chlorrubin*, und nach seiner Ansicht ist es im Wesentlichen $C_{12}H_4O_3$; je

Farbstoffe nach dem Grad und der Dauer des Erwärmsens und der Menge der angewendeten Salzsäure zeige es etwas verschiedene Färbung und halte es bei dem Trocknen im luftleeren Raume wechselnde Mengen von chemisch-gebundenem Wasser zurück. Mit ihm zugleich bilde sich Ameisensäure, und die Zersetzung der Rubichlorsäure bei Erwärmsung mit Salzsäure gehe vor sich nach dem Schema :



Aufser den angeführten fand Rochleder keine andere organische Substanz in dem wässrigen Decoct des Krapps. — Der mit siedendem Wasser erschöpfte Krapp enthält noch ziemlich viel Farbstoff, theilweise entziehbar durch Alkohol; die so behandelte Wurzel giebt an siedende Kalilösung Pektinsäure nebst etwas Alizarin, aber auch dann noch enthält der Krapp etwas Farbstoff, welcher nur durch Kochen mit schwefelsäurehaltigem Weingeist vollständig entzogen werden kann.

In einer späteren Mittheilung (1) giebt Rochleder noch Folgendes an. Die bei 100° getrocknete Ruberythrin-säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die im luftleeren Raume getrocknete. Mit der Ruberythrin-säure zeigt das von Anderson (2) in der *Morinda citrifolia* gefundene *Morindin* die grösste Aehnlichkeit, und ist vielleicht damit identisch; das aus dem *Morindin* entstehende *Morindon* ist wahrscheinlich mit dem Alizarin identisch. Mit dem Alizarin hat auch die aus der *Parmelia parietina* von Rochleder und Heldt (3) dargestellte *Chrysophansäure* ($\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_{20}\text{H}_7\text{O}_5 + \text{HO}$) grosse Aehnlichkeit, und nach Rochleder bestände zwischen *Chrysophansäure* ($\text{C}_{20}\text{H}_7\text{O}_5$) und Alizarin ($\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_6$) derselbe Zusammenhang wie zwischen Aldehyd ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$) und Essigsäure ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$). — Für das *Purpurin* (4)

(1) Wien. Acad. Ber. VII, 806 (1851, December); Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 205; J. pr. Chem. LVI, 85; Pharm. Centr. 1852, 358. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 748. — (3) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 13; Berzelius' Jahresber. XXIV, 385. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 522. 526.

schlägt er die Formel $C_{60}H_{20}O_{20}$ vor, in welcher 4 Aeq. Wasser durch 4 Aeq. Bleioxyd ersetzbar seien.

Péligot (1) hat den Niederschlag untersucht, welcher sich bei dem Erhitzen einer mit Kalk gesättigten Zuckerlösung bildet und bei dem Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwindet; dasselbe Verhalten zeigt eine Lösung der Verbindung, welche aus einer mit Kalk gesättigten Zuckerlösung durch Alkohol gefällt wird, und getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$, CaO hat. Wird eine solche Flüssigkeit von dem darin durch Erhitzen gebildeten Niederschlag siedend heifs abfiltrirt, so kann letzterer jetzt ausgewaschen werden; er hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$, 3 CaO, braucht mehr als 100 Theile kaltes und mehr als 200 Theile siedendes Wasser zur Lösung. Die leichtlösliche Verbindung $C_{12}H_{11}O_{11}$, CaO zerfällt also beim Erhitzen der Lösung in die schwerlösliche $C_{12}H_{11}O_{11}$, 3 CaO und freien Zucker, und bildet sich wieder bei dem Erkalten, wenn die letztere mit der zuckerhaltigen Flüssigkeit in Berührung bleibt. — Péligot fand, dafs sich um so mehr Kalk in einer Zuckerlösung auflöst, je concentrirter dieselbe ist; Soubeiran's (2) Behauptung, dafs sich bei einem Ueberschufs an Kalk stets eine Verbindung $2 C_{12}H_{11}O_{11}$, 3 CaO bilde, bestätigte sich nicht. Aus Péligot's Versuchen, wo die Zusammensetzung (*A* Zucker auf 100 Wasser) und das spec. Gew. (*B*) der Zuckerlösung, das spec. Gew. (*C*) derselben nach dem Sättigen mit Kalk, und der Gehalt des bei 120° getrockneten, aus letzterer Lösung erhaltenen Abdampfrückstandes an Kalk (*D*) und Zucker (*E*) bestimmt wurden, geben wir folgenden Auszug :

(1) Compt. rend. XXXII, 333; J. pharm. [3] XIX, 324; Dingl. pol. J. CXX, 302; im Ausz. Instit. 1851, 74; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 342; J. pr. Chem. LII, 405; Pharm. Centr. 1851, 296. — (2) J. pharm. [3] I; Berzelius' Jahresber. XXIII, 379.