

LXXIX.

Untersuchung der Wurzel der *Rubia tinctorum*.

Von

Prof. **Rochleder** in Prag.

(Sitzungsberichte der k. Akademie d. Wissensch. in Wien.)

I. Abtheilung.

Wenige Pflanzen sind so oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, wie die Färberröthe. Bei meiner Arbeit über die Familie der Rubiaceen glaubte ich nichts desto weniger, die Untersuchung wieder aufnehmen zu müssen. Es waren noch hie und da Lücken auszufüllen und einige Widersprüche in den Angaben Anderer zu erklären.

In dieser ersten Abtheilung will ich die Stoffe abhandeln, welche keine eigentlichen Farbstoffe, das heisst, in der Färberei ohne Anwendung sind. Auf die Farbstoffe selbst komme ich in einer eigenen Abhandlung später zurück.

Mein Augenmerk war hauptsächlich darauf gerichtet, bei der Abscheidung der verschiedenen Stoffe die Anwendung kräftiger Agentien ganz zu vermeiden, durch die eine Zersetzung der ursprünglichen in der Pflanze enthaltenen Stoffe herbeigeführt werden konnte.

Bevor ich zur Beschreibung der gemachten Versuche übergehe, bemerke ich nur, dass die Wurzel, die ich in Arbeit nahm, aus dem Orient stammte, aus Smyrna über Wien bezogen war. Sie bestand aus mehrere Zoll langen Stücken, deren Aussehen zeigte, dass sie keiner wie immer gearteten künstlichen Behandlung unterworfen worden war, die Veränderungen der Bestandtheile hätte bewirken können.

In einem Kessel wurde Wasser zum Sieden erhitzt und die zerschnittene Wurzel in kleinen Mengen nach und nach eingetragen. Dadurch war man gesichert, dass keine Art jener Zersetzungen vor sich gehen konnte, die unter dem Namen von Gährung begriffen werden. Man erhält auf diese Weise eine rothgelbe Flüssigkeit, die durch ein feines Sieb von den Wurzelstücken getrennt wurde.

Mit einer Lösung von neutralem essigsauern Bleioxyd in Wasser versetzt, giebt dieses Decoct einen violetten Niederschlag, der sich aus der heissen Flüssigkeit schnell absetzt, die überstehende Flüssigkeit ist in dünnen Schichten goldgelb, in grössern Massen rothgelb gefärbt.

Man sammelt nach dem Erkalten den Niederschlag auf Filtern und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Er enthält alles *Alizarin* und *Purpurin*, etwas Fett, *Citronensäure*, nebst Spuren von *Ruberythrinsäure* und *Rubichlorsäure*, ausserdem *Schwefel-* und *Phosphorsäure* an Bleioxyd gebunden.

Citronensäure.

Wird der obenerwähnte violette Niederschlag mit Wasser zu einem Brei abgerührt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet, und das entstandene Schwefelblei auf ein Filter gebracht, so erhält man ein Filtrat von sehr blassgelber Farbe. Fett, Alizarin und Purpurin bleiben in dem Schwefelblei zurück, in der ablaufenden Flüssigkeit sind Schwefelsäure, Phosphorsäure, Citronensäure, Spuren von Ruberythrinsäure, und Rubichlorsäure enthalten.

Nachdem durch gelindes Erwärmen in flachen Gefässen der Schwefelwasserstoff entfernt ist, theilt man die Flüssigkeit in drei gleiche Theile. Der erste Theil wird mit Bleizuckerlösung ausgefällt und dann die beiden andern Theile hinzugefügt und an einem mässig warmen Orte vier und zwanzig Stunden unter öfterem Umrühren sich selbst überlassen. Man filtrirt den Niederschlag ab, er enthält nur wenig citronensaures Bleioxyd, viel schwefelsaures und etwas phosphorsaures Bleisalz. Die ablaufende Flüssigkeit enthält nebst freier Essigsäure viel Citronensäure und etwas Bleioxyd. Man fällt die Flüssigkeit durch essigsaureres (bas.) Bleioxyd vollkommen aus, filtrirt den Niederschlag ab, rührt ihn mit Wasser an und leitet Schwefelwasserstoffgas

ein. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wird über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet, bis sie syrupdick geworden ist. Einige Tage an der Luft in einer mit Papier bedeckten Schale stehen gelassen, erfüllt sie sich mit körnigen Krystallen von angenehmem saurem Geschmack.

Eine Lösung dieser Krystalle im Wasser ist farblos, gibt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, nach Zusatz von Ammoniak eine weisse Fällung. Mit Kalkwasser entsteht kein Niederschlag in der Kälte, eben so wenig bei Zusatz einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium. Wird aber Ammoniak zugesetzt, wodurch eine geringe Trübung eintritt, und hierauf zum Kochen erhitzt, so fällt ein reichlicher Niederschlag von citronsaurer Kalkerde nieder. Bleizuckerlösung erzeugt einen reichlichen weissen Niederschlag.

Eisenoxydsalze bewirken keine Fällung, im Gegentheile wird die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak von der Säure gehindert.

Alle diese Reactionen, sowie das Verhalten der Säure beim Erhitzen charakterisiren diese Substanz als Citronsäure. Zum Ueberflusse wurde eine Analyse der Säure und zweier Bleisalze angestellt.

Die Krystalle wurden zu Pulver zerrieben, und durch drei Wochen in Vacuo über Schwefelsäure stehen gelassen.

0,2466 Substanz gaben 0,3396 Kohlensäure und 0,1008 Wasser.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
12 Aeq. Kohlenstoff	37,50	37,55
8 Aeq. Wasserstoff	4,17	4,54
14 Aeq. Sauerstoff	58,33	57,91
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Der Fehler in der Wasserstoffbestimmung rührt vom Mischen im kalten Mörser her, welches in der Absicht vorgenommen wurde, ein Austreiben vom Wasser zu verhindern.

Oxalsäure, die Schunk, und Aepfelsäure, die Kuhlmann im Krapp angeben, sowie die von Andern erwähnte Weinsäure, sind in dem von mir untersuchten Krapp nicht enthalten gewesen.

Alizarin und Purpurin.

Wird das Schwefelblei, welches entsteht, wenn der violette Niederschlag, den Bleizuckerlösung in dem Krappdecoct erzeugt, unter Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, mit Alkohol ausgekocht, so erhält man eine dunkelbraungelbe Lösung, die Fett, Alizarin und Purpurin enthält. Wird sie mit Wasser vermischt, so trübt sie sich, es scheidet sich bei Zusatz von mehr Wasser eine gelbe Gallerte aus, die sich zu Flocken zusammenzieht, bestehend aus Alizarin und etwas Fett, dem geringe Mengen von Purpurin beigemengt sind, während der grössere Theil von Letzterem in dem Alkohol haltenden Wasser gelöst bleibt.

Werden die abfiltrirten Flocken getrocknet, zerrieben und auf einem Filter mit kaltem Aether ausgewaschen, so geht dieser braungefärbt durchs Filter und hinterlässt beim Verdunsten ein mit etwas Alizarin verunreinigtes Fett, von der Consistenz des Schweinefettes, und brauner Farbe. Das ausgewaschene Alizarin wurde in kochendem Aether gelöst und dieser in einem hohen Gefässe, das mit Papier lose bedeckt war, freiwillig verdunsten gelassen. Hiebei krystallisirt das Alizarin in glänzenden orangenen Blättern. Bei 100° C durch 36 Stunden getrocknet, zeigte es folgende Zusammensetzung:

0,3218 Substanz gaben 0,8016 CO₂ und 0,1094 aq.

Dies gibt auf 100 Theile berechnet folgende Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
60 Aeq. Kohlenstoff	4500,0	67,80	67,93
19 Aeq. Wasserstoff	237,5	3,58	3,77
19 Aeq. Sauerstoff	1900,0	28,62	28,30
	<hr/> 6637,5	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Ich muss noch bemerken, dass die Quantität des Purpurin's in dem von mir untersuchten Krapp im Verhältniss zum Alizarin verschwindend klein war, und kaum $\frac{3}{4}$ Gramm auf 25 Pfd. von der Wurzel betrug.

Obgleich ich auf die rothen Farbstoffe in einer eigenen Abhandlung ausführlich zurückzukommen gedenke, will ich hier noch einer Methode erwähnen, das Alizarin vom Purpurin zu trennen, die mir nicht ganz ohne Interesse zu sein scheint.

Wird ein Gemenge beider Körper in Aetzkalilösung aufgenommen und mit einer Lösung von Eisenvitriol in Wasser vermischt, in einem verschlossenen Gefässe sich selbst überlassen, so erhält man einen beinahe schwarzen Niederschlag, über dem sich eine missfarbige, braungelbe Lösung befindet, die mit der Luft in Berührung augenblicklich blutroth wird. Mit Salzsäure versetzt, fällt Purpurin in Flocken daraus nieder.

Man sieht daraus, dass Purpurin wie Indigo reducirt werden kann und an der Luft unter Sauerstoffaufnahme wieder regenerirt wird. Dabei entwickelt die Flüssigkeit den Geruch einer Indigküpe.

Das wässerige Decoct der Wurzel gibt, wie oben erwähnt wurde, mit Bleizuckerlösung einen violetten Niederschlag. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit einer Lösung von dreibasisch essigsauerm Bleioxyd versetzt liefert einen, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag von dunkler Fleischfarbe, beinahe ziegelrother Farbe, in dem sich Ruberythrinsäure, Rubichlorsäure, nebst kleinen Mengen von Citronsäure und Spuren von Phosphorsäure an Bleioxyd gebunden vorfinden. Das wesentliche Produkt ist das ruberythrinsäure Bleioxyd.

Ruberythrinsäure.

Der so eben erwähnte Niederschlag wird in Wasser vertheilt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet. Nach vollendeter Zersetzung bringt man die Masse auf ein Filter und wäscht sie mit wenig kaltem Wasser aus. Die ablaufende Flüssigkeit enthält etwas Phosphorsäure, Citronsäure und Rubichlorsäure; kleine Mengen der Ruberythrinsäure färben sie gelb. Die Hauptmenge der letzteren Säure wird vom Schwefelblei zurückgehalten.

Wird das Schwefelblei zu wiederholten Malen mit Alkohol ausgekocht, die filtrirte gelbe Lösung im Wasserbade verdunstet, bis zwei Drittheile des Alkohols verjagt sind, mit Wasser vermischt und eine wässerige Lösung von Barythydrat zugefügt, so bildet sich eine kleine Menge eines weissen Niederschlages, die abfiltrirt wird. Bei Zusatz von mehr Barytwasser fällt ruberythrinsaurer Baryt in dunkelkirschrothen Flocken nieder, die man auf ein Filter bringt und abtropfen lässt.

Man bringt hierauf das Filter sammt dem Niederschlage in ein Becherglas und übergiesst es mit verdünnter Essigsäure. Der Niederschlag löst sich mit gelber Farbe unter Zurücklassung einer kleinen Menge einer braunen, klebenden Materie auf. Man neutralisirt die essigsäure Lösung so weit durch Zusatz von Ammoniak, dass nur eine kleine Menge freie Säure bleibt und setzt eine Lösung von dreibas. essigsaurem Bleioxyd hinzu. Es entsteht ein Bleisalz von zinnoberrother Farbe, das mit Wasser ausgewaschen wird, dem etwas Alkohol zugesetzt ist.

Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Alkohol angerührt und Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, die Flüssigkeit mit dem suspendirten Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Beim Verdunsten der goldgelben Lösung scheiden sich Krystalle von hellgelber Farbe aus, deren Menge noch beim Erkalten zunimmt.

Diese Krystalle stellen die Ruberythrinsäure dar. Man presst sie zwischen Löschpapier, löst sie in der kleinsten erforderlichen Menge von siedendem Wasser, und lässt die siedend heiss filtrirte Flüssigkeit langsam erkalten. Die Säure scheidet sich in seidenglänzenden gelben Prismen ab, die nach und nach die ganze Flüssigkeit erfüllen. Sie werden auf mehrfach zusammengelegtes Löschpapier gelegt, um die Mutterlauge einsaugen zu lassen und über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet.

0,2840 Substanz gaben 0,5680 Kohlensäure und 0,1319 Wasser.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

		Berechnet. Gefunden.	
72 Aeq. Kohlenstoff	5400,0	54,54	54,54
40 Aeq. Wasserstoff	500,0	5,05	5,16
40 Aeq. Sauerstoff	4000,0	40,41	40,30
	<hr/> 9900,0	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Die Ruberythrinsäure löst sich schwierig in kaltem, leicht im heissen Wasser, in Alkohol und Aether mit goldgelber Farbe auf. Die wässerigen Lösungen der Alkalien nehmen sie mit dunkelblutrother Farbe auf. Die wässrige Lösung der Säure wird von Barytwasser in dunkelkirschrothen, voluminösen Flocken, von basisch essigsaurem Bleioxyd mit zinnoberrother Farbe gefällt. Eine wässrige Lösung der Säure mit Alaunlösung vermischt giebt auf Zusatz von Ammoniak unter Entfärbung der

Flüssigkeit einen Niederschlag, der, ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gepulvert einen Lack darstellt, der dem besten chinesischen Zinnober an Feuer und Intensität der Farbe nicht nachsteht.

Eine wässerige, mit wenig Weingeist versetzte Lösung der Säure wurde mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, bis zum Kochen erwärmt und der zinnoberrothe Niederschlag mit Alkohol haltendem Wasser ausgewaschen. Ueber Schwefelsäure im Vacuo getrocknet, gab er folgende Zusammensetzung:

0,4555 Substanz gaben 0,3797 Kohlensäure und 0,0820 Wasser.
0,3415 Substanz gaben 0,2030 Bleioxyd.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet:

		Berechnet. Gefunden.	
72 Aeq. Kohlenstoff	5400,0	22,97	22,74
37 Aeq. Wasserstoff	462,5	1,96	2,00
37 Aeq. Sauerstoff	3700,0	15,75	15,82
10 Aeq. Bleioxyd	13945,0	59,32	59,44
	<hr/> 23507,5	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Es sind demnach drei Aequivalente Wasser ausgetreten, während 10 Aeq. Bleioxyd aufgenommen wurden.

Wird die Ruberythrinsäure mit wässriger Eisenchloridlösung zum Sieden erhitzt, so löst sie sich mit dunkel-braunrother Farbe auf. Beim Erkalten bleibt die Lösung klar, sie wird auf Zusatz von Salzsäure gelb und lässt die Säure in gelben Flocken fallen.

Das meiste Interesse bietet das Verhalten der Ruberythrinsäure gegen kochende Lösung ätzender Alkalien und verdünnter Mineralsäuren.

Wie schon erwähnt wurde, löst sich die Ruberythrinsäure mit blutrother Farbe in wässrigen ätzenden Alkalien auf. Wird eine solche, überschüssiges Kali enthaltende Lösung bis zum Kochen erhitzt, so verwandelt sich plötzlich die blutrothe Farbe der Lösung in die Farbe der alkalischen Alizarinlösungen um, purpurn im durchfallenden, veilchenblau im reflectirten Lichte. Auf Zusatz einer Säure entfärbt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung lebhaft orangener, voluminöser Flocken von Alizarin.

Eine wässerige Lösung der Ruberythrinsäure mit Salzsäure versetzt, wird etwas blasser gelb gefärbt, beim Erhitzen trübt sie sich, und wenn das Kochen eine Minute lang gedauert hat,

wird die Flüssigkeit zu einer Gallerte von gelber Farbe, die sich zu gelben Flocken zusammenzieht, die reines Alizarin sind.

Um den hierbei stattfindenden Vorgang kennen zu lernen, wurde eine grössere Menge von Ruberythrinsäure mit Salzsäure und Wasser gekocht, die ausgeschiedenen Flocken nach 24 Stunden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen bei 100° getrocknet.

Sie gaben die Zusammensetzung des wasserfreien Alizarin.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit einem Gemenge von kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat so lange versetzt als ein Aufbrausen bemerkbar war, von dem Bleisalze abfiltrirt, im Wasserbade eingedampft, mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt, von einer Spur Schwefelblei abfiltrirt und im Wasserbade verdunstet. Es bleibt ein syrupdicker Rückstand, der auf dem Platinblech mit dem Geruch des Zuckers verkohlt, und mit Kupfervitriollösung und Kalilauge eine blaue Flüssigkeit giebt, die beim Erwärmen unter Ausscheidung von Kupferoxydul sich entfärbt.

Der Process, der hier stattfindet, lässt sich also in folgender Weise ausdrücken:



Es ist demnach die Ruberythrinsäure ein Körper, ganz analog der Caïncasäure, eine gepaarte Verbindung eines Kohlenhydrates, die durch Säuren und Alkalien bei höherer Temperatur in Zucker und Alizarin zerfällt, wie die Caïncasäure unter denselben Umständen sich in Zucker und Chinovasäure spaltet.

Aus der Ruberythrinsäure geht durch Zersetzung das Alizarin und der Zuckergehalt (letzterer wenigstens theilweise) der Krappwurzel hervor.

Die mikroskopischen Untersuchungen von Decaisne, welche ihn zu dem Schlusse führten, dass die rothen Farbstoffe der Wurzel aus einem gelben Körper gebildet werden, erhalten dadurch ihre volle Bestätigung und Erklärung. Higgin hat auf Grund einiger Versuche diesen Vorgang ebenfalls vermuthet.

Die Ruberythrinsäure ist schon von mehreren Chemikern bemerkt und mit mehr oder weniger andern Körpern verunreinigt, unter verschiedenen Namen aufgeführt worden. Das

Krappgelb von Runge, das Xanthin von Kuhlmann, Schunk und Higgin sind eine mehr oder weniger reine Ruberythrinsäure, am reinsten das Xanthin von Higgin. Die Angaben von Einigen, dass das Xanthin süß oder bitter schmeckt, mit Schwefelsäure einen grünen Niederschlag liefere u. s. w. beweisen, dass Zucker, Rubichlorsäure u. dergl. beigemengt waren, denn im reinen Zustande ist die Säure geschmacklos und die Rubichlorsäure giebt mit Schwefelsäure ein grünes Zersetzungsprodukt.

Aus dem Verhalten der Ruberythrinsäure gegen Säuren erklärt sich das Vortheilhafte der Anwendung der Schwefelsäure bei der Bearbeitung des Krapp zur Darstellung von Garancin, Garanceux und Colorin. Die Menge des Alizarin wird durch Zersetzung der Ruberythrinsäure ansehnlich vermehrt und in demselben Verhältniss das Färbvermögen des Krapp erhöht.

Rubichlorsäure.

In dem Niederschlage, den basisch essigsaures Bleioxyd in dem, mit neutralem essigsaurem Bleioxyd ausgefallten Krappdecoct hervorbringt, ist neben den oben erwähnten Stoffen auch Rubichlorsäure enthalten, an Bleioxyd gebunden. Der grösste Theil dieser Säure befindet sich aber in der, von jenem Niederschlag abfiltrirten gelben Flüssigkeit gelöst. Versetzt man diese mit Ammoniak, so entsteht anfangs ein rosenrother, später ein beinahe weisser Niederschlag, der aus etwas ruberythrinsaurem, aus rubichlorsaurem, sechsbasisch essigsaurem Bleioxyd und einer Verbindung des Bleioxyds mit Traubenzucker besteht. Wird er mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleibt die Ruberythrinsäure grösstentheils im Schwefelblei zurück, aus dem sie gewonnen werden kann, während ein kleiner Theil in die Flüssigkeit übergeht und sie gelb färbt. Essigsäure, Zucker, Rubichlorsäure lösen sich im Wasser auf. Die Flüssigkeit, vom Schwefelblei abfiltrirt, wird mit reiner Thierkohle vermischt und an einem warmen Orte, in einem verschlossenen Gefässe, unter öfterem Umschütteln vierundzwanzig Stunden stehen gelassen. Die entfärbte, von der Kohle durch ein Filtrum getrennte Flüssigkeit wird mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, von einem geringen, dadurch entstandenen Niederschlage abfiltrirt und mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung

versetzt. Es bildet sich ein weisser, Zucker und Rubichlorsäure enthaltender Niederschlag, der beim Kochen schmutzig gelb wird, an der Luft Kohlensäure anzieht und mit Ammoniak haltendem Wasser übergossen, dieses blassroth färbt. Er wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und unter wasserfreiem Weingeist mit trockenem Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Der meiste Zucker bleibt beim Schwefelblei zurück, etwas davon und die Rubichlorsäure lösen sich auf. Die farblose alkoholische Lösung wird im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat verdunstet, der Rückstand mit wasserfreiem Weingeist behandelt, der die Rubichlorsäure löst. Die Säure ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser, farblos oder durch beginnende Zersetzung schwach gelb gefärbt. Ihre Lösungen, an der Luft im Wasserbade verdunstet, färben sich braungelb und lassen eine klebende Masse zurück. Die Rubichlorsäure hat einen faden, etwas ekelhaften Geschmack und keinen Geruch. Mit Alkalien wird sie gelb, auf Zusatz einer Säure wieder farblos. Barytwasser giebt keinen Niederschlag, eben so Bleizuckerlösung, basisch essigsaures Bleioxyd einen geringen, ammoniakhaltige Bleizuckerlösung ein volumindses weisses Präcipitat.

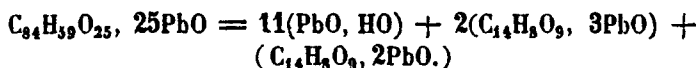
Ein auf die letzte Art dargestelltes Bleisalz, im Vacuum getrocknet, gab folgende Zahlen bei der Analyse.

0,4355 Substanz gaben 0,2084 Kohlensäure und 0,062 Wasser.

0,3871 Substanz gaben 0,2785 Bleioxyd.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

		Berechnet. Gefunden.	
84 Aeq. Kohlenstoff	6300,0	13,01	13,05
59 Aeq. Wasserstoff	737,5	1,52	1,58
65 Aeq. Sauerstoff	6500,0	13,44	13,43
25 Aeq. Bleioxyd	3482,5	72,03	71,94
	<u>48400,0</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>



Die Anwesenheit von Bleioxydhydrat erklärt sich aus der Anwendung ammoniakalischer Bleizuckerlösung.

Dr. E. Willigk, der sich in meinem Laboratorium mit einer Untersuchung des Krautes der *Rubia tinctorum* beschäftigt, hat die Rubichlorsäure in demselben aufgefunden und zwei

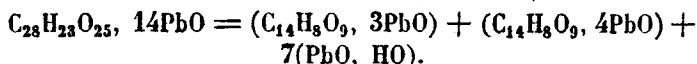
Bleisalze derselben untersucht. Die genaueren Daten darüber werden in seiner Abhandlung erscheinen; ich führe hier nur kurz die Resultate an, die er erhielt.

Ein Bleisalz von der Formel $C_{14}H_9O_{10} + 3PbO$ giebt nach Abzug des Bleioxydes:

	Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq. Kohlenstoff	48,56	48,42
9 Aeq. Wasserstoff	5,20	5,55
10 Aeq. Sauerstoff	46,24	46,03
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Ein zweites Bleisalz aus Krappkraut dargestellt gab:

	Berechnet.	Gefunden.
28 Aeq. Kohlenstoff	8,60	8,56
23 Aeq. Wasserstoff	1,18	1,19
25 Aeq. Sauerstoff	10,24	10,21
14 Aeq. Bleioxyd	79,98	80,04
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00



Hr. R. Schwarz, der sich in meinem Laboratorium mit der Untersuchung des Krautes der *Asperula odorata* befasste, fand die Rubichlorsäure in dieser Pflanze. Ein Bleisalz dieser Säure gab ihm folgende Zahlen bei der Analyse:

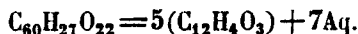
	Berechnet.	Gefunden.
42 Aeq. Kohlenstoff	17,51	17,56
30 Aeq. Wasserstoff	2,08	20,9
33 Aeq. Sauerstoff	18,37	18,27
8 Aeq. Bleioxyd	62,04	62,08
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00



Die Formel $C_{14}H_8O_9$ wird durch die Zersetzungsweise dieser Substanz durch Säuren, bei höherer Temperatur, bestätigt. Mit Salzsäure versetzt, wird beim Erwärmen die Flüssigkeit erst blau, dann grün, und setzt ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver ab, das beim Trocknen bei 100° C. missfarbig wird, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufnahme von Ammoniak und Sauerstoff (?) sich violett färbt. Diesen Körper will ich Chlorrubin nennen. Debus hat zwei Analysen dieser Substanz mitgetheilt, die den von mir und Herrn Schwarz angestellten zur Bestätigung dienen. Er hat dafür die Formel $C_{30}H_{14}O_{11}$ berechnet, an deren Stelle ich

die Formel $C_{60}H_{27}O_{22}$ setze, die mit seinen Analysen vollkommen übereinstimmt.

	Berechnet.	Gefunden.	
60 Aeq. Kohlenstoff	63,94	63,94	63,67
27 Aeq. Wasserstoff	4,80	5,02	4,94
22 Aeq. Sauerstoff	31,26	31,04	31,39
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>



Herr Schwarz hat diesen Körper aus dem Kraut der *Asperula* dargestellt; die Analyse gab:

	Berechnet.	Gefunden.
12 Aeq. Kohlenstoff	61,01	61,17
6 Aeq. Wasserstoff	5,08	5,07
5 Aeq. Sauerstoff	33,91	33,76
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>



Ich habe diesen Körper aus einer mit Salzsäure versetzten Lösung der Rubichlorsäure durch Erhitzen im Wasserbade dargestellt, wobei er sich theils in Flocken, theils an der Oberfläche in kupferroth glänzenden Häuten ausschied. Er wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

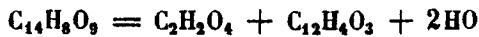
0,3971 Substanz gaben 0,999 Kohlensäure und 0,157 Wasser.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden
24 Aeq. Kohlenstoff	1800,0	68,90	68,61
9 Aeq. Wasserstoff	112,5	4,31	4,39
7 Aeq. Sauerstoff	700,0	26,79	27,00
	<u>2612,5</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>



Bei der Bereitung geht ein saures Wasser, Salzsäure und Ameisensäure haltig über, wenn in einer Retorte operirt wird, das Destillat theilweise mit Kali neutralisirt und destillirt, giebt eine Flüssigkeit, die mit Kali gesättigt, Silbersalze und Quecksilberoxydsalze reducirt.



Rubichlorsäure Ameisensäure Chlorrubin

Je nach der längeren oder kürzeren Dauer des Erwärmens, der grösseren oder geringeren Menge der verwendeten Salzsäure, der Höhe der Temperatur, erscheint das Chlorrubin mehr blaugrün oder grasgrün oder schwarzgrün gefärbt und enthält, im Vacuo getrocknet, wechselnde Mengen von chemisch gebundenem

Wasser. Ich habe hier jene Analyse angeführt, die mir die kleinste Menge von Wasser lieferte. Dieses Chlorrybin verbrennt selbst bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd so schwierig wie Steinkohle. Die Salzsäure bringt auch bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Zersetzung zu Stande, nur ist eine Zeit von mehreren Monaten zur Beendigung derselben erforderlich.

Ausser Alizarin, Purpurin in sehr kleiner Menge, Ruberythrinsäure, Citronsäure, Zucker und etwas Fett, war in dem wässrigen Decocte des von mir untersuchten Krapp, keine Substanz enthalten. Weder das Rubiacin von Schunk, noch dessen Rubian, Alpha- und Betaharz konnten aufgefunden werden, möglicher Weise sind diese Körper Zersetzungsproducte, in Folge der Anwendung kräftiger Reagentien entstanden, mit denen die Wurzel behandelt wurde.

In dem mit siedendem Wasser erschöpften Krapp blieb noch ein nicht unwesentlicher Gehalt von Farbstoff zurück, der durch Auskochen mit Weingeist theilweise gewonnen werden konnte. Aus der mit Alkohol erschöpften Wurzel wurde durch Kochen mit Aetzkali haltendem Wasser Pectinsäure ausgezogen, die beim Sättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure in braunen gallertartigen Flocken sich ausschied. Durch Kochen mit Alkohol konnte aus der Pectinsäure noch Alizarin ausgezogen werden.

Auch der mit Kalilösung behandelte Krapp hält noch Farbstoff zurück. Das einzige Mittel, alles Färbende aus dem Krapp auszuziehen, ist das Kochen der Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Weingeist. Die in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslichen Verbindungen des Alizarin, werden durch die Schwefelsäure zerlegt und das frei gewordene Alizarin löst sich in dem heissen Weingeist auf.

Hätte man die Zusammensetzung des Krapp und das Verhalten seiner Bestandtheile noch so genau gekannt, man hätte kein zweckmassigeres Verfahren zur Gewinnung der grösstmöglichen Menge von Alizarin wählen können, als das von Lagier und Thomas zur Darstellung von Colorin benutzte. Die Schwefelsäure zersetzt die Verbindungen des Alizarin's, macht letzteres in Alkohol löslich, zerstört die Ruberythrinsäure und erzeugt daraus eine neue Menge von Alizarin. Das aus seinen Verbindungen ausgeschiedene, löslich gewordene, so wie das

durch Zersetzung der Ruberythrinsäure erzeugte Alizarin wird aus dem verkohlten Krapp durch Alkohol ausgezogen.

Ich habe mir ferner die Ueberzeugung verschafft, dass die rothe Farbe, welche der Krapp beim Färben liefert, ein Doppelsalz von Alizarin mit Thonerde und Zinnoxid ist. Mit Zinnsalz gebeizte Stücke von Zeug (Schafwollzeug) in eine siedende Lösung von Alizarin in Alaunlösung*) geworfen, sind nach fünf Minuten schön gelb gefärbt. Kocht man sie in ein wenig ammoniakhaltendem Wasser und wäscht sie aus, so sind sie nach dem Trocknen türkischroth gefärbt. Bei diesem Verfahren sind Gallus, Sumach, Kreide, Mist, Oel und fette Säuren ganz ausgeschlossen und dennoch kommt die eigentliche Farbe zum Vorschein.

Ich sehe die Unvollkommenheit der vorliegenden Arbeit recht wohl ein, und werde suchen, in der zweiten Abhandlung das Mangelhafte zu ergänzen und das Fehlende hinzuzufügen.

Prag, den 18. April 1851.

LXXX.

Ueber das Kraut der *Asperula odorata*.

Von

Robert Schwarz.

(A. d. Sitzungsberichten d. k. Akad. d. Wissensch. z. Wien.)

In dem Kraute dieser Pflanze ist ein wohlriechender Stoff enthalten, dessen Identität mit dem Stearopten der Tomkabohnen (*Dipterix odorata*) und dem riechenden Bestandtheile des *Trifolium melilotus* und *Anthoxanthum odoratum* von Bleibtreu bewiesen wurde. Die übrigen Bestandtheile dieser Pflanze blieben unbekannt. Auf Veranlassung des Herrn Professor Rochleder und unterstützt durch dessen freundlichen Rath habe ich diese, in die Familie der Rubiaceen gehörige Pflanze der Untersuchung unterworfen, um die darin enthaltenen Stoffe kennen zu lernen. Die Versuche, welche ich angestellt habe und deren Resultate will ich in den folgenden Zeilen kurz beschreiben.

*) Der man eine kleine Menge Ammoniak zugesetzt hat.