Wenn einige Centner von *Capparis spinosa* (die ganze Pflanze), die bestellt wurden, angelangt seyn werden, wird die Untersuchung dieser Pflanze sogleich fortgesetzt werden, um die Lücken auszufüllen, welche sich in der obigen Arbeit finden.

Prag den 25. November 1851.

P. S. Dieser Arbeit wird eine Anzahl von Untersuchungen über eine Reihe von Substanzen folgen, welche ich mit dem Namen von Genußmitteln bezeichnen möchte, da sie von den Menschen genossen werden, ohne dafs sie als Nahrungsmittel zu betrachten sind, schon der geringen Menge wegen, in der sie verzehrt werden.

Ueber die Wurzel der *Rubia tinctorum*; von Prof. *Rochleder*.

Ich habe in der ersten Abtheilung dieser Abhandlung *) unter dem Namen Ruberythrinssäure eine Substanz beschrieben, welche sich durch ihr Verhalten gegen Säuren und Alkalien auszeichnet, durch deren Einwirkung sie sich in Zucker und Alizarin spaltet. Die Substanz war zur Analyse im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Ich habe aus Gründen, die ich weiter unten auseinandersetzen werde, vermuthet, dafs die bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum getrocknete Substanz noch Wasser enthalte und eine neu dargestellte Menge derselben bei 100° C. getrocknet.

Hr. R. Schwarz erhielt bei der Analyse derselben von

*) Vergl. diese Annalen, LXXX, 321.

0,2365 Substanz 0,4720 Kohlensäure, d. i. 54,42 pC. Kohlenstoff. Die im Vacuo getrocknete Substanz gab 54,54 pC. Kohle. Es läßt sich also bei 100° C. aus der Ruberythrinssäure kein Wasser weiter austreiben.

Ich habe mich vergebens bemüht, die Spaltung der Ruberythrinssäure in Alizarin und Zucker durch Emulsin zu bewerkstelligen, die Säure blieb unverändert. Dieses negative Resultat bei Anwendung des Fermentes der Mandeln ist natürlich kein Beweis, daß nicht im Krapp oder andern Pflanzen Fermente enthalten seyn können, welche diese Spaltung mit Leichtigkeit bewerkstelligen.

Ich habe es für ganz überflüssig gefunden, Versuche über die Zusammensetzung des Alizarin und Purpurin anzustellen, da diese beiden Stoffe durch die Arbeiten von Schunck, Debus, Strecker und Wolff ohnedieß genauer gekannt sind, als es mit den übrigen Bestandtheilen der Wurzel der Fall war.

Ich halte es nicht für überflüssig auf den in die Augen fallenden Zusammenhang hinzuweisen, der zwischen dem Alizarin und einem Stoffe zu bestehen scheint, den ich vor neun Jahren gemeinschaftlich mit Heldt aus *Parmelia parietina* dargestellt und Chrysophansäure genannt habe. Nach den jetzt geltenden Atomgewichten *) berechnet, ist die Zusammensetzung dieser Säure nach den damals angestellten Analysen **) folgende :

		berechnet		gefunden	
20 Aeq. Kohlenstoff		1500,0	68,18	67,91	68,10
8 „ Wasserstoff		100,0	4,55	4,56	4,60
6 „ Sauerstoff		600,0	27,27	27,53	27,30
		2200,0	100,00	100,00	100,00.

*) C = 75; H = 12,5.

**) Annal. d. Chemie u. Pharmacie von Fr. Wöhler u. J. Liebig, Bd. XLVIII, S. 13.

Dieser Farbstoff wurde später von Schlofsberger und Döpping in der Wurzel der Rhabarber gefunden und mit denselben Resultaten analysirt.

Die Formel $C_{20} H_8 O_6$ läßt sich, wie schon damals bemerkt wurde, betrachten als Naphtalin $C_{20} H_8$ mehr 6 Aeq. Sauerstoff. Als Hydrat betrachtet, ist seine Formel $C_{20} H_7 O_5 + HO$. Dieser Formel nach unterscheidet sich die Chrysophansäure von dem Alizarin durch ein Aequivalent Wasserstoff, das sie mehr, und ein Aequivalent Sauerstoff, das sie weniger enthält als letzteres. $C_{20} H_7 O_5 = C_{20} H_8 O_6 + H-O$. Demnach bestünde derselbe Zusammenhang zwischen Chrysophansäure und Alizarin wie zwischen Aldehyd und Essigsäure.

Der nahe Zusammenhang, der durch die Zusammensetzung angedeutet wird, erhält noch weiters in hohem Grade Wahrscheinlichkeit durch die grofse Aehnlichkeit in den Eigenschaften dieser beiden Körper. Ich setze zur leichteren Uebersicht die entsprechenden Eigenschaften beider Stoffe neben einander.

Chrysophansäure.

Goldgelbe Nadeln.

Bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle theilweise unzersetzt flüchtig.

Beinahe unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser.

Mit intensiv-gelber Farbe in Alkohol und Aether löslich.

Mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich, ohne Zersetzung. Durch Zusatz von Wasser aus der schwefelsauren Lösung in gelben Flocken unverändert fällbar.

Löslich in Kali- und Natronlösung mit prachtvoll rother Farbe. Die Lösungen werden durch Säuren unter Abscheidung gelber Flocken entfärbt.

Alizarin.

Orange gelbe Nadeln.

Bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle theilweise unzersetzt flüchtig.

Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser.

Mit dunkelgelber Farbe in Alkohol und Aether löslich.

Löslich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung läßt auf Zusatz von Wasser das Alizarin unverändert in gelben Flocken fallen.

Löslich in Kalilauge mit prachtvoll rother Farbe in durchfallendem, veilchenblauer Farbe in reflectirtem Lichte. Die Lösung wird durch Säuren unter Fällung gelber Flocken entfärbt.

Chrysophansäure.

Die Auflösung in Ammoniak ist blutroth.

Die trockene Verbindung mit Kali ist indigblau.

Alizarin.

Die ammoniakalische Lösung ist purpurroth.

Die Kali- und Baryt-Verbindung ist dunkelviolet.

Das Bleisalz der Chrysophansäure ist zinnoberroth wie das Bleisalz der Ruberythrinssäure. Die alkalischen Lösungen der Chrysophansäure sind von denen des Purpurin nicht zu unterscheiden.

Die Zahlen, welche Debus bei der Analyse des Purpurin und der Bleiverbindung desselben erhielt, führten ihn zur Formel $C_{15} H_5 O_5$ und $C_{15} H_4 O_4, PbO$. Strecker und Wolff berechnen dafür die Formeln $C_{18} H_6 O_6$ und $5(C_{18} H_5 O_5) + 6 PbO = 4(C_{18} H_5 O_5, PbO) + C_{18} H_5 O_5, 2 PbO$.

Das Purpurin giebt bei der Oxydation nach Strecker und Wolff dieselben Producte wie das Alizarin, Oxalsäure und Phthalsäure. Diese beiden Chemiker führen an, daß ein Unterschied von 2 Aeq. Kohlenstoff bei zwei nahe verwandten Körpern ein ungewöhnliches Verhältniß sei.

Diese Anomalie fällt weg, wenn man für das Purpurin die Formel $C_{60} H_{20} O_{20}$ annimmt. Die Formel der Bleiverbindung von Debus ist dann $= C_{60} H_{18} O_{18} + 4 PbO$. Es sind vier Aequivalente Wasser durch vier Aequivalente Bleioxyd ersetzt.

Das Purpurin würde nach dieser Formel sich von dem Alizarin durch ein drei Mal so hohes Atomgewicht und 2 Aeq. Wasser unterscheiden, die es im freien Zustande mehr enthielte als das Alizarin. Daraus wäre es erklärlich, warum es bei der Oxydation dieselben Producte wie das Alizarin liefert.

Ein Aequivalent Purpurin würde in drei Aeq. Alizarin unter Verlust von zwei Aequivalenten Wasser zerfallen, dieses Alizarin würde durch Zufuhr von Sauerstoff in Oxalsäure und Phthalsäure zerfallen.

Strecker und Wolff haben aus gegohrenem Krapp Purpurin frei von Alizarin erhalten. Es wäre denkbar, daß die Bildung von Purpurin hierbei analog der Bildung des Kartoffelfuselöles bei der Weingährung vor sich gegangen wäre. Wie Liebig in seinen „chemischen Briefen“ bemerkt, können 2 Aeq. Kartoffelfuselöl gebildet werden, indem 5 Aeq. Alkohol, 6 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser abgeben. Wenn die Ruberythrinsäure bei der Gährung des Krappes sich zerlegt, können statt 1 Aeq. Zucker und 3 Aeq. Alizarin, Purpurin und Alkohol und Kohlensäure oder Purpurin und Milchsäure entstehen. Drei Aequivalente Alizarin = $C_{60} H_{18} O_{18}$ können unter Abgabe von 2 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff ein Aequivalent wasserfreies Purpurin erzeugen.

Ich habe mich überzeugt, daß Krapp, an feuchten Orten aufbewahrt, wo er oberflächlich zu schimmeln begann, viel weniger Ruberythrinsäure enthielt, als zuvor.

Ich gehe nun auf eine andere Substanz über, die mit der Ruberythrinsäure im nächsten Zusammenhange steht, wenn sie nicht damit identisch ist. Anderson hat vor einigen Jahren eine Untersuchung über einige Farbstoffe der *Morinda citrifolia* (aus der Familie der Rubiaceae) veröffentlicht. Er fand in der Wurzel dieser Pflanze, die in Ostindien zum Färben dient, einen gelben Farbstoff, den er Morindin nannte, der durch Schwefelsäure und trockene Destillation in einen andern Farbstoff, das Morindon, übergeführt werden konnte. Dieses Morindon scheint nichts als Alizarin zu sein, das Morindin dagegen Ruberythrinsäure. Anderson stellte für das Morindin die Formel $C_{28} H_{15} O_{15}$, für das Morindon die Formel $C_{28} H_{10} O_{10}$ auf. Demnach entstände das Morindon aus Morindin durch Verlust von 5 Aeq. Wasser.

Ich stellte hier wieder die Eigenschaften des Morindin, wie sie Anderson beobachtete, neben die entsprechenden Eigen-

schaften der Ruberythrinsäure, die ich in dem ersten Theile dieser Abhandlung beschrieben habe.

Morindin.**Ruberythrinsäure.**

Das Morindin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln von gelber Farbe. } Ebenso.

Wird von Alkalilösungen mit rother Farbe aufgenommen. } Ebenso.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser werden gelbe Flocken gefällt, die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen. } Ebenso.

Mit basisch-essigsaurem Bleioxyd flockiger, scharlachrother Niederschlag. } Ebenso.

Kalk- und Barytwasser geben voluminöse rothe Niederschläge. } Ebenso.

Eisenchloridlösung giebt keinen Niederschlag, die Lösung ist braun. } Ebenso.

Die ammonikalische Lösung giebt mit Alaunlösung einen rothen Lack. } Ebenso.

Beim Erhitzen entsteht gelbrother Dampf, der sich zu rothen Nadeln verdichtet, die in Alkalien mit violetter Farbe sich lösen. Es bleibt Kohle zurück. } Ebenso.

Anderson hat mit dem Morindin Zeuge, die mit Alaun- oder Eisenbeize versehen waren, nicht färben können, eben so wenig ist ein Färben solcher gebeizter Zeuge mit Ruberythrinsäure möglich. Der einzige Unterschied zwischen Morindin und Ruberythrinsäure ist der, dafs Morindin nach Anderson aus einer siedenden, wässerigen Lösung sich in gallertigen Flocken ausscheidet, die keine Anzeichen von Krystallisation zeigen und beim Filtriren das Filter verstopfen, während eine heifse Lösung von Ruberythrinsäure beim Erkalten Flocken fallen läfst, die aus Krystallen bestehen.

Das Morindin gab bei der Analyse, die Anderson damit anstellte, 55,42 pC. Kohlenstoff und 5,11 pC. Wasserstoff im Mittel aus drei Verbrennungen. Die Substanz war bei 100° C. getrocknet. Die Zusammensetzung weicht von der, welche die Ruberythrinssäure besitzt, im Wasserstoffe gar nicht ab, im Kohlenstoffe differirt sie um 0,89 pC. Ob dieses von einer Unreinigkeit herrührt oder nicht, konnte ich nicht nachweisen, da ich keine Wurzel von *Morinda citrifolia* und kein Morindin besafs. Anderson gibt an, dafs sein Morindin von einem kleinen Kalkgehalte durch Alkohol, der mit Salzsäure angesäuert war, befreit worden sei. Es wäre sehr leicht möglich, dafs dabei eine Spur Alizarin entstanden wäre, welche Beimengung sehr gering zu sein braucht, um, den Kohlenstoffgehalt um 0,89 pC. zu erhöhen, da das Alizarin bei 100° C. getrocknet um mehr als 14 pC. Kohlenstoff mehr enthält, als die Ruberythrinssäure.

Die Identität des Morindons mit Alizarin ist ferner im höchsten Grade wahrscheinlich. Ich setze die Eigenschaften, so weit sie von Anderson vom Morindon angegeben wurden, neben die entsprechenden Eigenschaften des Alizarin.

Morindon.	Alizarin.
Krystallisirt beim Sublimiren in rothen Nadeln.	Gleichfalls.
Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aus diesen Lösungen beim Verdunsten krystallisirend.	Gleichfalls.
Von Alkalien mit prächtig violetter Farbe auflöslich.	Ebenso.
Mit Barytwasser kobaltblauer Niederschlag.	Mit Barytwasser dunkel violetter Niederschlag.
Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge tief rosenroth, mit Eisenbeize versehene Zeuge violett und schwarz.	Ebenso.

Morindon.

Alizarin.

Es entsteht aus dem gelben Morindon durch Einwirkung der Schwefelsäure und trockene Destillation.

Bildet sich aus der gelben Ruberythrinsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure und bei der trockenen Destillation.

Die Analyse, welche Anderson mit dem Morindon anstellte, gab Zahlen, die der Formel $C_{20} H_7 O_7$, also Alizarin + einem Aequivalent Wasser besser entsprechen, als der, welche Anderson darauf berechnete.

	berechnet	gef. v. Anderson
20 Aeq. Kohlenstoff	65,57	65,81
7 „ Wasserstoff	3,83	4,18
7 „ Sauerstoff	30,60	30,01
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die *Morinda citrifolia* scheint also denselben Farbstoff wie die *Rubia tinctorum* zu enthalten. Anderson hat diese Ähnlichkeit bemerkt, konnte sie aber damals nicht verfolgen, weil die Kenntnisse von den Farbstoffen des Krappes damals noch äußerst mangelhaft waren. Ich habe erwähnt, daß Anderson auf das Morindon die Formel $C_{28} H_{15} O_{15}$ berechnet hat. Die Analysen der Ruberythrinsäure entsprechen ebensowohl der Formel $C_{56} H_{31} O_{31}$ als der Formel $C_{72} H_{40} O_{40}$, wie die nebenstehende Berechnung zeigt.

	berechnet	gefunden
56 Aeq. Kohlenstoff	54,64	54,54—54,42
31 „ Wasserstoff	5,04	5,16
31 „ Sauerstoff	40,32	40,30
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die Analyse des ruberythrinsauren Bleioxydes stimmt ebenso nahe mit der Formel $C_{14} H_7 O_7$, 2 PbO.

		berechnet	gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	22,70	22,74
7 „	Wasserstoff	1,89	2,00
7 „	Sauerstoff	15,13	15,82
2 „	Bleioxyd	60,20	59,44
		<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Ein kleiner Ueberschuß an Ruberythrinsäure und dagegen eine kleine Menge Bleioxyd weniger wären durch eine beim Auswaschen beginnende Zersetzung des Salzes erklärlich.

Ziehen wir den Bleioxydgehalt ab, so stimmt die Zusammensetzung der an das Oxyd gebundenen Substanz genau mit der Formel $C_{42} H_{22} O_{22}$.

		berechnet	gefunden
42 Aeq.	Kohlenstoff	56,00	56,07
22 „	Wasserstoff	4,89	4,93
22 „	Sauerstoff	39,11	39,00
		<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Formel als die richtige angesehen, wäre die rationelle Formel der freien Säure $C_{36} H_{31} O_{31} = 4 (C_{14} H_7 O_7) + 3 HO$. Das Bleisalz wäre $= C_{14} H_7 O_7 + 2 PbO$, oder noch genauer wäre die Substanz des Bleisalzes nach der Formel $C_{42} H_{22} O_{22} = 3 (C_{14} H_7 O_7) + HO$ zusammengesetzt. Die Entstehung von Zucker und Alizarin würde nach der Gleichung vor sich gehen: $C_{14} H_7 O_7 = C_{10} H_5 O_5 + C_4 H_4 O_4$. — Die Gruppe $C_4 H_4 O_4$ würde durch Verdreifachung des Atomgewichtes $C_{12} H_{12} O_{12} =$ Zucker geben, während $C_{10} H_5 O_5$ ein halbes Aequivalent Alizarin repräsentirt.

Dadurch kommt die Ruberythrinsäure in nahen Zusammenhang mit den übrigen in der *Rubia tinctorum* enthaltenen Stoffen. Die Rubichlorsäure, die sich in den Blättern, Stengeln und Wurzeln dieser Pflanze findet, ist nach der Formel $C_{14} H_5 O_6$ zusammengesetzt. Die Gerbsäure in den Blättern hat die Zusammensetzung $C_{14} H_5 O_9$. Von dieser Säure findet sich in den

Wurzeln ebensowenig eine Spur, als umgekehrt sich in den Blättern keine Spur von Ruberythrinsäure findet. Während die Gerbsäure der *China nova* zerfällt in Chinovarothe und Zucker nach dem Schema: $C_{14} H_8 O_7 = C_2 H_2 O_2 + C_{12} H_6 O_5$, zerfiele die Ruberythrinsäure in Zucker und Alizarin in ganz ähnlicher Weise. $C_{14} H_8 O_8 = C_4 H_4 O_4 + C_{10} H_4 O_4$. Die Entstehung der Ruberythrinsäure scheint in den Stengeln der *Rubia tinctorum* stattzufinden. Während die untersten Theile der Stengel gelbe Farbestoffe enthalten, ist in der oberen Hälfte derselben nichts davon zu bemerken. Werden die Stengel zerquetscht, so nehmen sie nach einiger Zeit an der Luft eine rothe Farbe an.

Die Menge der Ruberythrinsäure beträgt in der Wurzel des Krappes nicht mehr als beiläufig 1 Gramme auf 25 Pfd. der lufttrockenen Wurzel; der levantinische Krapp enthält mehr als der in Europa gebaute von dieser Säure.

Ich habe in der ersten Abtheilung dieser Arbeit gezeigt, daß alles Alizarin und Purpurin durch neutrales essigsaures Bleioxyd aus einem wässerigen Krappdecoct ausgefällt werde. In ähnlicher Weise läßt sich Barytwasser anwenden. Ein Krappdecoct giebt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der, abfiltrirt und mit mälsig starker Salzsäure übergossen, eine Lösung giebt, die chlorbariumhaltig ist, während das Alizarin und etwas Purpurin zurückbleiben, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden können.

Ich habe die Einwirkung von Ammoniakgas auf Alizarin bei erhöhter Temperatur beobachtet. In einer Kugelhöhre befindliches Alizarin erwärmt sich, wenn Ammoniakgas darüber geleitet wird und färbt sich violett. Beim Erhitzen wird das Ammoniak ausgetrieben und das Alizarin nimmt seine gelbe Farbe wieder an. Wird das Alizarin im Strome von Ammoniak bis zur Verflüchtigung erhitzt, so bleibt etwas Kohle und man erhält ein violettes pulverförmiges Sublimat, das in Wasser nur

wenig löslich ist. Eine kleine Menge Ammoniak zugesetzt, löst es sich mit der Farbe des Alizarin auf und durch Zusatz von Säuren werden orangegelbe Flocken von Alizarin gefällt.

In dem Krapp sind also folgende Stoffe enthalten :

Citronensäure, Pectinsäure, Ruberythrinsäure, Alizarin, Purpurin, Zucker, die letzteren drei Körper wahrscheinlich durch Zersetzung der Ruberythrinsäure gebildet, und Rubichlorsäure.

Ueber das Rubian; von *Demselben*.

Ich habe vor einiger Zeit eine Untersuchung des Krapp *) veröffentlicht, die unter anderem zur Kenntniss einer krystallisirten, gelben Substanz geführt hat, die ich mit dem Namen Ruberythrinsäure bezeichnete. Schunck hat zur selben Zeit sich ebenfalls mit der Untersuchung des Krapp beschäftigt und die Resultate seiner Untersuchung sind im 3. Hefte Bd. LXXXI dieser Annalen erschienen. Er hat einen Körper dargestellt, den er Rubian nennt, und dessen Zersetzungsproducte untersucht.

Es ist nach meiner Ueberzeugung das Rubian von Schunck nichts als unreine Ruberythrinsäure. Eine Vergleichung der Zusammensetzung und Eigenschaften beider Körper mag hier Platz finden.

*) Vergl. diese Annalen LXXX, 312; LXXXII, 205.