XLI.

Chemisch-technische Mittheilungen aus dem technischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums zu Zürich.

Mitgetheilt von

Prof. Bolley.

1) Ueber die Zusammensetzung der beiden rothen Krapp-Pigmente, ihre Stellung zur Naphtylreihe, und die Versuche, das eine derselben in das andere umzuwandeln.

Meines Wissens sind für das *Alizarin* und das *Purpurin* die von Wolff und Strecker in Folge ihrer vortrefflichen Untersuchung*) aufgestellten Formeln, gegenwärtig allgemein angenommen.

Das *Alizarin*, $C_{20}H_6O_6$, dessen Zusammensetzung am genauesten einerseits von E. Schunck**), andererseits von Debus***) untersucht wurde, erhielt von ersterem die Formel $C_{14}H_5O_4$, von letzterem $C_{30}H_{10}O_9$. Die Veränderung, die Wolff und Strecker an derselben vornahmen, und gegen welche sich Schunck†) später ausdrücklich verwahrt hat, ist eine doppelte. Einmal wurde das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff als der gleichen Atomzahl beider entsprechend angenommen, das Alizarin also damit in die Gruppe der sogenannten Kohlenstoffhydrate versetzt. Man muss, den strikten Maasstab der Analysen anlegend und theoretische Erwägungen bei Seite lassend, sich veranlassen finden, der Meinung der beiden Chemiker beizutreten, die das Alizarin sehr gewissenhaft und genau untersucht haben und darin eine höhere Zahl Wasserstoffatome als Sauerstoffatome annehmen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXV, 1.

**) Ebendas. LXVI, 174.

***) Ebend. LXVI, 356.

†) Ebendas. LXXXI, 336.

Das Mittel dreier Analysen

von Schunck v. Debus ist, während die Rechnung von Wolff u. Strecker ergibt:

C = 69,12	68,97	C ₂₀ = 68,96
H = 4,01	3,79	H ₆ = 3,45
O = 26,86	27,23	O ₆ = 27,59

Der Wasserstoffüberschuss bei Schunck betrüge 0,56 und bei Debus 0,34 p.C. über den berechneten. Um zu dem gefundenen Wasserstoff die zur Wasserbildung nöthige Sauerstoffmenge zu haben, bedürfte es bei Schunck 32,08, bei Debus 30,32 p.C. Die Differenzen sind also ziemlich gross. Wolff und Strecker haben durch eine Elementaranalyse des Alizarins nur dessen Kohlenstoffgehalt zu 68,4 p.C. bestimmt, ihr Resultat ist daher für die vorliegende Frage nicht verwertbar.

Wir wollen unterlassen, hier in diese Frage weiter einzutreten, unten wird jedoch diesen Verhältnissen nähere Betrachtung zuzuwenden sein.

Die andere Veränderung an den Formeln ist die Annahme von 20 Kohlenstoffatomen. Das Hauptmotiv hierzu lieferte offenbar die von Laurent und Gerhardt dann von Wolff und Strecker selbst mit grösserer Bestimmtheit gewonnene Erkenntniss der Identität der von Schunck entdeckten Alizarinsäure und der Phtalsäure. Aus der Analyse einiger salzartiger Alizarinverbindungen könnte diese Annahme in überzeugender Weise nicht abgeleitet werden, keine einzige dieser Verbindungen enthält 20 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Basis.

Die interessante von Strecker dargethane Beziehung zwischen Alizarin und Chlornaphtalinsäure, C₂₀H₆O₆ und C₂₀ $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}^5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\}$ O₆, kann als Plausibilitätsgrund für die Richtigkeit der für das erstere angenommenen Formel nicht unterschätzt werden, obschon man seit der Kenntniss der Eigenschaften des von Roussin dargestellten sogenannten Naphtizarins (C₁₈H₄O₈), also eines Körpers von stark abweichender Zusammensetzung von der des Alizarins, auf gewisse Aehnlichkeiten der Reactionen kein zu grosses Gewicht mehr legen darf.

Hauptsächlich darum also, weil Alizarin mit Salpetersäure Phtalsäure liefert, was sonst nur Naphtalin und einige

seiner Derivate thun, ist die Formel dieses Pigmentes jenen der Naphtylreihe angepasst worden.

Neben Phtalsäure aber, so geht aus Schunck's Angaben hervor, der reines Alizarin der Wirkung der Salpetersäure unterwarf, während Laurent und Gerhardt sie nur auf Garancine einwirken liessen, bildet sich Oxalsäure.

Strecker drückt den Vorgang durch das Schema aus:

Das *Purpurin*, dessen Zusammensetzung nach Debus im Mittel von 3 Analysen C = 66,40, H = 3,86 ist, und das die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_6$ erhielt, liefert nach Wolff und Strecker durch Behandeln mit Salpetersäure ebenfalls Phtalsäure und Oxalsäure. Die Bildung dieser beiden Säuren wird von den genannten Chemikern auf das Schema

zurückgeführt.

Es will mir scheinen, dass, so lange sich nicht eine absolute Nothwendigkeit von anderer Seite erweist, die Zahl der Kohlenstoffatome auf 18 zu setzen, ein Widerspruch darin liegt für das Alizarin, das Phtalsäure liefert, und weil es Phtalsäure liefert, den Kohlenstoffgehalt zu 20 Aeq., gleich dem des Naphtalin anzunehmen, für das Purpurin aber, das ebenfalls Phtalsäure liefert, eine Formel mit 18 Aeq. Kohlenstoff aufzustellen.

Es schien mir als der zunächst vorgezeichnete Weg, Licht über die Frage zu gewinnen, der, dass man die Richtigkeit obiger Schemata prüfe, nach welchen aus einem Aequivalent Alizarin (274) 2 Aeq. Oxalsäure, aus einem Aeq. Purpurin (262) aber nur 1 Aeq. Oxalsäure sich bilden müsste. Es würden so vom Alizarin $\frac{4}{27}$ des Kohlenstoffgehaltes = 20 p.C., vom Purpurin $\frac{1}{18} = 11,11$ p.C. des Gesamtkohlenstoffgehaltes in die Kleesäurebildung eingehen.

Zu diesem Behufe wurden mehrere Grammen reinen Alizarins und Purpurins dargestellt, wozu als das geeignetste Material das sogenannte grüne Alizarin (*Alizarine verte*) und Purpurin des Handels erschienen, die nach der Methode von E. Kopp bereitet waren. Durch wiederholtes Auflösen

in Weingeist und Auskrystallisiren wurden Producte gewonnen, die zur Untersuchung erst dann verwendet wurden, nachdem man sich durch das bekannte Verhalten gegen Alaunlösung, gegen Alkalien und alkalische Erden überzeugt hatte, dass keine Beimischungen des einen Pigmentes im anderen im Spiele waren. Ich werde bei anderem Anlasse die nöthigen Vorsichtsmaassregeln beim Reinigungsverfahren der sehr schätzenswerthen Kopp'schen für die directe Anwendung in der Färberei bestimmten Präparate besprechen.

Bei wiederholten Oxydationsversuchen mit diesen Substanzen überzeugte ich mich, dass es sehr wesentlich ist, nur verdünnte Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und eine 100° nicht erreichende Temperatur anzuwenden. Bei Unterlassen dieser Vorsicht findet zu heftige Kohlensäurebildung und entsprechende Verminderung der Oxalsäure statt. Die Präparate wurden in beinahe gleicher Quantität, nachdem sie gleich lang in einer Temperatur von 100° im Luftbad gestanden, abgewogen, in Kölbchen gebracht und diese auf demselben Wasserbade mit gleichen gemessenen Mengen Salpetersäure von angegebener Stärke, gleich lang erwärmt und mit möglichster Sorgfalt alle Einwirkungen für beide gleichgehalten, um Resultate zu erhalten, die mit Recht und Fug mit einander verglichen werden dürfen. Es wurde eine kleine gemessene Menge Salpetersäure zugegeben und nach einigen Stunden abgegossen, neue in gleicher Menge hinzugesetzt und wieder abgegossen u. s. f. etwa 6 Mal. Diess lässt sich leicht und ohne Verlust an noch unzersetztem Farbstoff bewerkstelligen, weil beide, sowohl Alizarin als Purpurin zusammenklebende Massen in der Flüssigkeit bilden, und es geschah desswegen, um die gebildete in Lösung befindliche Kleesäure vor weiterer Oxydation zu Kohlensäure zu bewahren. Die abgegossenen Flüssigkeiten wurden mit Ammoniak reichlich gesättigt, etwas Essigsäure zuerst und dann Lösung von essigsaurem Kalk zugesetzt und die Kleesäure gefällt. Essigsäure ist darum nöthig, damit der etwa gebildete in Wasser schwer lösliche phtalsaure Kalk in Lösung bleibe. Der oxalsaure Kalk wurde unter der gebräuchlichen Vorsicht gesammelt und durch

Glühen in kohlensauren Kalk verwandelt, daraus der Oxalsäuregehalt berechnet.

Es lieferte auf diesem Wege

0,847 Grm. Alizarin 0,1195 Grm. kohlensauren Kalk.

0,839 „ Purpurin 0,113 Grm. kohlensauren Kalk.

Nimmt man den Kohlenstoff des Alizarin *a* zu 69 p.C. an, was dem Mittel der Analysen von Schunck und Debus ganz nahe entspricht, so enthalten 0,847 Alizarin 0,5844 Kohlenstoff, oder wenn man *b*, dessen Kohlenstoffgehalt nach Wolff und Strecker zu 68,4 p.C. annimmt, so kommen auf 0,847 Alizarin 0,5793 Kohlenstoff. Es entspricht aber 0,1195 Grm. kohlensaurer Kalk (100 : 24) 0,02868 Grm. Kohlenstoff und dieser verhält sich zum Gesamtkohlenstoffgehalt

$$\begin{array}{l} \text{nach } a \text{ } 0,5844 : 0,02868^* = 100 : 4,90 \\ \text{„ } b \text{ } 0,57793 : 0,02868 = 100 : 4,96 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{nach } a \\ \text{„ } b \end{array}} \right\} \text{Mittel } 4,93 \text{ p.C.}$$

Berechnet man ferner den Kohlenstoffgehalt des Purpurin *a* nach den unten angeführten Analysen zu 68 p.C., so enthält die in Arbeit genommene Menge von 0,839 Grm. an Kohlenstoff 0,5621 Grm., oder wird *b*, nach Debus der Kohlenstoffgehalt, zu 66,4 p.C. genommen, so entspricht 0,839 Grm. Purpurin 0,5575 Kohlenstoff.

Der mit Purpurin erhaltene kohlensaure Kalk 0,113 entspricht 0,0271 Kohlenstoff, und dieser verhält sich zum ganzen Kohlenstoff im Purpurin

$$\begin{array}{l} \text{nach } a \text{ } 0,5621 : 0,0271 = 100 : 4,81 \\ \text{„ } b \text{ } 0,5575 : 0,0271 = 100 : 4,85 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{nach } a \\ \text{„ } b \end{array}} \right\} \text{Mittel } 4,83 \text{ p.C.}$$

Diese Zahlen, wenn auch bei weitem nicht dem Kohlenstoff entsprechend, der nach den Wolff-Strecker'schen Schematen sich aus Alizarin und Purpurin in Kleesäure umwandeln müsste, lassen immerhin die Annahme nicht aufkommen, dass die aus Alizarin und Purpurin in Kleesäure umgewandelten Kohlenstoffmengen sich wie 20 : 11,11 verhalten, es muss vielmehr bei der unbedeutenden Differenz von 4,93 und 4,83 angenommen werden, dass beide Pigmente gleichviel Kleesäure liefern, und diess Resultat ist das zu einer Verwerthung berechnete.

Was die geringe, in beiden Fällen hinter dem theoretischen Resultat zurückbleibende Menge der Oxalsäure be-

trifft, so verdient hier die Bemerkung einen Platz, dass bei der Fabrikation dieser Säure aus Zucker und Salpetersäure unter Anwendung aller Vorsicht, an Gewicht kaum mehr krystallisirte Oxalsäure erhalten wird, als Zucker angewendet wurde, was so viel heisst, dass weniger als die Hälfte des Kohlenstoffgehaltes des Zuckers zu Kleesäure, der Rest aber zu Kohlensäure werden.

Runden wir die Kohlenstoffprocente, die aus beiden Pigmenten in die Oxalsäure übergegangen sind, auf 5 p.C. ab, so wären von je 20 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Kleesäure geworden, 16 Aeq. hätten Phtalsäure oder neben ihr Producte gebildet, wie sie aus der Oxydation des Naphtalin durch Salpetersäure hervorgehen, und 3 Kohlenstoffäq. wären als Kohlensäure entwichen.

Man käme auf diesem Wege zu dem Schluss, dass in dem Purpurin eben so viel Kohlenstoffatome anzunehmen sind, als in dem Alizarin.

Wenden wir uns nun zu der Frage: Was hat gehindert, für das Aeq. des Purpurins ebenfalls 20 Aeq. Kohlenstoff anzunehmen?

Es ist lediglich der Zwang, der aus den Resultaten der Analysen von Debus hervorgeht. Es verhielt sich nach denselben der Kohlenstoff zum Wasserstoff und Sauerstoff = 3 : 1; Debus leitete die Formel $C_{15}H_5O_3$ ab, die von Strecker in $C_{18}H_6O_6$ umgewandelt wurde.

Man hat in neuerer Zeit an mehreren Pflanzenfarbstoffen, die auch in die Reihe der Kohlenhydrate gehören, die Wahrnehmung gemacht, dass sie erst nach lange fortgesetztem Verweilen in einer Temperatur zwischen 110 und 120° C. vollständig entwässert werden können. Ich habe deshalb reines Purpurin längere Zeit bei einer Temperatur über 110° C. im Luftbade getrocknet und erhielt durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas folgende Resultate:

I. 0,444 Grm. Purpurin lieferten 1,107 Kohlensäure und 0,142 Wasser.

II. 0,399 Grm. Purpurin lieferten 0,997 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

Diess beträgt auf 100 Substanz:

	I.	II.	Mittel.
C =	67,97	68,11	68,01
H =	3,55	3,62	3,58

Will man den Kohlenstoff zu 20 Aeq. annehmen, so verhält er sich zu dem mittleren procentischen Wasserstoffgehalt wie 20 : 6,49 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff stehen mit hinreichender Genauigkeit in dem gleichen Verhältniss zu einander wie im Wasser.

Die Formel $C_{20}H_6O_6$ fordert C = 68,96 und H = 3,45.

Die Formel $C_{18}H_6O_6$ fordert C = 66,67 und H = 3,70.

Darf es sich nur um diese beiden Formeln handeln, so ist unbedingt die erste vorzuziehen, obschon sie beinahe 1 p.C. mehr Kohlenstoff fordert, als der gefundene beträgt. Die letztere, welche weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff verlangt als ich fand, passt nicht. Es ist eine einzige Purpurinverbindung, der Bleilack von Debus untersucht worden: sie enthält 15 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Bleioxyd, kann also eben so leicht oder eben so schwer auf 20 C als auf 18 C umgeschrieben werden. Nach Debus ist das Aequivalentverhältniss von Farbstoff zu Bleioxyd 1 : 1, nach Strecker 5 : 6 und nach der eben ausgesprochenen Meinung 3 : 4.

Wir gelangten also auf diese Weise zu dem Resultat, dass Alizarin und Purpurin die gleiche Zusammensetzung hätten und als isomere Körper verzeichnet werden müssten.

Ich gestehe, dass ich dieser Meinung nicht gern beitrete. Kommen wir nochmals auf die Formel des Alizarin nach Strecker zurück, so klebt offenbar ausser dem oben schon Gesagten das Missliche an ihr, dass die Analysen von Schunck und die von Debus grösseren Kohlenstoffgehalt ergeben als sie verlangt. Es lassen sich die analytischen Resultate daher nur unter der Annahme mit ihr vereinigen, dass die Substanz mit einer kleinen Menge eines kohlenstoffreicheren Körpers verunreinigt war. Die Kohlenstoffbestimmung, die Wolff und Strecker gemacht haben (68,4 p.C.), hebt uns über diesen Uebelstand hinweg.

Alle diese Erwägungen zusammengefasst, halte ich es für die wahrscheinlichste Auslegung der Versuche, wenn

man glaubt, an C_{20} halten zu müssen, dass das Alizarin anzusehen sei als $C_{20}H_7O_6$.

Es verlangt diese Formel $C = 68,57$ p.C., $H = 4,00$ p.C.

Genauer aber schliesst sich an die Analyse an:

$C_{40}H_{13}O_6$, eine Formel, die entspricht $C = 68,76$, $H = 3,69$. In letzterem Falle verhielte sich Alizarin zu Purpurin wie das Indigweiss zu Indigblau, d. h. es würde zu 2 Aeq. Purpurin 1 Wasserstoff hinzutreten, um Alizarin zu bilden *).

Dem Vorangehenden habe ich noch hinzuzufügen, dass ich nach manchen Bemühungen davon abstand, die Menge der gebildeten Phtalsäure zu bestimmen. Es bildet sich nämlich diese nicht allein, sondern ein gelblicher Körper neben ihr, der wohl zu den nitrirten Naphtylverbindungen gehört, in weingeistiger Lösung durch Zusatz von Alkalien eine rothe Flüssigkeit bildet, die sich beim Kochen bräunt. Man erhält das Gemenge der Phtalsäure mit diesem Körper, wenn man, auf die Verminderung der Oxalsäure durch Concentriren der salpetersauren Lösungen nicht achtend, bis zur Trockne verdampft und mit kaltem Wasser die Oxalsäure auswäscht. Wird dieses Gemenge in Ammoniak gelöst, zur Trockne verdampft und der Sublimation unterworfen, so erhält man, zum Beweise der Gegenwart der Phtalsäure, Phtalimid.

Es wurde, wenn auch mehr andeutungsweise als in exacter Form, die Verwandlungsmöglichkeit des Alizarins in Purpurin, und umgekehrt die des Purpurins in Alizarin angegeben.

Wolff und Strecker sagen z. B.: „Wenn man in „Wasser zertheiltes Alizarin mit Chlorgas behandelt, so bemerkt man im Aeusseren keine wesentliche Veränderung; „auf Zusatz von Kali erhält man dagegen nach Entfernung „des überschüssigen Chlors keine blau gefärbte Lösung, sondern eine hochrothe, ähnlich der des Purpurins; und mit „Baryt entsteht ein purpurrother Niederschlag. Diesen „flüchtigen Versuchen zufolge scheint die Ueberführung von „Alizarin in Purpurin durch Oxydationsmittel unausführbar.“

*) Schuncks Formel $C_{11}H_5O_4$ bleibt allerdings der den analytischen Resultaten bestentsprechende Ausdruck.

Ich habe Alizarin, in Wasser durch Kochen gelöst, einem Chlorstrome ausgesetzt. Die Lösung entfärbte sich durch Wiederausscheidung des Alizarins; diess wurde öfter mit dem Chlorwasser geschüttelt, lieferte aber auch, nach lange fortgesetztem Einleiten von Chlor, mit Natronlauge versetzt und nach dem Vertreiben des Chlors, eine Lösung mit dem das Alizarin charakterisirenden blauen Schimmer und mit Baryt einen violetten Lack. So weit ich zu beobachten Gelegenheit hatte, zeigte sich die Reaction des Alizarins, bis die letzten Spuren desselben durch Chlor ganz zerstört waren.

Alkalische Alizarinlösung mit Chamäleonlösung, dann mit Salzsäure versetzt, giebt einen braunen Niederschlag, aus welchem, nachdem er mit Wasser ausgewaschen worden, durch Alkohol, je nach der Menge des angewandten Chamäleon, eine farblose oder rothgelb gefärbte Flüssigkeit gewonnen wurde, worin im ersten Fall gar keine Farbenreaction, im letzteren durch Natronlauge die des Alizarins erhalten wurde.

Ich war nicht im Stande, durch diese Oxydationsmittel (mit Salpetersäure geht es auch nicht), das Alizarin in Purpurin umzuwandeln.

Wolff und Strecker schliessen ihre Abhandlungen mit sechs die Hauptresultate zusammenfassenden Sätzen, worunter auch der vorkommt: „Alizarin geht bei der Gährung des Krapps in Purpurin über.“

Dieser Ausspruch gründet sich mehr auf eine Vermuthung als auf ein directes Experiment. Zunächst muss bemerkt werden, dass in jedem auch lange im Fass gelegenen ausgegohrenen Krapp noch Alizarin gefunden wird. Ich habe aus Krappblumen (ein später als Wolff's und Strecker's Untersuchung aufgetretenes, ihnen darum wohl nicht bekanntes durch Gährung des Krapps erzeugtes Präparat) die Farbstoffe ausziehen lassen: auch darin fand sich vieles Alizarin. Man könnte sagen, dass die Gährung unvollständig gewesen und ein Theil des Alizarin nicht von ihr betroffen wurde.

Auch habe ich reines Alizarin mit Wasser und, um die Löslichkeit zu mehren, mit ganz wenig Weingeist in Lö-

sung gebracht, etwas Traubenzucker und Hefe zugesetzt und es zur Gährung gestellt. Nachdem es 8 Tage gegohren hatte, dampfte ich ein, zog mit Alkohol aus und erhielt eine Lösung, die alle Reactionen des Alizarins gab.

Auch durch die für die sogenannten Spaltungen angewandten Mittel war ich nicht im Stande Alizarin in Purpurin zu verwandeln.

Ich habe einerseits eine schwach mit Schwefelsäure versetzte weingeistige Alizarinlösung, andererseits eine alkalisch-weingeistige Alizarinlösung etwa 8 Tage auf einem Dampfbade erwärmt, und konnte nach dieser Zeit nichts entdecken, was auf Umwandlung des Alizarins in Purpurin schliessen liesse.

Oggleich ich meine Versuche über die Umwandlung nicht als solche betrachten möchte, welche diese Frage abschliessen, da sie vielleicht Variationen von besserem Erfolg zulassen, so muss ich mich dennoch einstweilen der Meinung hingeben, dass bei der Gährung des Krapps im Fasse, wie bei der künstlich eingeleiteten zur Krappblumenfabrikation und bei der Behandlung mit Säuren, der Garanceinefabrikation, wie endlich wahrscheinlich bei der Fabrikation des in England so geheissenen Pincoffins (durch Dämpfen), der wesentlichste Vorgang der Spaltung des Rubian (Schunck) oder der Ruberythrinssäure (Rochleder) und die gleichzeitige Bildung von Alizarin und Purpurin sei, nicht aber die theilweise Umwandlung von Alizarin in Purpurin.

Endlich was die von Schiel angegebene Umwandlung von Purpurin in Alizarin durch Sublimation betrifft, so muss ich dem Widerspruch Wolff's und Strecker's beistimmen, dass reines Purpurin ein Sublimat giebt, welches sich durchaus wie unverändertes Purpurin verhält.

2) Der gelbe Farbstoff des Fisetholzes.

Das Fisetholz, auch ungarisches Gelbholz oder junger Fustik genannt, ist das von Rinde und Splint befreite Kern-

holz des Perükensumach, *Rhus cotinus*, und kommt aus Dalmatien, Ungarn, Illyrien, Südtirol, Spanien meist in kurzen knorrigen Knüppeln in den Handel. Seit Chevreul hat Niemand sich mit dem Farbstoff dieses nicht unwichtigen Farbmaterials befasst, es wurde in der Praxis in ähnlichem Sinne wie das Gelbholz (*Morus tinctoria*) gebraucht, obschon man schon lange auf den Unterschied mehrerer Reactionen, welche die Abkochungen der beiden Holzarten liefern, aufmerksam wurde. Chevreul unterscheidet einen gelben Farbstoff, den er Fisettin (auch Fisettinsäure) nannte, und beschreibt denselben als aus gelben krystallinischen Nadeln bestehend, 2) einen rothen Farbstoff, von welchem er aber unentschieden lässt, ob diess ein präexistirender Körper oder nur das veränderte Fisettin sei.

Wird der Rückstand, welcher nach dem Abdampfen des wässrigen Extractes des Fisetholzes bleibt mit starkem Weingeist behandelt, bis dieser fast farblos abläuft, so bleibt eine Masse zurück, die sich grösstentheils mit bräunlich-rother Farbe in Wasser löst; sie enthält den rothen Farbstoff, auf dessen Untersuchung vorläufig nicht eingegangen wurde. Die weingeistige Lösung liefert nach dem Concentriren, auf Zusatz von Wasser, eine gelbe Fällung von krystallinischem Aussehen. Es diente zur Darstellung dieses gelben Farbstoffs der blassgelbe Bodensatz, der sich in mehreren Flaschen käuflichen Fisetholzextractes, dessen Reinheit unzweifelhaft war, in einige Linien hoher Schichte gebildet hatte. Herr Mylius aus Frankfurt a. M. sammelte diesen aus kleinen Nadelchen bestehenden Bodensatz auf Leinen und presste ihn, nachdem er einige Zeit mit kaltem Wasser gewaschen war, ab. Der Pressrückstand wurde mit Wasser zwei Mal ausgekocht und heiss filtrirt. Was sich nach dem Erkalten ausschied, wurde mit stark verdünnter Salzsäure längere Zeit erhitzt und das beim Erkalten Ausgeschiedene auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen, um von Salzsäure zu befreien.

Der Rückstand wurde aufs Neue in heissem Weingeist aufgenommen, filtrirt, mit Wasser versetzt und stehen gelassen. Es war am Boden der Schale ein blassgelber Nie-

derschlag zu sehen, der aus feinen Nadeln bestand; da sich derselbe beim Trocknen in höherer Temperatur an den Rändern grünlich färbte, wurde er mehrmals in Weingeist gelöst und mit Wasser gefällt, bis diese Erscheinung sich in nur noch sehr unbedeutendem Maasse zeigte. Der Körper, der so erhalten wurde, besteht aus feinen gelben Krystallnadeln, deren Lösung mit Bleizuckerlösung einen hochorangerothern Niederschlag giebt. Nach längerem Trocknen bei 110° C. im Luftbad wurde eine Elementaranalyse gemacht. Es lieferte 0,262 Grm. Substanz 0,0950 Grm. Wasser und 0,580 Grm. Kohlensäure, diess entspricht in 100 Theilen $C = 60,32$, $H = 3,99$.

Die Krystallform, die Farbe, die geringe Löslichkeit in Wasser, die Leichtlöslichkeit in Alkohol, die charakteristische Reaction auf Bleizucker und endlich die Zusammensetzung lassen keinen Zweifel, dass dieser Körper Quercetin sei, für welches Stein als Mittel von 5 Analysen fand $C = 59,664$ p.C., $H = 3,942$ p.C.

Die Sache wäre insoweit, wie ich glaube, vollkommen aufgeklärt; eigenthümlich ist jedoch, dass diese Substanz, gelöst und mit einem Alkali versetzt, schnell roth wird, und dass die Fällung derselben mit Zinnchlorür mehr orange ist, während das Quercetin aus Quercitrin und Gelbbeeren u. s. w. eine mehr weingelbe Fällung erzeugt.

Ich schreibe diess schwer davon trennbaren Spuren des rothen Farbstoffes zu, über dessen Natur ich hoffe, bald Bericht geben zu können. Absichtlich habe ich den aus dem wässrigen Extract gebildeten Absatz mit verdünnter Salzsäure behandeln lassen, wodurch Spaltung erfolgen musste, wenn etwa ein Glucosid in dem Holz präexistirt, weil ich in die gegenwärtig waltende Discussion über Quercitrin, das Stein'sche Melin*), Morin u. s. w., die zwischen

*) Ich bedaure, den Namen Melin für nicht ganz wohl gewählt halten zu können, es sind Verwechslungen möglich: — μέλας heisst schwarz, Mellon heisst ein davon ganz verschiedener Körper u. s. w., warum nicht Phyttoxanthin oder Phyttochrysin, die directer bezeichnend und wegen der Verbreitung desselben im Pflanzenreich gerechtfertigt wären.

Stein und Hlasiwetz waltet, nicht einsprechen wollte. Es war mein nächster Zweck zu constatiren, dass das Quercetin, das in so vielen in der Färberei gebrauchten gelben Farbmaterialien fertig gebildet ist oder durch Spaltung daraus gewonnen werden kann, auch in diesem Holze auftritt.

3) Ueber die vermuthete Identität des Safflorgelb und des sogen. Melins (Rutinsäure).

Stein bemerkt in seiner Abhandlung*) über die gelben mit Quercitrin nach den Einen identischen, nach ihm nur verwandten sehr verbreiteten gelben Farbstoffe, für welche er den Namen Melin vorschlägt, folgendes: „Wenn man erwägt, dass die gelbe Farbe des Strohs übrig bleibt, nachdem die grüne Farbe des jungen Stengels verschwunden ist, so scheint es kaum zweifelhaft, dass das Melin oder ein Glied der Melingruppe die Grundlage des Phytoclor bildet, und dass das Gelb der herbstlichen Blätter entweder mit dem Strohfارbstoffe identisch ist, oder doch ebenfalls zur Melingruppe gehört. Dadurch gewinnt aber diese noch mehr an Interesse und Wichtigkeit, die kaum erhöht werden kann durch Hinzufügung des *Safflorgelbs*, des Morindins, des Morindons und des Gentianins, welche ganz unzweifelhaft hierher gehören. *Das Erstere ist nach Schlieper's Analyse offenbar unkrystallisirtes Melin.*“

Die Angabe Schlieper's**), dass die wässrige Lösung des Safflorgelb nicht lange an der Luft stehen kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, indem sich alsbald eine in Wasser unlösliche, dagegen in Alkohol lösliche Materie absetzt, hatte ich mehrmals als richtig zu erkennen Gelegenheit gehabt. Da weder die Löslichkeit in Wasser, noch die Veränderlichkeit der wässrigen Lösung an der Luft mit den Eigenschaften des Pflanzengelb, das in der Raute, den Gelbbeeren, dem Sanddorn, Kappern u. s. w. aufge-

*) Progr. d. Dresdner polyt. Schule p. 14 u. d. J. LXXXV, 351.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 359.

funden worden ist, stimmt, habe ich einen Praktikanten in meinem Laboratorium, Herrn v. Zintl aus Prag, aufgefordert, den gelben Farbstoff des Safflor nach Schlieper's Vorschrift darzustellen und dessen Eigenschaften genauer zu ermitteln. Schlieper hat nur eine Analyse eines Bleiniederschlags gemacht und als mittleren Bleioxydgehalt darin gefunden 63,57 p.C.

Die nach Schlieper's Vorschrift erhaltene Bleiverbindung zeigte einen Bleioxydgehalt von 62,5. Ich hielt es für das am leichtesten zum Ziele führende Mittel, die beiden Farbstoffe mit einander zu vergleichen, dass die Spaltung versucht werde. Das längere Zeit mit verdünnter Säure behandelte und wieder von Säure befreite gelbe Pigment gab nach der Concentration einen schmutzig braungrünen Absatz, der sich unter dem Mikroskop als kleine unregelmässige Körnchen erwies und keine Andeutung von Krystallisation zeigte.

Die Flüssigkeit liess keine Spur von Glucose durch die Kupferreaction entdecken. Der wieder gelöste bräunliche Farbstoff lieferte mit Thonerde und Zinklösungen schmutzige mehr grünbraune als gelbe Niederschläge. Die für das Quercetin so sehr charakteristische Bleireaction, der orangerothe Niederschlag, blieb ebenfalls aus.

Wenn demnach als Grundlage der Annahme, dass Safflorgelb und Phytomelin identisch seien, nur die Aehnlichkeit der Zusammensetzung übrig bleibt, so ist dieser bei Körpern, deren Aequivalent aus Verbindungen nicht bestimmt werden kann und zumal bei Kohlenhydraten, wohl weniger Gewicht beizulegen. Die beiden Farbstoffe sind jedenfalls nicht identisch.

4) Ist die Rufmorinsäure identisch mit Carminsäure?

R. Wagner spricht sich in seiner Abhandlung*) über die Farbstoffe des Gelbholzes dahin aus, dass die von ihm

*) Dies. Journ. LII, 450.

durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Moringersäure erhaltene Rufimorinsäure, deren procentische Zusammensetzung (im Mittel von drei Analysen $C = 54,43$, $H = 4,45$ p.C.) derjenigen der Carminsäure (nach Warren de la Rue im Mittel von 2 Analysen $C = 54,13$, $H = 4,62$ p.C.) sehr nahe kommt, mit der letzteren identisch sei. Ich habe, um über diese Ansicht Aufklärung zu gewinnen, durch den II. Assistenten des technischen Laboratoriums, Herrn O. Meister, sowohl Rufimorinsäure nach Wagner's Vorschrift als Carminsäure nach de la Rue's Methode darstellen lassen. Die Elementaranalysen wurden nicht gemacht, da angenommen werden darf, beide Säuren seien in dieser Beziehung hinlänglich genau erforscht.

Wagner's eigene Angabe, dass die Rufimorinsäure durch Kochen mit wässrigem Kali oder Baryt wieder in Moringersäure umgewandelt werden könne, und dass selbst die ruhig stehenden alkalischen Lösungen durch Luftberührung nach längerer Zeit ihre Farbe verlieren, hatte schon längst in mir Zweifel über die Identität beider Säuren erweckt.

Die beiden Körper sind übrigens, wie ich zeigen werde, in ihrem Gesamtverhalten so sehr von einander verschieden, dass die Meinung Wagner's nicht adoptirt werden darf.

Derselbe vermuthet, der Unterschied der Löslichkeit beider in Wasser lasse sich darauf zurückführen, dass die Carminsäure nur in Folge geringer beigemengter Ammoniakspuren löslicher sei als die Rufimorinsäure, die in Wasser wenig, nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak aber leicht löslich sei. Diess ist darum unrichtig, weil in Wasser gelöste Carminsäure auch nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst bleibt. Ammoniak verändert die wässrige Carminsäurelösung in violett, während die Rufimorinsäure reinroth bleibt.

Es giebt	in Carminsäure- lösung:	in Rufimorinsäure- lösung:
<i>Barytwasser</i>	einen violettrothen Niederschlag.	einen schmutzigenrothen Niederschlag.
<i>Bleizucker</i>	einen violettrothen Niederschlag.	einen schmutzigenrothen Niederschlag.
<i>Zinnchlorid</i>	einen ponceaurothen Niederschlag.	einen braunrothen Niederschlag.
<i>Essigsäure</i>	einen carmoisinrothen Niederschlag.	einen schmutzig- braunen Niederschlag.
<i>Alaunerde</i>	eine bräunliche Färbung.	eine rothbraune Fällung.

Die Niederschläge der Rufimorinsäure würden sämtlich in der Färberei oder dem Zeugdruck, da sie alle etwas Missfarbiges haben, nicht zu gebrauchen sein.

5) Analyse des Mineralwassers von Knutwyl im Canton Luzern *).

Ein Liter desselben enthält:

Chlorkalium	0,0043 Grm.
Chlornatrium	0,0017 „
Kohlensaures Natron	0,0343 „
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0029 „
Kohlensauren Kalk	0,1660 „
Kohlensaure Magnesia	0,0777 „
Kieselsäure	0,0150 „
Alaunerde	0,0090 „
Feste Bestandtheile	0,3109 Grm.

Freie und halbgebundene Kohlensäure 0,293 Grm. oder (bei 0° C. und 760 Mm. Druck) 134,4 C.C.

Diess beträgt in einem Medicinalpfund von 16 Unzen:

Chlorkalium	0,0330 Gran
Chlornatrium	0,0130 „
Kohlensaures Natron	0,2634 „
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0220 „
Kohlensaure Kalkerde	1,2880 „
Kohlensaure Magnesia	0,5967 „
Kieselsäure	0,1152 „
Alaunerde	0,0691 „
	<hr/> 2,4004 Gran

dazu 2,49 Cub.-Z. freier und halbgebundener Kohlensäure.

*) Die Analyse ist in Verbindung mit dem II. Assistenten Hrn. O. Meister ausgeführt.

6) Analyse des Mineralwassers von Fideris im Canton Graubünden *).

Ein Liter desselben enthält:

Schwefelsaures Kali	0,0203	Grm.
Schwefelsaures Natron	0,0660	„
Chlornatrium	0,0083	„
Kohlensaures Natron	0,7733	„
Kohlensaure Kalkerde	0,6861	„
Kohlensaure Magnesia	0,0736	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0116	„
Kieselsäure	0,0101	„
Alaunerde	0,0062	„
Summe fester Bestandth.	1,6575	Grm.

Freie Kohlensäure an zwei verschiedenen Tagen je zwei Mal an Ort und Stelle bestimmt.

Es bleibt nach Abzug der zu einfachen Carbonaten gebundenen Kohlensäure, nach dem Mittel der Bestimmungen

vom 19. Juli	vom 25. October
2,3624 Grm.	2,48210 Grm.

Dies beträgt bei 0° C. und 760 Mm. Druck
1200,099 C.C. 1260,9068 C.C.

Werden diese Resultate auf ein Medicinalpfund von 16 Unzen umgerechnet, so ergibt sich

Schwefelsaures Kali	0,170520	Gran.
Schwefelsaures Natron	0,506880	„
Chlornatrium	0,063744	„
Kohlensaures Natron	5,958944	„
Kohlensaure Kalkerde	5,269248	„
Kohlensaure Magnesia	0,580608	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,089088	„
Kieselsäure	0,013938	„
Alaunerde	0,007616	„
	12,700586	Gran

An freier Kohlensäure in Cub.-Z. (1 Pfd. = $\frac{1}{2}$ Liter;
1 Cub.-Z. = 27 C.C.) bei 0° C. und 760 Mm. Barometerhöhe.

Mittel der Bestimmungen

am 19. Juli	am 25. October
22,22 Cub.-Z.	23,23 Cub.-Z.

*) Die Analyse ist in Verbindung mit dem 1. Assistenten des Laboratoriums, Hrn. Kinkelin von Lindau, ausgeführt.