

Ueber das rothe und gelbe Pigment des Saflors; von *Adolph Schlieper*.

Unter die Arbeiten in der organischen Chemie, welche in der letzten Zeit wohl mit am meisten Aufsehen erregt haben, muß auch diejenige des Hrn. Preisser über die Farbstoffe gezählt werden. Dieser Chemiker ist dabei zu so schönen und überraschenden Resultaten gelangt, daß dieselben bloß näherer Bestätigung bedurften, um auf das grösste Interesse Anspruch machen zu können.

Durch Hrn. Prof. v. Liebig aufgefordert und durch seinen gütigen Rath auf's freundschaftlichste unterstützt, habe ich demnach die Farbstoffe des Saflors einer näheren Prüfung unterworfen, welche Hr. Preisser jedoch schon früher zu einem Gegenstand seiner Arbeit gemacht hat, ich muß aber leider gestehen, daß ich die Resultate dieses Chemikers nicht nur nicht bestätigen kann, sondern auch an seiner ganzen Untersuchung über diesen Gegenstand, kein wahres Wort gefunden habe; wie früher auch schon Arppe*) in einer »Notiz über den Farbstoff der Cochenille« die Unrichtigkeit und Oberflächlichkeit der Angaben des Hrn. Preisser's, in Betreff des letztgenannten Farbstoffs, dargethan hat. Ich werde im Laufe der Abhandlung auf die Angaben dieses Chemikers zurückkommen.

Der Safflor, einer der geschätztesten, schönsten, aber zugleich auch am wenigsten dauerhaften Farbstoffe, enthält bekanntermaßen zwei Pigmente, ein *rothes* und ein *gelbes*, ersteres ist nur dasjenige, welches in technischer Hinsicht angewandt wird, und also auch die Güte des Saflors bedingt, während letzteres unbenutzt bleibt. Die Beziehungen zwischen den beiden in einer

*) Diese Annal. Bd. LV S. 101.

Pflanze vorkommenden Pigmenten aufzufinden, vielleicht eins in's andere überzuführen, waren die Hauptmotive dieser Untersuchung. Die großen Schwierigkeiten des Gegenstandes setzten mir aber Schranken, die ich nicht ganz zu überwinden im Stande war. Ich theile in folgendem die Resultate mit, zu denen ich gelangt bin.

Gelbes Pigment des Saflors.

Um das Saflorgelb zu erhalten, wurden 40 Pfund guter bengalischer Saflor so lange mit Wasser ausgezogen, bis letzteres nur noch schwach gelb gefärbt war; die wässrigen, sehr verdünnten Flüssigkeiten wurden alsdann mit Essigsäure angesäuert und im Ueberschuß mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt; es entstand sogleich ein weißer flockiger Niederschlag, eine Verbindung von Bleioxyd mit gummiartigen oder albuminösen Theilen, während die Verbindung des Bleioxyds mit dem gelben Farbstoff in der Essigsäure gelöst blieb; um letztere zu erhalten, war es bloß nöthig, die von erwähntem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak zu neutralisiren, wodurch die Bleiverbindung des gelben Pigments als ein voluminöser, flockiger und schmutzig orangegelber Niederschlag gefällt wurde. Die Abscheidung des Farbstoffes aus der Bleiverbindung, gelang nur theilweise durch Schwefelwasserstoff, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit war hellgelb gefärbt und wurde dunkler durch Zusatz von Alkalien, der meiste Farbstoff blieb jedoch beim Schwefelblei zurück; denn wurde letzteres mit alkalisch gemachtem Wasser behandelt, so färbte sich dasselbe dunkelbraun. Am besten gelingt die Zersetzung vermittelst verdünnter Schwefelsäure, da aber einige vorläufige Versuche lehrten, daß sich der gelbe Farbstoff mit Leichtigkeit an der Luft oxydirt, so mußten alle Operationen so gut wie möglich vor der Luft geschützt, ausgeführt werden. Da bei der Zersetzung des Bleiniederschlags ein kleiner Ueberschuß von Schwefelsäure nicht vermieden werden konnte, so wurde zu der

vom schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirten, dunkelgelben Flüssigkeit essigsaurer Baryt gesetzt und dieselbe nach dem Filtriren in einer großen Retorte abgedampft. Die bis zum Syrup abgedampfte Masse wurde dann mit absolutem Alkohol behandelt, welcher eine Menge von Gummi, Albumin etc. in Form einer graugelben coagulirten Masse zurückließ; die dunkelbraungelbe klare Lösung des Farbstoffs in Alkohol wurde sodann ebenfalls bei Luftabschluß verdampft, und nachdem der Rückstand Syrupsdicke erlangt hatte, mit einem Ueberschuß von Wasser vermischt, welches den reinen Farbstoff mit schön gelber Farbe löste, den oxydirten oder veränderten Farbstoff jedoch in der Form eines braunen Absatzes ungelöst ließ.

Der gelbe Farbstoff des Saflors hat die größte Aehnlichkeit mit den sogenannten Extractivstoffen, eine wässrige Lösung desselben kann nicht lange Zeit an der Luft stehen, oder gar bei Luftzutritt erwärmt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; es setzt sich alsbald eine in Wasser unlösliche, in Alkohol dagegen sehr leichtlösliche braune Materie ab, welche oxydirter Extractivstoff ist. Die wässrige Lösung des gelben Pigments reagirt sauer, sie ist dunkel braungelb gefärbt und außerordentlich tingirend, sie hat einen bitteren, salzigen Geschmack und eigenthümlichen Geruch. Da sich der gelbe Farbstoff so leicht zersetzt, so war es nicht möglich, ihn zur Analyse rein genug zu erhalten, der einzige Weg war, ihn in irgend einer Verbindung zu analysiren, in der er den zersetzenden Einflüssen der Luft Widerstand leistet; hierzu eignete sich am besten die Bleiverbindung, weil sie ganz rein erhalten werden konnte, und der Farbstoff, einmal an Bleioxyd gebunden, sich nicht mehr oxydirte.

Da die Bleiverbindung des oxydirten Farbstoffes in verdünnter Essigsäure so gut wie unlöslich, und die des reinen Pigments darin sehr löslich ist, gelang die Trennung beider leicht; zu einer wässrigen Lösung des Farbstoffs wurde etwas

Essigsäure gesetzt und dann ein Ueberschufs von Bleizuckerlösung, hierdurch entstand zuerst ein schmutzigbrauner Niederschlag, eine Verbindung des oxydirten Farbstoffs mit Bleioxyd, die davon abfiltrirte, klare gelbe Flüssigkeit wurde sodann mit Ammoniak versetzt, worauf sich die Bleiverbindung des reinen Farbstoffs in voluminösen, dunkelgelben Flocken abschied. Der gut ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag wurde der Analyse unterworfen.

Da durch Erhitzen mit Natronkalk ein geringer Stickstoffgehalt nachgewiesen werden konnte, so wurde derselbe seiner ganzen Menge nach bestimmt : 1,4 Grm. Substanz gaben 5,0 C.C. feuchten Stickstoff, was noch lange nicht ein halbes Procent ausmacht, er konnte deshalb füglich vernachlässigt werden.

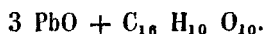
I. 0,4785 Grm. Substanz gaben 0,4138 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,382 Grm. Substanz gaben 0,330 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Also Bleioxyd in Procenten = 63,61 und 63,54.

III. 0,7475 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4895 Grm. Kohlensäure und 0,1295 Wasser.

Wollte man die erhaltenen procentischen Zahlen in eine Formel bringen, so würden diese am nächsten der folgenden entsprechen :



			gefunden		
			I.	II.	III.
3 PbO	4183,5	64,26	63,61	63,54	"
16 C	1200,0	18,40	"	"	17,85
10 H	125,0	1,92	"	"	1,92
10 O	100,0	15,39	"	"	"
5608,5			100,00.		

Diese Formel kann auf keinen andern Werth Anspruch machen, als durch Vergleich mit der Zusammensetzung des

oxydirten Farbstoffs, die Wirkung des Sauerstoffs auf diese Klasse von Verbindungen deutlich zu machen, weshalb der durch Fällung einer alkoholischen Lösung des oxydirten Farbstoffs mit essigsauerm Blei erhaltene braune flockige Niederschlag, nach dem Trocknen bei 100°, ebenfalls der Analyse unterworfen wurde.

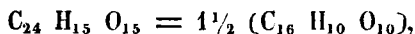
0,3375 Grm. Substanz gaben 0,135 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

0,6356 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,8955 Grm. Kohlensäure und 0,184 Grm. Wasser.

Aus diesen Daten läßt sich die Formel : $\text{PbO}, \text{C}_{24} \text{H}_{12} \text{O}_{13}$ ableiten, welche am nächsten mit den gefundenen Werthen übereinstimmt.

	berechnet		gefunden
1 PbO	1394,5	30,01	29,42
24 C	1800,0	38,75	38,42
12 H	150,0	3,23	3,21
13 O	1300,0	28,01	28,95
	<hr/>		
	4644,5.		

Vergleicht man nun die Formeln des oxydirten und unoxydirten Farbstoffs mit einander, ganz abgesehen von dem Bleioxydgehalte, so erhält man für die Zusammensetzung des unoxydirten Pigments den Ausdruck :



und für die Zusammensetzung des oxydirten Farbstoffs den Ausdruck :



Man sieht also leicht ein, daß die ganze Veränderung hier bloß in einem Austreten von Wasser und einer Oxydation des Wasserstoffs besteht. T. de Saussure giebt an, daß die Oxydation der Extractivstoffe von einer Entwicklung von Kohlensäure begleitet sey, welches aber wenigstens auf diesen Fall

keine Anwendung findet, denn es wurde in einer sehr großen, mit Luft erfüllten Retorte eine verhältnißmäßig kleine Menge Farbstofflösung erhitzt, ohne daß Kohlensäure nachgewiesen werden konnte.

Carthamin oder rothes Pigment des Saflors.

Zur Darstellung des Carthamins wurde das gewöhnliche Verfahren angewandt. Der vom gelben Farbstoff durch Waschen mit Wasser befreite Saflor wurde mit Wasser, welches 15 pC. krystallisirtes kohlen-saures Natron enthielt, zu einem dicken Brei angerührt und einige Stunden stehen gelassen. Im Verlaufe dieser Zeit löste sich aller rothe Farbstoff in der alkalischen Flüssigkeit, während der Saflor eine schmutziggelbe Farbe angenommen hatte; letzterer wurde ausgepreßt und entfernt, während die rothe Flüssigkeit beinahe mit Essigsäure neutralisirt und dann Baumwolle hineingelegt wurde, auf derselben schlägt sich dann alles Carthamin nieder, wenn man nur Sorge trägt, die alkalische Reaction der Flüssigkeit durch Zusätze von wenig Essigsäure nach und nach aufzuheben. Nach 24 Stunden wurde die Baumwolle herausgenommen und ausgewaschen, während in der rückständigen gelbrothen Flüssigkeit kein Carthamin mehr enthalten war; die Baumwolle wurde nun in Wasser gebracht, welches 5 pC. krystallisirte Soda enthielt und damit eine halbe Stunde in Berührung gelassen; durch diesen Vorgang wurde eine alkalische Lösung von reinem Farbstoff erhalten, indem die Baumwolle den letzteren mit großer Leichtigkeit verliert, wenn sie mit Alkalien in Berührung gebracht wird. Da das Carthamin in Berührung mit Alkalien eine fortwährende Zersetzung erleidet, so ist es rathsam, alle die Operationen so viel wie möglich abzukürzen, bei denen eine Berührung von Carthamin mit Alkalien nicht vermieden werden kann. Der Versuch, die Soda durch ein weit schwächer wirkendes Alkali, nämlich durch phosphorsaures Natron zu ersetzen, gelang nicht, indem letzteres

nicht im Stande war, der Baumwolle ihren Farbstoff zu entziehen. Die Auflösung des Carthamins wurde, gleich nachdem die entfärbte Baumwolle herausgenommen worden war, mit Citronensäure übersättigt; die Anfangs klare, dunkel gelbrothe Flüssigkeit erfüllte sich dadurch fast momentan mit einem flockigen leichten, schön carmoisinrothen Niederschlag von Carthamin. Ich habe oft versucht, den Farbstoff aus der alkalischen Flüssigkeit gleich durch Säuren zu fällen, ohne ihn vorher an Baumwolle zu binden, habe aber auf diesem Wege immer nur ein sehr unreines Product erhalten. Der erhaltene Niederschlag von Carthamin wurde einige Male durch Decantiren gewaschen und dann von der Flüssigkeit abfiltrirt, was sehr gut geht, so lange diese noch Salze enthält; ist dieses aber nicht mehr der Fall, so ist es auch fast unmöglich, dieselbe zu filtriren, indem das fein zertheilte Carthamin mit durch alle Poren des Filters geht. Feucht bildet es einen voluminösen, sehr fein zertheilten, schleimigen Niederschlag, welcher beim Trocknen außerordentlich zusammenschrumpft und sich dann fast nicht mehr vom Papier abbringen läßt. In dünnen Lagen auf dem Papier getrocknet, bedeckt es dasselbe mit dem prächtigsten grünen Metallglanz, welcher in nichts dem des Muroxyds und Hydrochinons nachsteht. Gerade dieser Eigenschaft wegen, und weil es fein vertheilt oder in Lösungen eine so herrliche rothe Farbe zeigt, kann man das Carthamin zu den schönsten Körpern zählen, welche die organische Chemie aufzuweisen hat.

Da das so weit reine Carthamin auf keine Weise von dem Papierfilter zu trennen war, so wurden die Filter in kleine Stücke zerrissen und zu wiederholten Malen mit starkem Alkohol digerirt, derselbe löste den Farbstoff vollkommen auf, jedoch war eine verhältnißmäßig große Quantität Alkohol dazu nöthig. Von der klaren dunkelrothen Lösung wurde der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und die zurückbleibende, fast schwarzrothe Flüssigkeit in einer Schale über Schwefelsäure im luftleeren

Raume der Verdunstung überlassen. Es bildete sich bald eine prachtvoll grünschillernde, dicke Kruste von Carthamin auf der Oberfläche, welche von Zeit zu Zeit zu Boden sank und sich wieder erneuerte. Der Boden der Schale bedeckte sich dabei ebenfalls mit dicken Krusten von Carthamin, welche einem krystallinischen Gefüge täuschend ähnlich sahen, obgleich sich das Carthamin, selbst bei sehr starker Vergrößerung, stets amorph zeigte. Die Flüssigkeit, aus der sich das Carthamin absetzte, besafs eine röthlichgelbe, sehr tingirende Farbe, und enthielt, wie ich später zeigen werde, einen neuen Körper, welcher durch Oxydation des Carthamins gebildet wurde. Zu dem ganzen Inhalte der Schale wurde nun das drei- bis vierfache Volum Wasser gesetzt, wodurch der neugebildete gelbe Farbstoff aufgelöst wurde und das Carthamin als fast unlöslich im Wasser zurückblieb; letzteres wurde nun auf ein Filter gebracht und so lange gewaschen, bis das Wasser eine rein rothe Farbe annahm. Nach dem Trocknen bildete das nun ganz reine Carthamin ein compactes körniges Pulver von schwarzgrüner Farbe, beim Reiben Metallglanz annehmend, und nur bei sehr feiner Vertheilung die rothe Farbe zeigend.

Zur Analyse wurde das bei 100° getrocknete Carthamin verwandt, es konnte ebenfalls ein kleiner Stickstoffgehalt nachgewiesen werden; beim Verbrennen mit Natronkalk erhielt ich 0,3 pC. Stickstoff, was jedoch auf mehrere 100 Atome Kohlenstoff noch nicht 1 Atom ausmacht, und demnach wohl vernachlässigt werden kann.

- I. 0,306 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6385 Grm. Kohlensäure und 0,1545 Wasser.
- II. 0,3035 Grm. Substanz gaben 0,633 Grm. Kohlensäure und 0,153 Grm. Wasser.
- III. 0,298 Grm. Substanz gaben 0,622 Grm. Kohlensäure und 0,1515 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende procentische Werthe :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	56,90	56,88	56,92
Wasserstoff	5,61	5,60	5,61
Sauerstoff	37,49	37,52	37,47.

Aus diesen Zahlen läßt sich als einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung des Carthamins folgende Formel aufstellen :



wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

		berechnet	im Mitt. gefunden
14 C	1050	56,75	56,90
8 H	100	5,40	5,60
7 O	700	37,85	37,50.

Lange habe ich gesucht, das Atomgewicht des Carthamins zu bestimmen, aber ohne glücklichen Erfolg; die einzige Verbindung, welche ich dazu wählen konnte, war das Bleioxydsalz des Carthamins, aber bei jeder verschiedenen Bereitung erhielt ich auch Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung. Der einzige Weg, diese Verbindung darzustellen, bestand darin, eine ammoniakalische Lösung von Carthamin mit Bleizucker zu fällen, auf welche Weise man dann einen mehr oder weniger dunkeln rothbraunen Niederschlag erhält; es hängt alles davon ab, ob die Bleizuckerlösung ein wenig sauer, basisch oder neutral ist, denn das Carthamin hat so wenig saure Eigenschaften, daß ein großer Ueberschuß von ihm auch nicht im Stande ist, die alkalische Reaction eines Tropfens Ammoniak oder Barytwasser aufzuheben. Es wurden Bleisalze von vier verschiedenen Bereitungen analysirt. Das eine Mal wurden 25 pC. Bleioxyd, die andern Male 42, 59 — 68 pC. Bleioxyd erhalten. Um zu erfahren, ob das Carthamin selbst in diesen Verbindungen eine

constante Zusammensetzung zeigte, wurde eine dieser Bleiverbindungen vollkommen analysirt.

0,2225 Grm. Substanz gaben 0,180 Grm. schwefelsaures Blei = 59,51 pC. Bleioxyd.

· 0,682 Grm. Substanz gaben 0,5695 Grm. Kohlensäure und 0,142 Grm. Wasser; dieses entspricht 22,77 pC. Kohlenstoff und 2,31 pC. Wasserstoff.

Zieht man das Bleioxyd ab, so erhält man für das damit verbunden gewesene Carthamin 22,77 pC. Kohlenstoff, 2,31 Wasserstoff und 15,41 Sauerstoff.

Berechnet man diese Zahlen auf 100 Theile, so erhält man :

	berechnet	gefunden
14 C	56,75	56,23
8 H	5,40	5,70
7 O	37,85	38,07,

welche Zahlen also genau mit der Zusammensetzung des Carthamins übereinstimmen.

Ehe ich zur Beschreibung der Eigenschaften des Carthamins übergehe, habe ich zuvor die Versuche des Hrn. Preisser mit einigen Worten zu erwähnen.

Dieser Chemiker zieht zur Darstellung des Carthamins ebenfalls den Saflor mit Wasser aus, um den gelben Farbstoff zu entfernen, und behandelt ihn dann, zur Ausziehung des rothen Farbstoffs, mit durch Soda alkalisch gemachten Wasser.

»Die alkalische Flüssigkeit *) wird alsdann durch Bleihydrat gefällt, welches einen unlöslichen Lack von carthaminsaurem Bleioxyd bildet. Man zersetzt dieses vorher gut ausgewaschene Salz durch ein Uebermaß von Schwefelwasserstoff. Man filtrirt und erhält so eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit, diese Flüssigkeit liefert durch freiwillige Verdunstung, oder wenn sie hinreichend

*) Erdmann und Marchand's Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII S. 142.

gesättigt war, augenblicklich weisse Nadeln. Dieses ist das reine Carthamin.“

Um dieses Verfahren des Hrn. Preisser zu controliren, habe ich genau seine Vorschriften befolgt. Zuerst habe ich sein angebliches Bleioxydhydrat, durch Fällen einer salpetersauren Bleioxydlösung vermittelt Ammoniak bereitet, welches jedoch nach Arppe nur basisch-salpetersaures Bleioxyd



ist und dann dieses gut gewaschene Salz zu der beschriebenen alkalischen Lösung des Carthamins gesetzt. Das Bleioxyd blieb jedoch weifs, wie es vorher war, und nur nach 24stündigem Stehen hatte es eine schwach gelblichrothe Farbe angenommen, während die überstehende alkalische Flüssigkeit noch alles Carthamin enthielt, welches daraus durch Zusatz von Säuren präcipitirt werden konnte. Da es auf diese Weise nicht möglich war, eine Verbindung von Carthamin mit Bleioxyd zu Stande zu bringen, befolgte ich die schon erwähnte Methode, eine ammoniakalische Lösung desselben mit Bleizucker zu fällen, das so erhaltene Carthaminblei wurde mit wenig Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte gelbliche Flüssigkeit enthielt aber keine Spur von Carthamin, indem durch kein Reagenz in derselben eine Veränderung hervorgebracht werden konnte, und sie beim Abdampfen fast keinen Rückstand hinterliess, während Preisser von dem krystallisirten Carthamin angiebt, dafs es sich durch Berührung mit Alkalien und Luft, augenblicklich in die rothe Modification oder Carthamein umwandle. Die ganze Menge des ausgeschiedenen Carthamins ist dagegen dem Schwefelblei beigemischt und kann demselben mit Leichtigkeit, durch Behandlung mit Alkalien und Alkohol, mit allen seinen Eigenschaften entzogen werden.

Man sieht also leicht ein, worauf die Angaben des Hrn. Preisser über die Entfärbung der Farbstoffe beruhen.

Hr. Preisser hat durch die Analyse des Carthameins oder des rothen Carthamins 70,5 pC. Kohlenstoff, 4,08 Wasserstoff und 25,42 Sauerstoff gefunden und dafür die Formel : $C_{26} H_9 O_7$ aufgestellt.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Eigenschaften des Carthamins über.

Wie schon erwähnt wurde, bildet das Carthamin ein dunkelbraunrothes, grünlich schillerndes Pulver, in dünnen Schichten oder in weingeistiger Lösung die schönste Purpurfarbe zeigend. Es ist im Wasser sehr schwerlöslich und färbt dasselbe nur schwachroth, viel löslicher ist es in Alkohol, besonders bei gelinder Erwärmung; wird ein Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase verdunstet, so überzieht sich dasselbe mit einer beim auffallenden Lichte schön grün metallisch schillernden Haut. Durch Kochen wird die alkoholische, sowie auch die wässrige Lösung alsbald verändert, sie nehmen dabei eine gelbliche Farbe an, welche auch beim Erkalten bleibend ist. In Aether ist das Carthamin vollkommen unlöslich. In jedem Verhältniss wird dasselbe von kohlensauen oder kaustischen Alkalien gelöst, ohne dafs man auch nur im geringsten berechtigt wäre, demselben die Eigenschaften einer Säure beizumessen, denn man ist nicht im Stande, die alkalische Reaction eines Tropfens einer Sodalösung damit aufzuheben; man mufs das Carthamin zu den vollkommen indifferenten Stoffen zählen, denn dafs dasselbe unter wechselnden Verhältnissen eine Verbindung mit Bleioxyd eingeht, ist noch kein Beweis der sauren Eigenschaften dieses Körpers.

Es giebt wohl wenige Körper, welche in ihren Lösungen so unbeständig sind wie das Carthamin. Die alkalischen Lösungen sind in einer fortwährenden schnellen Zersetzung begriffen, gleichgültig, ob dabei die Luft abgehalten wird oder nicht, im erstern Falle geht jedoch die Zersetzung viel langsamer vor sich.

Eine Auflösung von wenig Carthamin in sehr verdünnter Kalilösung absorbirte ihr halbes Volum Sauerstoffgas.

Die in farblosen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung von Carthamin mit Natron, welche Döbereiner beschrieben hat, gelang mir nicht hervorzubringen, wie ich meine Versuche auch modificiren mochte, ich habe deshalb Grund zu vermuthen, daß diese Verbindung nicht existirt, wie sich dieses auch vorher schon aus den Eigenschaften des Carthamins schliessen liefs. Carthamin wird von kohlensaurem und kaustischem Natron, ebensowohl auch von Ammoniak mit tief gelbrother Farbe gelöst und kann aus dieser Lösung durch zugesetzte Säuren wieder gefällt werden; die alkalische Lösung wird jedoch beim Stehen immer heller und heller gelb gefarbt, während sich alles Carthamin zersetzt. Die ammoniakalische Lösung desselben giebt mit Sublimat einen rothen Niederschlag, welcher durch zugesetzte Säuren verschwindet; mit einer Lösung von Chlorcalcium und Chlorlithium versetzt, entsteht kein Niederschlag. Barytwasser löst das Carthamin zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, welche sich beim längeren Stehen zersetzt, aus der aber gleich nach erfolgter Lösung des Carthamins, letzteres durch Säuren wieder ausgefällt werden kann. Die ammoniakalische Lösung giebt ferner mit Eisenchlorid einen braunrothen Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemenge von Eisenoxyd mit Carthamin. Mit Zinnchlorür entsteht ein gelbbrauner, in Essigsäure löslicher Niederschlag, derselbe löst sich durch Erhitzen in der Mutterlauge auf, wobei das Carthamin eine Veränderung erleidet. Saures chromsaures Kali fällt aus einer ammoniakalischen Lösung das Carthamin, beim Erhitzen löst sich aber alles, unter Oxydation des letzteren, zu einer gelben Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure ist das Carthamin mit rother Farbe löslich, ohne daraus durch Zusatz von Wasser abgeschieden zu werden. Aus einer alkalischen Lösung wird durch Salpersäure zuerst das Carthamin gefällt, dasselbe verändert sich jedoch sehr bald, die

Flocken werden braun und lösen sich beim Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit, welche mit Bleioxyd gelbe Verbindungen giebt. Das Carthamin wird ferner aus seinen Lösungen durch schweflige Säure gefällt, beim Erhitzen damit aber zu einer gelben Flüssigkeit gelöst.

Mit Schwefelammonium erleidet das Carthamin keine Veränderung. Eine eigenthümliche Zersetzung bewirken Kupferoxydsalze in einer ammoniakalischen Lösung des Carthamins; setzt man nämlich zu letzterer eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, so erhält man einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat. Der Niederschlag ist unlöslich in Salzsäure, mit Kalilauge und Ammoniak übergossen bildet er braune Flocken und eine gelbe Lösung. Allen damit gemachten Reactionen nach enthält diese Verbindung Kupferoxydul mit einem gelben Farbstoff verbunden, der sich durch Oxydation des Carthamins auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds gebildet hat. Da diese Verbindung nicht frei von Ammoniak zu erhalten war, so konnte die Analyse zu keinem Resultate führen. Der feuchte schwarze Niederschlag wurde, unter Zusatz von etwas Essigsäure, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelkupfer abfiltrirt. Die abgeschiedene braungelbe Flüssigkeit wurde, nach Zusatz von Ammoniak, durch Bleizucker in gelben Flocken gefällt, deren Menge zur Analyse aber nicht hinreichend war.

Bei der Darstellung des reinen Carthamins habe ich erwähnt, daß die alkoholische Lösung desselben durch Kochen und Abdampfen eine theilweise Veränderung erlitten hatte, und daß nachher bei Behandlung der im Vacuum abgedampften Lösung mit Wasser, von diesem ein rothgelber Körper aufgenommen wurde, während das reine Carthamin als unlöslich im Wasser zurückblieb. Diesen gelben Körper habe ich einer näheren Untersuchung unterworfen, die ihn enthaltende wässrige Flüssigkeit wurde durch Abdampfen concentrirt und einige Wochen

sich selbst überlassen; während dieser Zeit hatte sich noch eine kleine Quantität Carthamin abgesetzt, welche durch Wasser getrennt wurde. Die davon befreite Flüssigkeit wurde darauf im Wasserbade zur Trockne abgedampft und wieder in Wasser gelöst, wobei nur ein geringer unlöslicher Rückstand blieb. Selbst als dieselbe Procedur noch mehrmals wiederholt wurde, um zu erfahren, ob sich dieser Körper durch Erhitzen der Lösungen an der Luft verändere, blieb immer nur ein sehr unbedeutender, in Wasser unlöslicher Rückstand, woraus hervorgeht, daß sich dieser Körper wesentlich von dem ursprünglich im Saflor enthaltenen gelben Farbstoff unterscheidet. Im Wasserbade abgedampft, trocknete er zu einer dunkelbraunen, gummigen, an der Luft feucht werdenden Masse ein, welche sich zur Analyse nicht eignete, es wurde deshalb zu letzterem Zwecke die Bleiverbindung gewählt, welche ebenfalls, wie beim Carthaminblei, bei verschiedenen Bereitungen einen variirenden Bleioxydgehalt zeigte, nichtsdestoweniger konnte nach Abzug des bekannten Bleioxydgehalts, die Zusammensetzung des damit verbundenen Körpers leicht berechnet werden.

Die gelbe Lösung des Körpers wurde mit etwas Essigsäure und dann mit einer Bleizuckerlösung versetzt, worauf der unbedeutende, dunkelgefärbte Niederschlag, der in der sauren Flüssigkeit entstand, abfiltrirt und nicht weiter berücksichtigt wurde; die abfiltrirte sattgelbe Flüssigkeit wurde darauf mit Ammoniak gefällt, wodurch ein schön hellorange gefärbter Niederschlag entstand, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen wurde.

0,470 Grm. Substanz gaben 0,385 Grm. PbO, SO₃ oder 60,25 pC. Bleioxyd.

0,2455 Grm. Substanz gaben 0,2005 Grm. PbO, SO₃ oder 59,99 pC. Bleioxyd.

Also im Mittel 60,12 pC. Bleioxyd.

372 *Schlieper, über das rothe und gelbe Pigment*

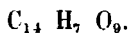
0,6165 Grm. Substanz gaben ferner, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,4635 Grm. Kohlensäure und 0,102 Grm. Wasser.

0,542 Grm. Substanz gaben 0,405 Grm. Kohlensäure und 0,0795 Grm. Wasser.

Bringt man den Bleioxydgehalt in Abrechnung, so erhält man für den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, auf 100 Theile berechnet, folgende Zahlen :

	I.	II.
Kohlenstoff	51,40	51,08
Wasserstoff	4,59	4,08
Sauerstoff	44,84	44,18.

Hierauf berechnet sich folgende Formel :



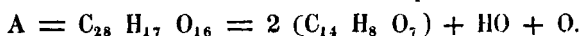
	berechnet		im Mitt. gefunden
14 C	1050,0	51,53	51,24
7 H	87,5	4,29	4,34
9 O	900,0	44,18	44,42.

Also durch das Kochen mit Alkohol hat das Carthamin 3 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser verloren.

Ich habe schon angeführt, daß sich das Carthamin ebenfalls bei Gegenwart von Alkalien mit großer Leichtigkeit zersetzt. Um den Vorgang dieser Zersetzung genauer kennen zu lernen, wurde eine Lösung von Carthaminammoniak bis zur vollkommenen Zersetzung desselben sich selbst überlassen. Wurde die gelbgefärbte Flüssigkeit schwach mit Essigsäure übersättigt, so schied sich eine Substanz in schön kaffeebraun gefärbten Flocken aus, welche in Alkalien löslich und durch Säuren wieder fällbar war. Die erhaltene Menge reichte bloß zu einer Verbrennung hin, die jedoch mit aller Sorgfalt angestellt wurde.

0,3095 Grm. Substanz gaben 0,601 Grm. Kohlensäure und 0,156 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich für diesen Körper A die Formel :



	berechnet		gefunden
28 C	2100,0	53,67	52,95
17 H	212,5	5,44	5,60
16 O	1600,0	40,89	41,45
	3912,5	100,00	100,00.

In diesem Körper A haben sich also 2 Aeq. Carthamin, von der einfachsten Formel desselben ausgehend, mit 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Sauerstoff vereinigt, und somit bildet dieser Körper die Zwischenstufe zwischen Carthamin und dem Körper, welcher in der vom Körper A abfiltrirten Flüssigkeit enthalten ist.

Die abfiltrirte gelbe, von vorhandener Essigsäure saure Flüssigkeit, wurde mit einer Bleizuckerlösung versetzt und der in der sauren Flüssigkeit entstandene braune Niederschlag abfiltrirt; ich erhielt leider von dieser Verbindung zu wenig zur Analyse. Die abfiltrirte Flüssigkeit schied nach Zusatz von Ammoniak ein neues Bleisalz in großen gelben Flocken aus. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde der Analyse unterworfen.

0,271 Grm. Substanz gaben 0,2605 Grm. PbO, SO₃ oder = 70,34 pC. Bleioxyd.

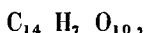
0,2315 Grm. Substanz gaben 0,2185 Grm. PbO, SO₃ oder = 69,43 pC. Bleioxyd.

Hieraus berechnet sich im Mittel ein Bleioxydgehalt von 69,88 pC.

0,819 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,445 Grm. Kohlensäure und 0,098 Wasser, oder = 14,82 pC. Kohlenstoff und 1,32 pC. Wasserstoff.

374 *Schlieper, über das rothe und gelbe Pigment des Saflors.*

Nach Abzug des Bleioxyds berechnet sich für die damit verbundene organische Substanz die Formel :



wie folgende Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Resultate zeigt :

	berechnet		gefunden
14 C	1050,0	49,12	49,20
7 H	87,5	4,09	4,02
10 O	1000,0	46,79	46,78
	2137,5		100,00.

Es ist diese Verbindung also die höchste Oxydationsstufe des Carthamins, also Carthamin + 4 Aeq. Sauerstoff — 1 Aeq. Wasser, und die Einwirkung der Alkalien auf Carthamin beschränkt sich also auf eine reine Oxydation. Alle Versuche, das einmal oxydirte und veränderte Carthamin wieder in das ursprüngliche Carthamin zurückzuführen, waren ohne Erfolg.

Zur Uebersicht stelle ich die analysirten Verbindungen noch einmal zusammen :

Gelbes Pigment des Saflors	C ₂₄ H ₁₅ O ₁₅
Dasselbe durch den Einfluss der Luft verändert	C ₂₄ H ₁₂ O ₁₃
Carthamin	C ₁₄ H ₈ O ₇
Durch Kochen mit Alkohol verändertes Carthamin	C ₁₄ H ₇ O ₉
Oxydationsproducte des Carthamins, entstanden durch Behandlung mit Alkalien	$\left. \begin{array}{l} C_{14} H_7 O_{10} \\ 2 (C_{14} H_8 O_7) + HO + O \\ = C_{28} H_{17} O_{16}. \end{array} \right\}$

