XI.

Ueber die Zusammensetzung der Farbstoffe
des Krapps.

Von

Edw. Schunck.

(Phil. Magaz. Vol. VI. No. 38, p. 187.)

In den *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. Ser. XXXVI, hat Laurent seine Ansichten über die Constitution einiger Reihen von Körpern mitgetheilt, welche von andern Chemikern untersucht worden sind. Die erste Reihe, die er kritisirt, umfasst die von mir aus dem Krapp erhaltenen Substanzen, von denen einige schon früher bekannt waren, andere neu, einige als solche in der Pflanze vorkommen, andere Zersetzungsprodukte sind. Der Hauptgegenstand meiner Untersuchung des Krapps war die Erforschung des chemischen Processes bei der Einwirkung verschiedener Agentien, und sodann die Ermittlung des Zusammenhangs — wenn einer existirte — zwischen den verschiedenen Farbstoffen der Pflanze und ihre Zurückführung auf einen gemeinschaftlichen Ursprung. Die Richtung der Untersuchung war zuerst durch Berzelius angezeigt, welcher die Ueberzeugung aussprach, dass die Farbstoffe des Krapps grosse Aehnlichkeit in der Zusammensetzung haben und vielleicht in einander umzuwandeln seien. Mit welchem Erfolg meine Bemühungen beachtet seien, kann ich nicht sagen, aber ohne Zweifel erklärt meine Ansicht über die von mir untersuchten Körper ihre Bildung und gegenseitigen Beziehungen besser als die Laurent's und ich hätte auf seine Einwürfe früher geantwortet, wenn ich nicht lieber bis zur Veröffentlichung meiner zweiten Abhandlung „über das Rubian und dessen Zersetzungsprodukte“ (siehe dies. Journ. LIX, 453) hätte warten wollen, in welcher eine Anzahl Thatsachen eine weitere Bestätigung meiner früheren Ansichten darbieten.

Unter dem Namen *Rubian* habe ich eine im Krapp enthaltene Substanz von sehr zusammengesetzter Natur und hohem Atomgewicht beschrieben, die sehr leicht Zersetzungen erleidet. Dabei giebt sie Anlass zur Bildung nicht nur des Alizarins, sondern auch einer Anzahl anderer Stoffe, von denen die meisten entweder in Verbindung oder unverbunden eine rothe Farbe besitzen. In der That entstehen alle Farbstoffe des Krapps aus dem *Rubian* und ich betrachte diese Substanz daher wohl mit Recht als das Glied, welches sie alle in ein System vereinigt. Keine Formel eines derselben kann aufgestellt werden, die nicht mit der des erzeugenden Stoffs in Einklang wäre. Durch Schwefel- oder Salzsäure zersetzt sich *Rubian* in Alizarin, Verantin, Rubiretin, Rubianin und Zucker nach der Gleichung:

Ähnliche Zersetzungsprodukte mit Ausnahme des Rubianins bilden sich durch Alkalien, dafür entsteht hierbei Rubiadin.

Durch Einwirkung eines eigenthümlichen Ferments (des Erythrozyms) wird *Rubian* ebenfalls völlig zersetzt, ähnliche Produkte entstehen, aber statt des Rubianins und Rubiadins zwei Körper von sehr ähnlichen Eigenschaften: Rubiafin und Rubiagin

Für Rubiacin und Rubiacinsäure, Derivate des Rubiafins, habe ich die Formel $C_{32}H_{11}O_{10}$ und $C_{32}H_9O_{17}$, für das

Kalisalz $C_{32}H_8O_{18} + K$ aufgestellt. Dagegen hat Laurent Einwürfe gemacht und neue Formeln aufgestellt, für Rubian $C_{32}H_{18}O_{18}$, für Alizarin $C_{10}H_3O_3$, für Rubiretin $C_{10}H_4O_3$, für Rubianin $C_{20}H_{11}O_9$, für Verantin $C_{20}H_7O_7$, für Rubiacin $C_{13}H_5O_6$, für Rubiacinsäure $C_{18}H_5O_9$ und für das Kalisalz $C_{18}H_4O_{11} + \frac{1}{2}KO$. Nach Laurent soll folgende Gleichung die Bildung von Alizarin und Rubiretin aus dem Rubian erklären:

Hierin kann Verantin für Alizarin substituirt werden, da nach Laurent ersteres, $C_{20}H_7O_7$, nur 1 At. H mehr enthält als 2 At. Alizarin. Eben so kann statt Rubiretin in dieser Gleichung Rubianin eingesetzt werden.

Laurent schickt seinen Bemerkungen die Aufstellung einiger Gesetze voraus, z. B. „in allen organischen Substanzen ist die Zahl der Atome jedes einfachen Körpers eine gerade“ und darnach hat er die von mir vorgeschlagenen Formeln geändert.

Die meisten Chemiker werden zugeben, dass die chemische Formel eines Körpers weder Interesse noch Wichtigkeit hat, wenn sie nicht die Beziehung desselben zu andern nachweist. Wir können sogar weiter gehen und sagen, dass bisweilen und namentlich bei Substanzen von hohem Atomgewicht es gleichgültig sei, ob die Formel absolut richtig sei, wenn sie es nur relativ ist. Eine chemische Formel muss aber mit der Analyse übereinstimmen, sie muss mit ihrer Bildungsweise, so weit wir sie kennen und mit ihren Zersetzungsprodukten im Einklang stehen. Ob sie mit einem empirischen Gesetz über die Anzahl und Anordnung der Atome übereinstimmt, ist unwesentlich, denn der Gegenstand chemischer Untersuchungen, deren Resultate die Formel kurz ausdrückt, ist nicht die Entdeckung mathematischer Gesetze, sondern chemischer Thatsachen. Nun erfüllen aber die Laurent'schen Formeln für die von mir beschriebenen Substanzen keine jener Bedingungen. Ich gestehe zwar zu, dass in Rücksicht auf jede Substanz allein es möglich sein würde, eine mit den

Analysen besser übereinstimmende Formel, als die meinige ist, aufzufinden; aber es ist unmöglich, eine derselben ohne Zusammenhang mit den andern zu betrachten, man muss sie aus einem allgemeinen Gesichtspunkt in ein System zusammenfassen, selbst mit Aufopferung der genauen Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie.

Während meiner Untersuchung über Alizarin fand ich, dass diese Substanz durch Salpetersäure in eine krystallisirte Säure, Alizarinsäure, $C_{14}H_5O_7$, verwandelt wird. — Laurent und Gerhardt bewiesen, dass diese Säure mit Laurent's Phtalsäure identisch sei und ich danke ihnen für diese Verbesserung; aber wenn Laurent ferner sagt, dass diese Entdeckung ihnen den Schlüssel zu all den Schwierigkeiten jenes Gegenstandes geliefert habe, so ist er sehr irre. Der Gedanke, auf die Constitution einer organischen Substanz aus der Natur ihrer Zersetzungsprodukte mit Salpetersäure einen Schluss zu ziehen, ist nur der Kindheit der organischen Chemie würdig. Wer würde wohl auf die Zusammensetzung des Rohrzuckers aus der Bildung der Oxalsäure schliessen? Nichtsdestoweniger ist die Entstehung der Phtalsäure aus Alizarin hinreichend, um für sich selbst die Unhaltbarkeit von L.'s Ansicht über die Zusammensetzung des Rubians zu beweisen. L. betrachtet Rubian als zusammengesetzt aus Zucker, Alizarin und Rubiretin weniger Wasser; eben so wie Helicoëdin als aus Zucker, Salicylwasserstoff und Saligenin weniger Wasser zusammengesetzt betrachtet werden kann. Wäre diese Ansicht richtig, so müsste im Rubian durch Salpetersäure der Zucker in Oxalsäure und Alizarin in Phtalsäure verwandelt werden und das Rubiretin müsste man als unlöslichen Rückstand erhalten, da es von Salpetersäure nicht angegriffen wird. Nun bildet sich aber bei solcher Behandlung als einziges festes Produkt Phtalsäure, keine Spur Oxalsäure, keine Spur unlöslicher Rückstand. Also können weder Zucker noch Rubiretin Zusammensetzungsbestandtheile des Rubians sein. Eben so wenig sind Rubianin oder Verantin fertig gebildet im Rubian vorhanden, wie derselbe Versuch beweist.

Ausgehend von dieser Lieblingsidee, dass Phtalsäure

das vereinigende Band für alle Verbindungen aus dem Krapp sei, gelangt L. zu folgenden Schlüssen: es ist ihm unzweifelhaft, dass Alizarin durch Salpetersäure in Phtalsäure und Oxalsäure übergeht, und da Rubiretin und Alizarin sich nur durch 1 Aeq. H unterscheiden, so müssen beide durch Oxydation dieselben Produkte liefern:

Eben so liefern Purpurin, dessen Existenz L. noch annimmt, und Rubiacin durch Salpetersäure dieselben Endprodukte, da Purpurin nach L. als Amid der Phtalsäure und des Alizarins zu betrachten ist

Alle diese Schlüsse sind aber ganz hypothetisch, da ihre Grundlage nur eine zufällige Uebereinstimmung mit den von L. erfundenen Formeln ist. Wird Alizarin mit Salpetersäure behandelt, so entsteht nur Phtalsäure, keine Oxalsäure. Allerdings erhält man bei Behandlung von Garancin mit Salpetersäure auch Oxalsäure, aber deren Bildung rührt von andern Bestandtheilen der Wurzel, nicht von Alizarin her. Daher hält auch die angebliche Analogie zwischen Alizarin und Chlornaphtalinsäure nicht Stich. Wer meine Beschreibung des Rubiretins und Rubiacins aufmerksam liest, wird ohne Zweifel den Schluss ziehen, dass ihre Verwandlung in Phtalsäure durch Salpetersäure äusserst unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich ist. Von verdünnter Salpetersäure wird Rubiretin nicht merklich im Kochen angegriffen, von concentrirter allmählich in eine gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig lösliche Substanz verwandelt. Rubiacin löst sich in siedender verdünnter Salpetersäure und krystallisirt unverändert wieder heraus, von concentrirter Säure wird es schwer zersetzt

Durch Eisenoxydsalze geht Rubiacin in Rubiacinsäure, Alizarin und Phtalsäure über. Was das sogenannte Purpurin anlangt, so glaube ich synthetisch und analytisch bewiesen zu haben, dass es ein wechselndes Gemenge von Alizarin und Verantin und dass also die Bildung der Phtalsäure daraus nichts Auffallendes ist. Für diejenigen aber, welche noch an die Existenz dieses Farbstoffs glauben, bemerke ich, dass er bei Behandlung mit Salpetersäure kein Rubiretin liefert, sondern als zweites Zersetzungsprodukt ein gelbes Pulver, welches nur aus Verantin besteht.

Da Rubian und Alizarin mit Salpetersäure nur Phtalsäure als festes Produkt geben und Alizarin jedenfalls ein Derivat des Rubians ist, so schloss ich auf die Möglichkeit, wenigstens die theoretische, Rubian ganz in Alizarin zu verwandeln, dass dabei kein Kohlenstoff des Rubians verloren, sondern aller in das Alizarin übergehe, da beide nur durch die Elemente des Wassers sich unterscheiden. Dieser Schluss wurde durch die Versuche über die Einwirkung des Ferments auf Rubian bestätigt. (Wir verweisen hier auf die schon früher mitgetheilten Resultate, s. dies. Journ. LIX, 480 ff. Die Red.)

Die Zersetzung des Rubians kann demnach nicht durch eine, sie muss durch drei Gleichungen ausgedrückt werden. In einer derselben mag Rubiafin durch Rubiagin ersetzt werden, welches ein beiläufiges Gährungsprodukt des Rubians ist, oder durch Rubiadin, wenn ein Alkali das zersetzende Agens ist, oder durch Rubianin, wenn eine Säure zersetzt. Denn diese Stoffe unterscheiden sich von einander bloß durch die Elemente des Wassers und sind sich in ihren Eigenschaften so ähnlich, dass sie offenbar zu derselben Klasse von Verbindungen gehören. Keine Formel, wie L. sie giebt, erklärt auf einmal die Entstehung der fünf Zersetzungsprodukte des Rubians. Ist die Formel $C_{32}H_{18}O_{18}$ für Rubian richtig, so ist die für das Alizarin $C_{10}H_3O_3$ unrichtig, da die Anzahl Atome C im Rubian ein Multiplum derer im Alizarin sein muss. Lässt man andererseits seine Formeln für Rubiretin, Verantin und Alizarin gelten, so muss Rubian C_{20} enthalten. Die einzige

Zersetzung, die L.'s Formel erklärt, ist die des Rubians in Rubianin und Zucker

Aber auch in diesem Falle erfordert L.'s Formel für Rubian einige Aenderung.

Meiner Gleichung für die Bildung des Alizarins aus Rubian ($C_{56}H_{34}O_{30} = 4.C_{14}H_5O_4 + 14\dot{H}$) wirft L. vor, dass kein authentischer Beweis für die Reaction mit 14 Aeq. Wasser da sei. Dagegen erwiedre ich nur, dass dies der erste authentische Beweis sein muss, weil ich dazu durch einen Schluss aus positiven Thatsachen gezwungen bin. Hätte L. etwas reines Alizarin analysirt, so würde er gefunden haben, dass seine Formel nicht richtig ist, dass Sauerstoff und Wasserstoff nicht in gleichen Aequivalenten darin sind. Strecker, der L.'s Formel annimmt, hat zwar eine Analyse des Alizarins gegeben, die aber nur mit 0,065 Grm. Substanz angestellt war, und das ist zu wenig, um einen sichern Schluss aus der Analyse zu machen. Die reinste Probe Alizarin, die ich je hatte, war durch Zersetzung des Rubians mit Schwefelsäure bereitet. Ihre Analyse steht mit denen von Strecker und Debus verglichen in nachstehender Uebersicht:

	Schunck.	Strecker.	Debus.	$C_{14}H_5O_4$	$C_{10}H_3O_3$
C	69,37	68,4	68,97	69,42	68,96
H	4,07		3,79	4,13	3,45
O	26,56		27,24	26,45	27,59

Aus den Zahlen meiner Analyse leuchtet ein, dass sie von der Formel $C_{10}H_3O_3$ zu weit abweichen, als dass letztere richtig sein könnte; ein Ueberschuss von 0,6 p. C. Wasserstoff ist ungewöhnlich, ein Ueberschuss von 0,4 p. C. Kohlenstoff wird bei Analysen einer reinen krystallisirbaren Substanz nie erhalten. Ich habe so viele Proben Alizarins in verschiedenen Zuständen der Reinheit untersucht, dass ich wohl behaupten darf, nur im unreinen Zustande nähert sich seine Zusammensetzung der Formel L.'s. Was Ali-

zarin gewöhnlich verunreinigt, ist Verantin, wovon selbst eine beträchtliche Menge dem Alizarin die Krystallform nicht raubt, es färbt nur die Krystalle roth und macht sie mehr oder weniger in Alaun löslich. Nur schwierig lässt sich dem Alizarin die letzte Spur Verantin nehmen und dann muss natürlich im erstern der Kohlen- und Wasserstoffgehalt geringer werden, als in reinem Alizarin. Enthält nicht letzteres wenigstens 69 p. C. Kohlenstoff und 4 p. C. Wasserstoff, so ist es unrein.

L. verwirft meine Gleichung $C_{56}H_{34}O_{30} + 9H = 2.C_{12}H_{12}O_{12} + C_{32}H_{19}O_{15}$, wodurch ich die Bildung des Rubianins und Zuckers aus dem Rubian erkläre, als ohne Analogie in der Wissenschaft. Er nimmt aber ohne Bedenken Strecker's Gleichung für die Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker an $C_{40}H_{18}O_{26} + 6H = C_{12}H_{12}O_{12} + 4.C_7H_3O_5$, deren Gestalt doch wahrscheinlich nicht sehr von der der meinigen abweicht. Sicherlich habe ich keine so ausschweifenden Hypothesen gemacht, als L., wenn er z. B. annimmt, dass rubiacinsaures Kali $\frac{1}{2}$ Aeq. Kali enthalte.

Merkwürdigerweise verändert L. von all den Stoffen nur die Formel des Zuckers nicht, und dieser ist doch grade der unsicherste in seiner Natur. Bekanntlich ist er eine unbekannte Menge, deren Werth erst ermittelt werden kann, wenn der aller übrigen bekannt ist; er bietet keine sehr charakteristischen Eigenschaften dar, ist unkrystallinisch, klebrig, kaum süß und verbindet sich mit keinem andern Körper. Man würde nicht wissen, ob er $C_{12}H_{12}O_{12}$, oder $C_{14}H_{14}O_{14}$ oder $C_nH_nO_n$ sei, wenn er nicht zu einer bestimmten Gruppe von Körpern gehörte.

Da die Formel des Rubians gegeben ist, so bleibt bei seiner Zersetzung in Alizarin und Wasser, und in Rubiretin, Verantin und Wasser nur die Formel jener Gruppe festzustellen übrig, welche Rubianin, Rubiadin, Rubiafin und Rubiagin umfasst. Das Rubiafin giebt durch Oxydation mittelst Eisenoxydsalzen Rubiacinsäure ohne Verlust an Kohlenstoff und diese Säure ist wieder rückwärts in Rubiafin zu verwandeln. Im rubiacinsauren Kali verhält sich

das Kali zum Kohlenstoff wie 1 : 32, folglich müssen alle Körper dieser Gruppe 32 Aeq. Kohlenstoff enthalten und die Formeln weichen unter einander nur durch gewisse Multipeln von HO ab. Rubianin z. B. muss $C_{32}H_{19}O_{15}$ sein und wenn dies vom Rubian $+ 9\dot{H}$ abgezogen wird, dann bleibt $C_{24}H_{24}O_{24}$, d. h. 2 At. Zucker. Ich fürchte, dass nicht durch mein Verdienst L. zu derselben Ansicht über die Constitution dieser Substanz gelangt ist, denn wenn hier der erste urkundliche Beweis für die Bildung des Zuckers aus andern Körpern geliefert wäre, so hätten uns sicherlich schon die Chemiker aus L.'s Schule mit allen Arten möglicher Formeln, die ihr zukommen könnten, unterhalten. Dennoch existirt kein Beweis für die Bildung des Zuckers aus complicirteren Substanzen, wie bei Zersetzung des Salicins und Phloridzins, bei denen ihre Formel nicht aus ähnlichen Schlussfolgerungen, wie die meinen sind, gewonnen wäre, keineswegs durch directen Versuch.

Dass L. für das Rubiacin eine Formel annimmt, die seine Entstehung aus dem Rubian unerklärt lässt, dafür darf man ihn nicht tadeln, denn er wusste nicht, dass ersteres ein Derivat des letztern sei. Die Beziehung des Rubiacins zur Rubiacinsäure bestimmt seine Kohlenstoffatome = 32, und darnach seine Formel. Ueber die wahre Zusammensetzung der Rubiacinsäure kann also kein Zweifel sein. L.'s Formel für das Kalisalz ist unzulässig, denn abgesehen von $\frac{1}{2}\dot{K}$ und einem Bruch in den Sauerstoffatomen, setzt sie einen Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffs von 1 p. C. und im Kali von 1,5 p. C. voraus, und solche können bei reinen krystallisirten Substanzen nicht statt haben.