

Analyse macht es indess wahrscheinlich, dass sie ein polymeres Thymochinon ist. (Gef. 72.00 pCt. C und 7.46 pCt. H. Ber. 73.17 pCt. C und 7.32 pCt. H.)<sup>1)</sup>

Berlin, Organ. Laborat. d. Gew.-Akad.

### 155. H. Plath: Zur Kenntniss der Krappfarbstoffe.

Die im vorliegenden Heft enthaltene Mittheilung von Schunk und Römer über Purpurin veranlasst mich, auch meinerseits einige im Anschluss an meine frühere Arbeit über Xanthopurpurin (diese Ber. IX, 1204) auf Veranlassung von Prof. Liebermann unternommene, noch nicht ganz abgeschlossene Versuche mitzuthemen. Bei denselben leitete mich wesentlich die Absicht, die Natur des Pseudopurpurins näher kennen zu lernen. Letzteres wird fast allgemein als Tetraoxyanthrachinon aufgefasst, doch bleiben seine Hauptreactionen, sein leichter und glatter Uebergang in Purpurin beim Erhitzen mit Alkohol und selbst mit Wasser dabei ziemlich unverständlich, insofern man namentlich im letzteren Falle nure schwer verstehen kann, wie unter diesen Umständen eine Abspaltung eines Sauerstoffatoms vor sich gehen soll. Am besten liessen sich die Reactionen des Pseudopurpurins verstehen, wenn es als ein Hydrat oder ein Carboxylderivat des Purpurins aufgefasst werden könnte.

Ich habe mich übrigens von dem leichten Uebergang von Pseudopurpurin in Purpurin überzeugt. Dieser Uebergang findet ausser in den bereits bekannten Fällen u. A. auch beim Erhitzen von Pseudopurpurin mit Essigsäureanhydrid auf 180° statt. Man erhält kleine orange gelbe, in verdünntem Alkali unlösliche, warzenförmig geordnete Nadelchen vom Schmelzpunkt 190—192°, welche mit dem von Liebermann und Giesel aus Purpurin dargestellten Triacetylpurpurin identisch sind. (Gef. 63.06 pCt. C und 4.09 pCt. H, ber. 62.83 pCt. C und 3.68 pCt. H.)

Die Analysen, welche ich mit, nach Schützenberger's Vorschrift rein dargestelltem Pseudopurpurin ausführte, stimmen gut mit der jetzt üblichen Formel  $C_{14}H_8O_6$  und viel weniger mit der eines Purpurinhydrats  $C_{14}H_8O_5 + H_2O = C_{14}H_{10}O_6$  überein. (Gef. 61.27 pCt. und 61.83 pCt. C und 3.06 und 2.99 pCt. H, ber.  $C_{14}H_8O_6$  61.76 pCt. C und 2.94 pCt. H. Für  $C_{14}H_{10}O_6$  berechnet sich 3.49 pCt. H.)

<sup>1)</sup> Ich bin Hr. Ladenburg auf das Gebiet persönlicher Gereiztheit, welches er in Folge meines rein sachlichen Widerspruchs gegen einen Theil seiner Beweisführung von der Constitution des Benzols in seiner Erwiderung (diese Berichte X, S. 49—51) betreten hat um so weniger gefolgt, als ich durch die seither von mir beigebrachten Thatsachen jetzt meine sämmtlichen bezüglichen Behauptungen als bewiesen und Ladenburg's entgegenstehende Anschauung als widerlegt betrachten muss.

Dennoch wurden verschiedene Versuche angestellt, Purpurinhydrate zu gewinnen, um sie mit dem Pseudopurin zu vergleichen. Es wurde jedoch stets, am besten durch Krystallisiren von sublimirtem Purpurin aus verdünntem Spiritus, nur das von Wolff und Strecker beschriebene Hydrat in langen, haarfeinen orangegelben Nadeln erhalten. Da diese Chemiker jedoch für dasselbe nur 4.86 pCt.  $H_2O$  fanden, während die Formel  $C_{14}H_8O_5 + H_2O$  6.57 pCt. verlangt, so wurden einige Analysen von dieser Verbindung ausgeführt, welche die obige Formel mit 1 Mol.  $H_2O$  bestätigen (Gef. 6.56 und 6.43 pCt. Krystallwasser; die von Wasser befreite Substanz gab 65.97 pCt. C und 3.50 pCt. H, Purpurin verlangt 65.63 pCt. C und 3.13 pCt. H). Das Krystallwasser entweicht ganz vollständig erst bei  $160^\circ$ , was Wolff und Strecker übersehen haben. Das Purpurinhydrat ist vom Pseudopurin übrigens durchaus verschieden.

Es wurde nun versucht, durch Einführung zweier Hydroxyle in das Xanthopurin<sup>1)</sup> oder eines Hydroxyle in Purpurin zum Pseudopurin zu gelangen.

Löst man das früher von mir beschriebene Bibromxanthopurin in concentrirter Schwefelsäure und erwärmt auf  $200^\circ$ , so wird die gelbrothe Lösung unter HBr-Entwicklung purpurn. Die mit Wasser gefällte Substanz krystallisirt aus Eisessig in hellrothen Nadelchen. Die Verbindung bildet ein unlösliches Bariumsalz. Sie färbt gebeitztes Zeug wie Purpurin. Sie ist Monobrompurpurin  $C_{14}H_7BrO_5$  (Gefunden 50.04 pCt. C, 2.41 pCt. H und 23.53 pCt. Br ber. 50.15 pCt. C, 2.09 pCt. H und 23.88 pCt. Br), welches nach folgender Gleichung:  $C_{14}H_8Br_2O_4 + H_2O = HBr + C_{14}H_7BrO_5$  entsteht.

Dieselbe Verbindung gewinnt man direct aus Purpurin, wenn man zu einer Lösung desselben in Eisessig einen Ueberschuss von Brom hinzufügt.

Schmilzt man Brompurpurin oder Bibromxanthopurin mit Kali, so lässt sich alles Brom aus der Verbindung entfernen. Die rothviolette wässrige Lösung giebt auf Säurezusatz einen rothen Niederschlag, der aus Eisessig in dunkelrothen Warzen krystallisirte. Er war bromfrei; sein Barytsalz unlöslich; gebeitztes Zeug färbte er wie Purpurin. Die Verbindung ist, wie auch die Analyse sogleich zeigt

<sup>1)</sup> Gelegentlich dieser Verbindung möchte ich erwähnen, dass sie aus Eisessig in oft 1 Ctm. langen, schmalen Prismen krystallisirt, die an der Luft ihren Glanz bald verlieren. Nach Messungen des Hrn. Prof. Hirschwald sind die Krystalle rechtwinklige Prismen mit Gradendfläche, welcher letzteren ein ausgezeichneter Blätterbruch entspricht. Sie sind eine Essigsäureverbindung der Purpuroxanthins von der complicirten Zusammensetzung  $3(C_{14}H_8O_4) + 2(C_2H_4O_2)$ . Die angelagerte Essigsäure geht beim Trocknen fort. Ihre Menge wurde theils durch den Trockenverlust (Analysen a), theils durch Titiren der Essigsäure in dem bei Destillation der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Destillat bestimmt (Analysen b). (Ber. 14.29 pCt. A. Gef. a) 14.06, 14.23, 14.14 pCt., b) 18.89, 18.84, 14.03 pCt.).

(gef. 64.87 pCt. C und 3.80 pCt. H) kein Pseudopurpurin. Wahrscheinlich ist sie noch nicht völlig reines Purpurin gewesen.

Schliesslich wurden Versuche angestellt um zu erfahren, ob das Pseudopurpurin vielleicht in ähnlicher Weise wie das kürzlich von Schunck und Römer aufgefundene Orange als eine Carbonsäure angesehen werden könne. Zu dem Zweck wurde reines Pseudopurpurin im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 200° erhitzt. Das Rohr war nach dem Erhitzen, bei welchem irgend welche Verkohlung nicht zu bemerken war, mit langen, rothen, glänzenden Nadeln ausgekleidet, die sich bei der Untersuchung als fast reines nur eine Spur Xanthopurpurin enthaltendes Purpurin erwiesen. Beim Oeffnen zeigte das Rohr starken Druck, und die entweichende Kohlensäure rief in dem vorgelegten Kalkwasser einen dicken Niederschlag hervor. Unter denselben Versuchsbedingungen zerfällt, wie ich mich überzeugt habe, das von Schunck und Römer als Xanthopurpurincarbonensäure angesprochene Orange in Xanthopurpurin und Kohlensäure; es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass das Pseudopurpurin einmal in ähnlicher Weise wird aufgefasst werden müssen. Die bisher bekannten Analysen des Pseudopurpurins gestatten jedoch, wie bereits eingangs hervorgehoben, noch nicht die einfache Auffassung desselben als Purpurincarbonensäure, und es sind daher weitere Versuche in der zuletzt angedeuteten Richtung zur Feststellung seiner Constitution erforderlich.

Ich will hier nicht unterlassen auf eine neue, von mir aufgefundene Darstellungsweise der von Schunck und Römer aus käuflichem rohem Purpurin isolirten Xanthopurpurincarbonensäure aufmerksam zu machen. Schunck und Römer gaben bereits an, dass diese Substanz wohl mit dem *s*-Purpurin von Rosenstiehl identisch sei, welche dieser ebenfalls aus Rohpurpurin aber in so kleiner Menge erhielt, dass er nach vielen Mühen nur über im Ganzen 4 Grm. verfügte. Nach meiner Methode lassen sich leicht 10—20 pCt. des in beliebiger Menge zur Verfügung stehenden Rohpurpurins gewinnen. Zu diesem Zweck suspendirt man letzteres in Eisessig, setzt einige Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu und erhitzt zum Kochen. Es tritt, während sich Alles zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löst, schwache Gasentwicklung ein. Die langsam erkaltete Lösung lässt auf Zusatz von Wasser Xanthopurpurincarbonensäure fallen, die man durch wiederholtes Krystallisiren aus Chloroform reinigt. Die Analyse, sowie ein directer Vergleich mit einer Probe von Schunck und Römer's Purpuroxanthincarbonensäure, die ich der Güte des Hrn. Prof. Liebermann verdanke, bestätigten in sämmtlichen von dieser Verbindung angegebenen Eigenschaften die Identität beider Substanzen. Die Purpuroxanthincarbonensäure scheint demnach im Rohpurpurin nicht sowohl

oder allein vorhanden zu sein, als sich bei oxydirenden Reactionen zu bilden. Auch aus Pseudopurpurin erhält man, wenn auch weniger glatt unter denselben Bedingungen Purpuroxanthincarbonsäure.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

### 156. V. Griessmayer: Ueber die Peptone der Würzen.

(Eingegangen am 23. März.)

Bei der Unklarheit, welche über die Individualität der Peptone und Parapeptone noch immer herrscht, musste es als ein erfreulicher Fortschritt begrüsst werden, dass v. Gorup-Besanez die Biuretreaction als charakteristisch für die Peptone im Gegensatze zu den Parapeptonen und Eiweissstoffen bezeichnete. Es knüpfte sich daran sofort die Hoffnung, durch dieses Mittel auch über die Peptone aus dem Pflanzenreiche, über die Proteine der Würzen und des Bieres näheren Aufschluss zu erhalten. Eine in dieser Richtung angestellte Untersuchung versprach um so eher zu Resultaten zu führen, als v. Gorup-Besanez noch ausserdem dargethan hatte, dass sich im Darrmalze ein peptonisirendes Ferment vorfinde.

Es war klar, dass nach diesen Daten in normal dargestellter Würze Peptone sich vorfinden und mittelst Natronlauge und Kupfersulfat nachgewiesen werden müssten.

Im Verlaufe dieser Abhandlung wird sich zeigen, in wie weit diese Voraussetzungen in Erfüllung gingen.

#### I.

Würze aus älterem Darrmalze einer hiesigen Malzfabrik wurde in der Art bereitet, dass man 100 gr. Malz in fein geschnittenem Zustande mit 500 Cc. Wasser im Wasserbade bei steigender Erwärmung 2—3 Stunden digerirte und die Operation bei einer Maximaltemperatur von 56—58° R. beendigte. Dann wurde die Maische filtrirt und das Filtrat in einer Porcellanschale über freiem Feuer gesotten circa  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Nach erfolgter Ausscheidung der Proteine — oder um technisch zu sprechen: nachdem sich die Würze gebrochen hatte — wurde filtrirt. Die so gewonnene Würze verhielt sich in folgender Weise.

1) 3 Cc. derselben wurden mit 1 Cc. Natronlauge und einigen Tropfen einer bis zur Farblosigkeit verdünnten Kupfersulfatlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich hiermit graugrün, bei weiterem Zusatze von Kupfersulfat mehr blaugrün. Da zu vermuthen war, dass die gesuchte Peptonreaction durch anderweitige Würzebestandtheile verdeckt werde, so suchte man etwa vorhandenes Pepton rein zu gewinnen. Es wurde daher