

allmählig verschwinden und jenen der Peptone Platz machen, scheint hervorzugehen, dass die Peptonbildung ein zweites, und nicht das erste Stadium der Einwirkung des Fermentes bezeichnet, doch wären zur endgültigen Erledigung dieser Frage eingehende Untersuchungen nöthig.

Mit den vorstehenden Beobachtungen mussten wegen der beschränkten Menge des Materials für jetzt unsere Untersuchungen ihren Abschluss finden. Von besonderem Interesse wäre die Ermittlung der Natur der freien Säure des sauren Secretes und die Isolirung des darin enthaltenen peptonbildenden Fermentes. Vielleicht dass es gelingt, uns die zu derartigen Versuchen nöthigen Mengen von Secret zu verschaffen. Unsere Beobachtungen bestätigen aber nicht nur die Hooker'schen Angaben über die verdauende Kraft des Nepenthessecretes in allen Punkten, sondern sie lehren gleichzeitig, dass es sich hier so wie bei anderen von uns im Pflanzenreiche nachgewiesenen Fermenten um wahre Peptonwirkungen handelt, und zwar um so energische und gleichzeitig denjenigen des thierischen Pepsins so analoge, dass wir den sauren Saft der Nepentheseschläuche geradezu als eine pflanzliche Pepsinlösung zu bezeichnen, keinen Anstand nehmen. So wie Pepsin allein ohne Gegenwart freier Säure keine verdauende Wirkungen ausübt, so auch das neutrale Secret von Nepenthes. So wie Pepsinlösungen keine diastatischen Wirkungen ausüben, so auch das saure Nepenthessecret, und so wie endlich Magensaft und saure Pepsinlösungen auf Leim nicht einfach lösend wirken, sondern denselben in Leimpeptone, d. h. eine Substanz verwandeln, welche die Gelatinirungsfähigkeit des Leims nicht besitzt (de Bary, Metzler, Fede, Schweder), so wirkt auch das Nepenthessecret, wenn sauer, auf Leim nicht einfach lösend, sondern gleichzeitig umsetzend.

---

### 185. E. Schunk und H. Roemer: Ueber Anthrapurpurin und Flavopurpurin.

(Eingegangen am 8. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In unserer vorigen Mittheilung beschrieben wir einige Substitutionsprodukte der Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure, um die Verschiedenheit der beiden Körper auch in ihren Derivaten zu zeigen. Wir theilen heut einige Versuche mit, die in der Richtung unternommen worden sind, die Rolle, welche diese Substanzen bei der Fabrikation des Alizarins spielen, festzustellen. Es fragte sich einerseits, wie sie sich bilden, andererseits, ob sie durch fortgesetzte Einwirkung von Alkali in Alizarin übergehen, oder, was das wahrscheinlichste war, ob sie Oxydationsprodukte, also Purpurine liefern.

Wir haben nun gefunden, dass jede der beiden Säuren ein Purpurin liefert und zwar die Isoanthraflavinsäure das Anthrapurpurin wie es Perkin beschreibt, und die Anthraflavinsäure ein neues Purpurin, welches wir vorläufig Flavopurpurin nennen wollen.

Die Angabe des Einen<sup>1)</sup> von uns, nach welcher die Anthraflavinsäure durch Schmelzen mit Aetzkali in Alizarin übergeht, ist hiernach zu berichtigen.

#### Einwirkung von Kalihydrat auf Isoanthraflavinsäure.

Erhitzt man die wässrige Lösung des Kalisalzes dieser Säure mit Aetzkali, so geht die anfangs rothe Farbe nach und nach in eine violette über, besonders schnell, wenn die Temperatur nahe der des schmelzenden Kalis ist. Wenn die Intensität des Violetts nicht mehr zunimmt, wird die Operation unterbrochen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt. Es fällt ein gelber, gelatinöser Niederschlag, der zur Entfernung etwa unangegriffener Isoanthraflavinsäure mit kaltem Barytwasser behandelt wird. Der zurückbleibende Lack, mit Salzsäure zersetzt, giebt reines Anthrapurpurin, welches, aus Alkohol krystallisirt, leicht in langen, orangefarbenen Nadeln erhalten werden kann.

Dass wir es mit einem Trioxyanthrachinon zu thun hatten, zeigte überdies noch folgende Analyse:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_5(OH)_3$ .
C	65.31	65.62
H	3.28	3.12.

Die Eigenschaften sind im Wesentlichen dieselben, wie sie Perkin angiebt<sup>2)</sup>. Wir stellen sie etwas ausführlicher weiter unten denen des neuen Purpurins gegenüber.

Der Schmelzprocess geht sehr glatt von statten. Man erhält fast die theoretische Ausbeute an Anthrapurpurin.

#### Einwirkung von Kalihydrat auf Anthraflavinsäure.

Diese Säure scheint schwieriger von Kali angegriffen zu werden als die Isosäure. Auch tritt theilweise Verkohlung ein. Dies ist jedoch zu vermeiden, wenn man anstatt zu schmelzen starke Kalilauge unter Druck anwendet, also nicht eine so hohe Temperatur braucht.

Die der Reaction entgangene Anthraflavinsäure wird durch Kochen mit Barytwasser entfernt. Das gebildete Flavopurpurin ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in goldgelben Nadeln.

Die Analyse zeigte die Zusammensetzung  $C_{14}H_8O_5$ .

<sup>1)</sup> E. Schunk, Proc. Lit. and Phil. Soc. Manchester 1871, 133.

<sup>2)</sup> Perkin, Journ. Chem. Soc. Ser. 2, Vol. XI, 425.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_8O_5$ .
C	65.35	65.62
H	3.33	3.12.

## Eigenschaften

*des Anthrapurpurins.*

Krystalle:

Orangefarbene Nadeln. Wasserfrei.  
Leicht löslich in kochenden Alkohol<sup>1)</sup>.

In kochendem Wasser wenig löslich.  
Die Lösung wird bei anhaltendem Kochen roth.

In Aether schwer löslich.

Löslich in kochendem Eisessig,  
beim Erkalten in sternförmig  
gruppirt. Nadeln krystallisirend.

In concentrirter Schwefelsäure mit  
rothvioletter Farbe löslich.

In Kalilauge mit violetter Farbe  
löslich. Der Ton ist aber röther  
wie der einer alkoholischen Ali-  
zarinlösung.

Schwer löslich in heissem Baryt-  
wasser mit violetter Farbe.

Die Lösung zeigt Absorptions-  
bänder.

Löslich in Ammoniak mit violetter  
Farbe. Die Lösung zeigt kleine  
Bänder.

Löslich in Natriumcarbonat mit  
violetter Farbe.

Alkoholisches Bleiacetat giebt einen  
purpurfarbenen Niederschlag, der  
sich beim Kochen mit überschüs-  
sigem Bleiacetat mit violetter  
Farbe auflöst.

*des Flavopurpurins.*

Goldgelbe Nadeln. Wasserfrei.

Leicht löslich auch in kaltem Al-  
kohol.

Wenig löslich.

Die Lösung bleibt beim Kochen  
gelb.

Ebenso.

Ebenso.

In concentrirter Schwefelsäure mit  
rothbrauner Farbe löslich.

In Kalilauge mit Purpurfarbe lös-  
lich, röther wie Anthrapurpurin,  
jedoch nicht so roth wie Pur-  
purin. Beim Verdünnen oder  
Zusatz von nur wenig verdün-  
ntem Alkali erscheint die Lösung  
rein roth. Die Farbe vergeht  
nach längerem Stehen.

In heissem Barytwasser nur wenig  
löslich mit rothvioletter Farbe.

Die Lösung zeigt in dicker Schicht  
Bänder.

Löslich in Ammoniak mit gelb-  
rother Farbe. Die Lösung zeigt  
keine Bänder.

Löslich in Natriumcarbonat mit  
gelbrother Farbe.

Alkoholisches Bleiacetat giebt einen  
rothbraunen Niederschlag, nur  
in überschüssigem Bleiacetat sehr  
wenig mit rother Farbe löslich.

<sup>1)</sup> Perkin beschreibt das Anthrapurpurin als schwer löslich, und wir fanden dies an einer Probe, die von ihm herrührt, bestätigt. Wahrscheinlich ist dies Verhalten einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben. Für diese sprechen seine Analysen und die geringe Krystallisationsfähigkeit seines Produktes, welches fast amorph aussieht.

## Eigenschaften

<i>des Anthrapurpurins.</i>	<i>des Flavopurpurins.</i>
Alkoholisches Kupferacetat giebt eine schön violette Lösung.	Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Lösung.
In Alaun wenig löslich.	Ebenso.
Schmelzpunkt über 330°.	Ebenso.
Sublimirt in orangefarbenen Nadeln.	Sublimirt in langen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln.
Färbt Beizen an.	Ebenso.
Die alkalische Lösung giebt zwei Absorptionsbänder, die dieselbe Lage haben wie die des Alizarins.	Die alkalische Lösung giebt ebenfalls zwei Bänder, aber etwas entfernter vom Roth, ferner einen breiten Streifen im Blau.

Um uns zu überzeugen ob die eben erwähnten Reactionen nicht durch kleine Mengen einer Verunreinigung alterirt worden sind, haben wir die beiden Purpurne in die Acetylverbindungen verwandelt, dieselben nun krystallisirt bis sie einen constanten Schmelzpunkt hatten, und aus diesem durch alkoholisches Kali die Purpurne wieder gewonnen. Die Reactionen waren dieselben geblieben.

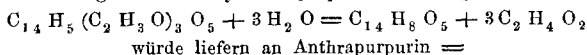
Die Identität des aus der Isoanthraflavinsäure erhaltenen Purpurins mit dem von Perkin beschriebenen Anthrapurpurin haben wir ferner durch die Vergleichung der Acetylverbindungen festgestellt. Sie haben beide dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt.

Eine Atomgewichtsbestimmung ergab folgende Zahl.

Gefunden.

66.80 pCt. Anthrapurpurin.

Die Zersetzung von Triacetylthrapurpurin nach folgender Gleichung:



67.01 pCt.

Die Vermuthung von Perkin, dass sich Anthrapurpurin aus Isoanthraflavinsäure bildet, ist also hierdurch bewiesen.

Das Flavopurpurin ist das vierte bekannte Purpurin. Es ist sehr leicht durch sein Spectrum von den anderen zu unterscheiden. Bei der immerhin grossen Aehnlichkeit dieser Körper und in Anbetracht der noch zu erwartenden hielten wir es für angemessen, die Eigenschaften ausführlich mitzutheilen.

Was nun die Entstehung der Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure anlangt, so verdanken wir die Aufklärung darüber einer Privatmittheilung des Hrn. Caro (Mannheim). Nach dieser entstehen diese beiden Bioxyanthrachinone aus zwei verschiedenen Anthrachinon-bisulfosäuren durch gemässigte Einwirkung von Alkali; bei stärker bilden sich Anthrapurpurin resp. Flavopurpurin. Hr. Caro hat uns

eine kleine Probe dieser beiden Sulfosäuren übergeben, und wir hatten so Gelegenheit uns zu überzeugen, dass die Reaction, genau wie er uns mittheilte, in folgenden Phasen verläuft:

$\alpha$ -Anthrachinonbisulfosäure,  
 Anthraflavinsäure,  
 Flavopurpurin

und andererseits:

$\beta$ -Anthrachinonbisulfosäure,  
 Isoanthraflavinsäure,  
 Anthrapurpurin.

Auf die unglückliche Nomenclatur kommen wir später zurück.

Hr. Caro hat uns in liebenswürdiger Weise eine grössere Menge dieser beiden interessanten Sulfosäuren in Aussicht gestellt. Sie sind bei Weitem das bequemste Material für die Darstellung der beiden eben beschriebenen Purpurne und ihrer entsprechenden Bioxyanthrachinone, wir hoffen daher bald unsere Mittheilungen hierüber vervollständigen zu können.

Ferner werden wir noch die Nitroverbindungen der Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure beschreiben und sie mit dem Anthraflavon vergleichen.

Manchester, 3. Mai 1876.

## 186. John Stenhouse und Charles E. Groves: Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtalin.

(Verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Faraday<sup>1)</sup> hat vor vielen Jahren beobachtet, dass beim Erhitzen von Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure ein Gemisch zweier Sulfosäuren sich bildet. Diese Säuren gaben Barytsalze, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass das eine von ihnen beim Erhitzen mit Flamme brannte, während das andere nur verkohlte. — Merz und Weith, welche diese Säuren genau untersuchten<sup>2)</sup>, fanden, dass wenn Schwefelsäure (400 Grm.) mit überschüssigem Naphtalin (500 Gr.) acht Stunden lang auf 160° erhitzt wurde, das Produkt, ausser „unverändertem Naphtalin“ fast ganz aus  $\beta$ -Naphtalin-sulfosäure besteht, mit Spuren der  $\alpha$ -Sulfosäure und der Disulfosäure. Bei Untersuchung des von diesen Chemikern für „unverändertes Naphtalin“ gehaltenen Theils fanden wir indess, dass es eine verhältnissmässig grosse Menge von in Wasser unlöslichen Schwefelverbindungen

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1826, 140.

<sup>2)</sup> Diese Ber. III, 195, und Zeitschr. Chem. VI, 169.