

476. C. Liebermann und O. Bergami: Zur Kenntniss der Ruberythrinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. C. Liebermann.)

Durch Vermittlung des Hrn. Prof. Engler erhielten wir Anfang dieses Frühjahrs von Hrn. Consul Thyss in Baku eine reichliche Menge schöner, unbearbeiteter, kaukasischer Krappwurzeln 1886er Ernte, und wurden dadurch in den Stand gesetzt, unsre lange gehegte Absicht zu verwirklichen, die Glykoside der frischen Krappwurzel, welche seit Rochleder's, Schunck's und E. Kopp's älteren Forschungen keine Neubearbeitung gefunden haben, von Neuem zu untersuchen. Wir können nicht unterlassen, auch an dieser Stelle den genannten Herren für ihr freundliches Interesse, namentlich aber Hrn. Thyss für seine Freigebigkeit unsern wärmsten Dank zu sagen.

Nachdem die Vorversuche beträchtliche Mengen in kaltem Wasser löslicher Glykoside in der vorliegenden Wurzel festgestellt hatten, kam es uns zunächst auf Gewinnung der Ruberythrinsäure an. Von dem Verfahren von Rochleder, die Wurzel mit Wasser zu extrahiren, mussten wir indessen, obwohl dieses Mittel für die Bewältigung so grosser Mengen Materials scheinbar am meisten angezeigt ist, zu wenig brauchbarer Resultate wegen absehen. Wir nahmen in der Folge die Extraction der gepulverten Wurzel mit kochendem absoluten Alkohol vor, welcher zwar die nichtglykosidischen Farbstoffe gleichzeitig mit auszieht, aber den Vortheil hat, die Glykoside unzersetzt zu erhalten. Die Trennung der Glykoside von den Farbstoffen lässt sich auch mit Alkohol unschwer erreichen, weil, da derselbe die ersteren viel schwerer als die letzteren löst, beim Erkalten und Concentriren der alkoholischen Lösungen die Glykoside zuerst ausfallen, während die Farbstoffe in Lösung bleiben.

Die Details der Extraction sowie die Weiterverarbeitung auf Ruberythrinsäure, bei der wir im Wesentlichen den Vorschriften Rochleder's folgten, sind in der folgenden Mittheilung genauer beschrieben. Im Ganzen wurden 20 Kilo Krapp auf Ruberythrinsäure verarbeitet, wobei 1 Kilo Krapp bei einmaliger Extraction je 9 L Alkohol erforderte (im Ganzen wurden 180 L alkoholischer Lösung erhalten). Die hieraus so gewinnbare Menge an reiner Ruberythrinsäure stellte sich auf etwa $\frac{1}{10}$ pCt. vom Gewicht der Wurzel. Diese Ausbeute erscheint zwar an sich sehr gering, aber doch äusserst beträchtlich gegenüber derjenigen, welche Rochleder aus einem wahrscheinlich westeuropäischen Krapp erhielt, der ihm aus 25 Pfund Wurzeln nur 1 g Ruberythrinsäure ergab. Sehr wahrscheinlich trug auch unsere Art der Extraction zu der wesentlich besseren Ausbeute bei.

Andre Glykoside als die Ruberythrinsäure, welche in nicht unbeträchtlicher Menge in dem Krapp vorhanden waren, gelang es uns nicht in einem für die Untersuchung brauchbaren Zustande darzustellen, da sie stets entweder verharzten oder sich zersetzten.

Die Ruberythrinsäure wurde mit allen von Rochleder angegebenen Eigenschaften erhalten. Sie bildet schön citronengelbe seidenglänzende Nadeln, welche bei 258° bis 260° schmelzen. In heissem Wasser ist sie leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt gut daraus. Viel schwerer löslich ist sie in absolutem Alkohol; in Aether und Benzol ist sie fast unlöslich. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien wird sie in Alizarin und Zucker gespalten; dagegen verträgt sie, im reinen Zustande, vielstündiges Kochen mit Wasser oder mit absolutem Alkohol ohne sich zu zersetzen. Mit Hefe vergäht die Ruberythrinsäure nicht. Die Beizen färbt sie nicht im geringsten an.

Beim Versetzen ihrer heissen alkoholischen Lösung mit etwas alkoholischem Kali erhält man das Kalisalz als tiefrothen Niederschlag; das Baryum-, Strontium- und Calciumsalz werden durch Fällen der heissen wässrigen Lösung der Säure mit Baryt-, Strontian- oder Kalkwasser als schön rothe Niederschläge erhalten.

Vor allem suchten wir festzustellen, ob Ruberythrinsäure mit der Rubiansäure von Schunck identisch ist, wie dies sowohl Schunck wie Rochleder ohne die Frage definitiv zur Entscheidung zu bringen, gelegentlich als möglich zugegeben haben. Für den Vergleich kam uns ein in unserm Besitz befindliches schönes Präparat von Rubiansäure aus der Sammlung des verstorbenen Dr. H. Römer zu Statten, welches Letzterer selbst in Schunck's Laboratorium dargestellt hatte. Ein sehr sorgfältiger Vergleich zeigte die vollständige Identität beider Verbindungen.

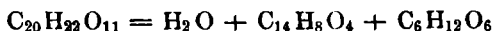
Dasselbe Resultat ergaben auch die Analysen:

	Gefunden		Berechnet
	Rubiansäure	Ruberythrinsäure	für $C_{26}H_{28}O_{14}$
C	55.23	54.96	55.32 pCt.
H	5.20	5.07	4.97 »

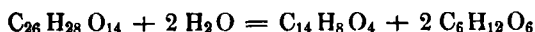
Die gefundenen Zahlen stimmen mit den früher von Schunck (55.5—56.6 pCt. Kohlenstoff und 5.4—5.6 pCt. Wasserstoff) und von Rochleder (54.5 pCt. Kohlenstoff und 5.2 pCt. Wasserstoff) ermittelten leidlich, sehr gut aber mit den unter »berechnet« aufgeführten überein, welche die von Graebe und dem Einen von uns aufgestellte Ruberythrinsäureformel $C_{26}H_{28}O_{14}$ verlangt. Diese Formel, welche s. Z. von Graebe und Liebermann nur aus vorhandenen älteren Analysen berechnet war, schien es um so wünschenswerther durch neue Versuche zu kontrolliren, als dieselbe bisher nicht zur allgemeinen Annahme gelangt zu sein scheint, da beispielsweise die neueste Auf-

lage (1887) von Fittig's »Grundriss der organischen Chemie« der Ruberythrinsäure noch die allerdings mit einem (?) versehene Formel $C_{20}H_{22}O_{11}$ beilegt, welche Rochleder, nach dem Bekanntwerden der wahren Alizarinformel, der Ruberythrinsäure unter Beseitigung seiner früheren Formeln zuwies¹⁾.

Rochleder's neue Formel der Ruberythrinsäure ist indessen höchst unwahrscheinlich schon der Zersetzungsgleichung wegen, welche Rochleder für dieselbe aufzustellen gezwungen ist, da nach ihr:



der Zerfall des Glykosids in Alizarin und Zucker durch Wasserentziehung stattfinden soll, während derartige Zersetzungen sonst immer unter Wasseraufnahme erfolgen, wie das auch nach der Graebe-Liebermann'schen Zersetzungsgleichung:



der Fall ist.

Die Ruberythrinsäureformel lässt sich nun leicht einerseits aus den von Schunck analysirten rubiansauren Salzen, andererseits aus der Feststellung der quantitativen Verhältnisse der Spaltungsproducte ermitteln.

Die von Schunck ausgeführten Analysen des Kalisalzes:

Gefunden im Mittel		Berechnet für	
		$C_{26}H_{27}KO_{14}$	$C_{20}H_{21}KO_{11}$
C	52.02	51.82	50.42 pCt.
H	4.84	4.48	4.41 »
K	5.82	6.48	8.19 »

und des Baryumsalzes:

Gefunden im Mittel		Berechnet	
		für $(C_{26}H_{27}O_{14})_2Ba$	für $(C_{20}H_{21}O_{11})_2Ba$
C	48.93	49.41	47.48 pCt.
H	4.75	4.27	4.15 »
Ba	10.47	10.85	13.55 »

stimmen recht gut mit den von der Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ ²⁾ und weitaus schlechter mit den aus Rochleder's Formel berechneten Werthen überein. Auch ein Barymsalz, das wir absichtlich mit einem grossen Ueberschuss von Barytwasser darstellten, um dem Einwand zu begegnen, dass in dem von Schunck analysirten vielleicht ein saures Barymsalz der

¹⁾ Letztere Formel hat Rochleder wohl ohne Kenntniss der Ruberythrinsäureformel von Graebe und mir aufgestellt, da wir diese erst in einer Arbeit in den Annalen (Supplbd. VII, 296) mittheilten, deren Veröffentlichung sich mit Rochleder's Einsendung an die »Berichte« (III, 295) gekreuzt zu haben scheint. Liebermann.

²⁾ Schunck's Rubiansäureformel $C_{59}H_{29}O_{27}$ (alt. Atg.) kommt überhaupt der Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ bereits recht nahe.

Rochleder'schen Formel vorliegt, ergab keinen wesentlich höheren Barytgehalt. (Gef. 11.4 pCt. Baryum.)

Noch viel deutlicher beweisen die Spaltungsverhältnisse die Richtigkeit der Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$. Die für diese Formel oben entwickelte Zersetzungsgleichung verlangt 42.5 pCt. Alizarin, während die Gleichung von Rochleder 54.8 pCt. daran verlangt. Schunck hat früher bei Zersetzung der Rubiansäure mit Säuren 42.5 pCt., bei Zersetzung mit Alkalien 45.2 pCt. Alizarin gefunden. Wir haben die Bestimmung der Alizarinmenge in der Ruberythrinsäure so ausgeführt, dass wir die Letztere in reiner englischer Schwefelsäure in der Kälte durch Verreiben in der Achattreibschale lösten, dann, mit dem vierfachen Wasser verdünnt, eine Stunde, und nach weiterer Verdünnung noch 2 Stunden im siedenden Wasserbade kochten. Das auf gewogenem Filter abfiltrirte und getrocknete Alizarin betrug 43.0 pCt. Bei einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erschien es in prachtvollen rothen Nadeln, und war vollständig rein.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_4$
C	69.78	70.00 pCt.
H	3.68	3.33 »

Wir haben die Identität der Rubian- und Ruberythrinsäure sowie die Formel derselben noch beträchtlich weitergehend, nämlich durch eine leicht erhältliche sehr hübsche Acetylverbindung derselben und deren quantitative Spaltung zu controlliren vermocht.

Octacetyl-ruberythrinsäure $C_{26}H_{20}(OC_2H_3O)_8O_6$ durch Acetyliren von Ruberythrinsäure mittelst Essigsäureanhydrid und essigsauren Natrons in gewohnter Weise dargestellt. Die Acetylverbindung bildet sich ganz ohne Zersetzung des Glykosids, da im wässrigen Filtrat keine Spur Zucker nachweisbar ist. Aus Alkohol unter Zusatz von wenig Eisessig umkrystallisirt, bildet die Acetylverbindung hübsche hellgelbe Nadeln, welche leicht in kaltem Eisessig, schwer selbst in heissem Alkohol löslich, unlöslich in Wasser sind, und bei 230° schmelzen.

Die Verbindungen aus Rubiansäure und aus Ruberythrinsäure verhielten sich vollständig gleich.

	Gefunden		Berechnet
	aus Rubiansäure	aus Ruberythrinsäure	für $C_{26}H_{20}(OC_2H_3O)_8O_6$
C	55.51	56.37	55.75 pCt.
H	4.99	4.61	4.86 »

Bei der Spaltung wurden Alizarin, Zucker und Essigsäure in folgender Weise quantitativ neben einander bestimmt. Die Zerlegung und Abscheidung des Alizarins geschah wie oben für die Ruberythrinsäure mit kalter englischer Schwefelsäure. Das Alizarin wurde abfiltrirt, Filtrat und Waschwasser zu einem genau bekannten Volum

aufgefüllt, und in einem aliquoten Theil desselben nach dem Alkalisch-machen, mittelst Fehling'scher Lösung der Zucker bestimmt (durch Wägung als Kupferoxyd oder als Kupfer). In einem andern aliquoten Theil des Filtrats wurde durch Titiren die Gesamtmenge der freien Säuren, und endlich in einem dritten kleineren aliquoten Theil die Menge der Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt, nach deren Abzug von der gefundenen Gesamtsäure sich die vorhandene Essigsäure ergab. Folgende Resultate wurden erhalten:

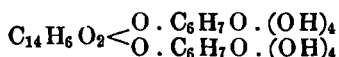
	Gefunden			Ber. für $C_{26}H_{20}(OC_2H_3O)_8O_6$
Alizarin	26.5	26.9	27.0	26.7 pCt.
Traubenzucker	39.2	40.0	—	40.0 »
Essigsäure	53.1	—	—	53.3 »

Die berechneten Zahlen sind diejenigen, welche sich aus der Zersetzungsgleichung:

$C_{26}H_{20}(OC_2H_3O)_8O_6 + 10H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6 + 8C_2H_4O_2$
ergeben; wie man sieht, ist eine bessere Uebereinstimmung von Theorie und Versuch kaum möglich, und diese directe Bestimmungsmethode vollständig scharf. Aus diesen Analysen ergibt sich auch von Neuem das Verhältniss von Alizarin zu Traubenzucker in der nicht acetylierten Ruberythrinsäure, welches die Ruberythrinsäureformel $C_{26}H_{28}O_{14}$ wie 2:3 verlangt und das oben im Mittel wie 26.8:39.6 gefunden ist¹⁾.

Die Formel der Ruberythrinsäure, sowie ihre Identität mit Rubiansäure kann hiermit wohl als endgültig bewiesen betrachtet werden.

Die Constitution der Ruberythrinsäure wird wohl meist in der Weise gedeutet, dass die beiden Phenolhydroxyle des Alizarins durch je einen Traubenzuckerrest ersetzt sind, wie es die Formel



¹⁾ Beiläufig sei erwähnt, dass auch andere Glykoside sich in ähnlicher Weise unzersetzt acetyliren lassen. So haben wir das Acetylquercitrin und das Acetyl-xanthorhamin als fast weisse, in Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Wasser unlösliche Pulver erhalten.

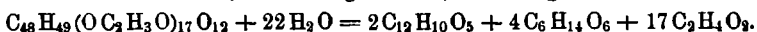
Das Acetyl-xanthorhamin ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{48}H_{49}(C_2H_3O)_{17}O_{29}$
C	53.71	54.06 pCt.
H	5.50	6.49 »

und bei der Spaltung:

	Gefunden	Berechnet
Rhamnetin	25.7	25.7 pCt.
Isodulcit	37.8	37.8 »

Diese Zahlen entsprechen der, der Spaltungsgleichung des Xanthorhamins (Ann. Chem. Pharm. 196, 335) nachgebildeten, Gleichung:

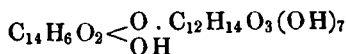


Das Acetylquercitrin wurde aus Mangel an Material vorläufig nicht eingehender untersucht.

andeutet. Dieser Formel entspricht auch die Zahl von 8 acetylbaren Wasserstoffatomen in der Ruberythrinsäure sehr gut.

Dennoch ist noch eine zweite Formel denkbar, welche allem vorstehend Festgestellten gleich gut entspricht, ausserdem aber gewisse Vorzüge besitzt. Bei der vorstehenden Formel der Ruberythrinsäure ist es namentlich nicht ganz leicht zu erklären, warum dieselbe eine Säure und zwar eine verhältnissmässig starke, einbasische Säure ist, welche nicht allein mit den Carbonaten der Alkalien, mit Ammoniak und den alkalischen Erden sofort Salze bildet, sondern in der Wärme, wie der Farbumschlag zeigt, sogar Lösungen der essigsauren Alkalien zersetzt. Wollte man diese Eigenschaft auf die acht Zuckerhydroxyle zurückführen, so wäre es immerhin auffallend, dass nur einer dieser Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzbar ist. Endlich gleichen die Salze der Ruberythrinsäure äusserlich auch durchaus den so charakteristischen Salzen der zuckerfreien Farbstoffe der Gruppe, bei denen die Salzbildung auf den Phenolhydroxylen beruht.

Alle diese Eigenschaften erklären sich aber sofort, sowie man der Ruberythrinsäure die Constitution:



zuschreibt, nach welcher nur das eine Hydroxyl durch einen Zuckerrest ersetzt ist.

Diese Anschauung involvirt aber wegen der feststehenden Formel der Ruberythrinsäure, dass der Zuckerrest in der Ruberythrinsäure nicht eine Glykose, sondern eine Diose (C_{12})¹⁾ sein müsste.

Allerdings sind Diosen als Bestandtheile der Glykoside bisher nicht bekannt, aber keineswegs, selbst nicht in den Glykosiden ausgeschlossen, welche bei der Zerlegung Glykosen liefern; denn da die Glykosidzersetzung eine Inversion ist, so müssen hierbei auch aus vorhandenen Diosen Glykosen hervorgehen.

Der Umstand, dass Rohrzucker (s. d. folg. Abhandlg.) in grösserer Menge im Krapp enthalten ist, verleiht der vorliegenden Frage noch eine weitere Bedeutung.

Die Thatsache, dass Ruberythrinsäure die Beizen nicht anfärbt, welche man zu Gunsten des Ersatzes beider Alizarinhydroxyle durch Zuckerreste anführen könnte, verliert diese Bedeutung, seitdem der Eine von uns nachgewiesen hat, dass die Besetzung eines Hydroxylwasserstoffs des Alizarins genügt, um dessen Färbevermögen aufzuheben.

¹⁾ Diose zur Bezeichnung der Zuckergruppe C_{12} ist wohl zweckmässiger als Scheibler's Ausdruck Biose, welch' letzterer zu der irrthümlichen Auffassung, dass er sich von βios ableite, Anlass geben könnte.

Die Frage, ob die letztere Constitution der Ruberythrinsäure die richtige sei, beabsichtigten wir auf dem Wege zu entscheiden, dass wir erst den Ruberythrinsäureäther darstellten, der sich zum Beweise dieser Constitution dann in Zucker und den sauren Aether des Alizarins sollte spalten lassen. Leider gelang es uns bei dem knappen Material bisher nicht, den Ruberythrinsäureäther darzustellen.

Ob etwa Rohrzucker als Diose in der Ruberythrinsäure enthalten ist, musste sich indessen dadurch feststellen lassen, dass man den aus der Spaltung der Ruberythrinsäure erhaltenen Zucker auf seine Drehungsrichtung untersuchte, welche für Traubenzucker nach rechts, für Rohrzucker wegen des entstehenden Invertzuckers nach links liegen musste.

Obwohl Schunck seinerzeit den entstehenden Zucker analysirt und für $C_6H_{12}O_6$ stimmende Zahlen erhalten hat, hat er ihn doch nicht deutlich als Traubenzucker erkannt¹⁾ und namentlich keine Versuche gemacht, das Drehungsvermögen dieser Substanz zu ermitteln. Wir haben diese Lücke ausgefüllt und gefunden, dass der aus der Ruberythrinsäure abgespaltene Zucker nach rechts dreht und zwar mit dem specifischen Drehungsvermögen des Traubenzuckers²⁾. Wenn demnach, wie wir annehmen, die Ruberythrinsäure eine Diose enthält, so kann dieselbe nicht Rohrzucker, sondern muss eine sich in Traubenzucker spaltende Diose sein.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

476. O. Bergami: Untersuchung einer kaukasischen Krappwurzel.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Liebermann.)

Der zu vorstehender Untersuchung verwendete kaukasische Krapp von Derbent war in zwei verschiedenen Sorten geliefert worden:

- 1) als an der Sonne getrockneter,
- 2) als »Marena, d. h. durch Gährung in der Erde, in erhitzen Gruben getrockneter Krapp«.

Beide Proben unterschieden sich schon äusserlich durch die Farbe, namentlich ihres Pulvers, indem 2) bedeutend dunkler war.

¹⁾ Liebig's Annalen, Bd. 81, S. 353.

²⁾ Der Versuch war nicht ganz quantitativ gehalten, es wurde aber festgestellt, dass die Polarisation der durch Fehling'sche Lösung gemessenen Menge Traubenzucker entsprach.