

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 erhitzten 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.

Einige Vorversuche stellten alsbald fest, dass in der letzteren Sorte die Glykoside, um deren Gewinnung es sich im vorliegenden Falle handelte, stark zurückgegangen waren, daher wurde weiterhin nur die Sorte 1) verarbeitet. Um das Pulvern der Wurzel zu ermöglichen, musste dieselbe zuvor einige Tage im Luftbade bei 80—90° getrocknet werden. Zur Gewinnung der Glykoside erwies sich der von Rochleder¹⁾ und Schunck²⁾ benutzte Weg des Extrahirens der gepulverten Wurzel mit Wasser hauptsächlich deshalb als wenig zweckmässig, weil das Krapppulver grosse Mengen Wasser schwammartig aufsaugt, die bei der späteren Reinigung fallenden Bleisalze sich sehr voluminös ausscheiden, der Glykosidgehalt bei dieser Extraction beträchtlich abnimmt und reine Glykoside nur schwer erhalten werden. Dagegen lieferte die Extraction mit Alkohol gute Resultate; derselbe musste absolut sein, da sonst die Glykoside leiden. Allerdings bedarf man grosser Mengen, ca. 9 L, dieses Lösungsmittels für je 1 kg Krapp. Die Extraction ist zwar auch dann nicht vollständig, die zurückbleibende Menge an Glykosiden für eine zweite Extraction aber nicht lohnend genug.

Am besten bewährte sich folgendes Verfahren:

Je 1 kg gepulverter Krapp wurde mit 8—9 L absoluten Alkohols 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht und kochend filtrirt. Beim Erkalten fiel aus dem Filtrat ein braunes krystallinisches Pulver aus, welches abfiltrirt und auf Porzellan getrocknet wurde. In der Regel wurde indess das Erkalten nicht abgewartet, sondern das heisse Filtrat direct auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ seines Volumens abdestillirt. Beim schnellen Abkühlen des so eingeeengten Extractes schied sich nun eine grosse Menge eines gelbbraunen krystallinischen Körpers aus, der mit dem event. anfänglich gesammelten ersten braunen Anschuss vereinigt das rohe Glykosidgemenge darstellte, welches später weiter verarbeitet wurde.

Bei weiterem Wegdestilliren des Alkohols aus dem Filtrat schieden sich nun schon in der Hitze an den Wandungen des Gefäßes kleine harte gelbliche Krystalle aus, welche fest am Glase hafteten oder in Folge ihres grossen specifischen Gewichtes zu Boden sanken, und die grossentheils aus Rohrzucker bestanden. Von der alkoholischen Flüssigkeit und allenfalls noch gleichzeitig ausgeschiedenem Glykosid konnten sie durch Abgiessen und Abschlämmen getrennt werden.

In den letzten alkoholischen Mutterlaugen befanden sich keine Glykoside mehr, wohl aber reichlich die mitausgezogenen freien Farbstoffe, welche, nun durch Zusatz von Wasser gefällt, in Form braungelber Pasten erhalten werden konnten.

¹⁾ Ann. Chém. Pharm. 80, 321.

²⁾ Ann. Chém. Pharm. 66, 176.

1 k Krapp ergab auf diese Weise:

Roh-Glykosid 50—60 g (5—6 pCt.),
roher Rohrzucker 15—30 g (1.5—3 pCt.),
freier Roh-Farbstoff 30—40 g (3—4 pCt.).

Da das Glykosid, besonders der zweite Anschuss, gewöhnlich nach dem Absaugen auf Porzellan verharzte, so musste es meist sofort auf Ruberythrinsäure weiter verarbeitet werden. Dies geschah in folgender Weise:

Das Rohglykosid wurde in der etwa 5—6fachen Wassermenge gelöst, die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Bleiacetat gefällt und der braune Niederschlag abfiltrirt. Dieser Niederschlag erwies sich später als grossenteils aus den Bleisalzen der freien Farbstoffe bestehend, welche in irgend einer Weise durch die Gegenwart der Glykoside mit in die wässrige Lösung übergehen. Das Filtrat liefert nun auf Zusatz von Bleiessig eine zinnoberrote Fällung, welche wesentlich aus ruberythrinsaurem Blei besteht. Nach dem Auswaschen wird dieselbe unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Auskochen des Schwefelbleis mit Wasser erhält man eine tief gelbrothe Lösung, welche weiter dadurch gereinigt wird, dass man mit Barytwasser und Alkohol versetzt, wobei das Barytsalz der Ruberythrinsäure in dunkelkirschothen Flocken ausfällt. Rochleder¹⁾ erhielt beim Fällen mit Barytwasser zunächst einen weissen Niederschlag in geringer Menge, der aber im vorliegenden Falle niemals beobachtet wurde. Das gut ausgewaschene Barytsalz wird endlich in verdünnter Essigsäure gelöst. Dabei bleibt oft nur sehr wenig, zuweilen jedoch auch eine beträchtliche Menge eines schwarzbraunen weichen Harzes zurück, aus welchem man durch successives Auskochen mit Wasser und Stehenlassen des Filtrates oder unter Wiederholung der sämmtlichen Operationen mit Bleiessig etc. meist noch grössere Mengen Ruberythrinsäure gewinnen kann.

Die von dem Harz abfiltrirte gelbrothe Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und von Neuem mit Bleiessig gefällt. Der entstehende jetzt sehr schön zinnoberrote Bleiniederschlag wird abermals, nachdem er gut ausgewaschen, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Bleisulfid mit Wasser ausgekocht. Beim Einengen und Erkalten der nun rein goldgelben Lösung krystallisiert die Ruberythrinsäure in schönen citronengelben Nadelchen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser analysenrein sind und bei 258° schmelzen. Die Ausbeute an reiner Ruberythrinsäure betrug im Ganzen 0.1 pCt. vom Gewicht des Krapps.

Die bei der Extraction des Krapps, wie oben erwähnt, erhaltenen gelbgefärbten Zuckerkristalle werden zur Reinigung in möglichst wenig

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 80, 324.

Wasser gelöst, filtrirt und durch Zusatz von viel Alkohol zum Auskrystallisiren gebracht.

Meist erhält man sie nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operation rein weiss. Die Krystalle zeigen alle Eigenschaften des Rohrzuckers. Als solcher wurden sie ferner durch folgende quantitative Versuche erwiesen. •

Bei der Analyse ergaben sie:

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
C	42.08	42.10 pCt.
H	6.47	6.43 •

Die Polarisation einer gewogenen Menge derselben entsprach einem Gehalt von 99.26 pCt. Rohrzucker.

Nach der Inversion ergab die Bestimmung mit Fehling'scher Lösung einen Gehalt von 99,37 pCt. Rohrzucker.

Der Gewichtsverlust an Kohlensäure beim Vergären mit Hefe liess einen Gehalt von 100.00 pCt. Rohrzucker constatiren. Der bei der Gährung entstandene Alkohol wurde qualitativ nachgewiesen.

Rohrzucker im Krapp hat zuerst Stein¹⁾ nachgewiesen. Er erhielt 8 pCt. vom Gewicht seines Krapps an rohen Krystallen, während der vorliegende Krapp nur etwa 3 pCt. davon ergab. Er identificirte den Rohrzucker als solchen durch Polarisierung, Krystallmessung, Analyse und durch qualitative Reactionen.

Aus der erhaltenen Alkoholmenge beim Vergären mit Hefe schloss Stein auf einen Gesammtzuckergehalt von 14—15 pCt., während Schunck in einem von ihm untersuchten Krapp etwa 2 pCt. Gesammtzucker erhielt. Ein zu gleichem Zwecke angestellter Versuch ergab in dem kankasischen Krapp einen Gesammtzuckergehalt von 7 pCt.

Um Aufschluss über die Gesamtmenge des im vorliegenden Krapp enthaltenen Farbstoffes zu gewinnen, wurde folgendermaassen verfahren:

200 g lufttrockenen Krapps wurden solange mit immer neuen Alkoholmengen (im Ganzen 4 L) unter Zusatz von etwas Salzsäure kochend extrahirt, bis die Wurzel die rein hellgraue Farbe der Holzfaser angenommen hatte und Beizproben nicht mehr anfärbte. Die alkoholische Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingeengt, der Farbstoff mit Wasser gefällt, abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Hierauf wurde er bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet und so 20 g rohen Farbstoffs, also 10 pCt. vom Gewicht des lufttrocknen Krapps erhalten.

Um den Gehalt dieses rohen Farbstoffs an reinem Farbstoff annähernd zu bestimmen, wurde das Färbevermögen desselben vergleichsweise festgestellt. Zu dem Zwecke wurden je für sich gleiche

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie 107, 445.

Quantitäten von chemisch reinem Alizarin, von getrocknetem Alizarinblaustich und von dem erwähnten Rohfarbstoff in 3 Farbbädern mit viel Wasser gleichmässig zum Sieden erhitzt und in jedes der Bäder so lange gleich grosse Stücke gebeizten Zeuges gebracht, als sich letzteres noch ausfärbte. Durch Abzählen der ausgefärbten Stücke unter Berücksichtigung ihrer Farbetöne liess sich feststellen, dass der erhaltene Rohfarbstoff sich dem Färbevermögen nach zu reinem Alizarin etwa wie 7 : 12 verhielt. Daraus ergiebt sich der Gesamthgehalt des Krapps an reinem Farbstoff annähernd zu 6 pCt.

Da die Nüancen der Färbeproben deutlich zeigten, dass der Krapp neben Alizarin viel Purpurin enthielt, wurde durch vergleichende Färbeversuche mit bekannten Mischungen von reinem Alizarin und reinem Purpurin dieselben Färbenüancen herzustellen versucht. Ungefähr enthielt danach dieser Krapp gleiche Theile Alizarin und Purpurin. Kleine Mengen Xanthopurpurin konnten gleichfalls in dem Krapp durch Auskochen der Farbstoffe mit Barytwasser nachgewiesen werden.

Da nach herkömmlichen Annahmen der Krapp meist etwa bis zu 2 pCt. Farbstoff enthalten soll, so liegt hier jedenfalls ein ausnahmsweise farbreicher Krapp vor, der sich wohl auch gerade deshalb so lange gegenüber dem künstlichen Farbstoff gehalten hat. Allerdings dürfte die frühere Schätzung der Farbstoffmengen im Krapp wohl etwas zu niedrig deshalb ausgefallen sein, weil man den Krapp meist nur nach seinem unmittelbaren Färbevermögen beurtheilte und also die Mengen, welche als nicht färbende Glykoside darin enthalten waren, sowie die nicht ganz unbeträchtlichen, welche beim Ausfärben von der Wurzel zurückgehalten werden, nicht mitschätzte.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

477. A. W. Hofmann: Noch einige weitere Beobachtungen über das *o*-Amidophenylmercaptan und seine Abkömmlinge.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I, No. DCLXXXII.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Das Amidophenylmercaptan ist ein Körper von ausserordentlicher Reactionsfähigkeit, welchen man nicht in die Hand nehmen kann, ohne neue Umbildungen zu beobachten. Seit meiner letzten Mittheilung an die Gesellschaft sind einige weitere Versuche mit dieser Substanz angestellt worden, welche ich vor dem Schlusse des Semesters noch nachtragen will.