

## 193. P. Friedländer:

**Über die Farbstoffe aus *Purpura aperta* und *Purpura lapillus*.**

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 4. April 1922.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> konnte ich nachweisen, daß der rotviolette Farbstoff, der sich beim Belichten der Hypobranchialdrüsen von *Murex brandaris* bildet, mit 6,6'-Dibrom-indigo identisch ist. Denselben Farbstoff liefert auch *Murex trunculus*, doch ist bei dieser Schnecke noch die Anwesenheit einer gewissen Menge eines sich ähnlich verhaltenden, mehr blauvioletten Produkts zu konstatieren, dessen Konstitution aufzuklären bisher nicht gelang. Die Vermutung, daß es sich hier um *N*-Methyl-Derivate des Dibrom-indigos handle, konnte auf synthetischem Wege von L. Ettlinger und P. Friedländer<sup>2)</sup> nicht entschieden werden.

Neben diesen beiden Schnecken diente im Altertum noch eine dritte zur Herstellung des antiken Purpurs, die namentlich an der phönizischen Küste häufige *Purpura haemostoma*. Die mit ihr erhaltene Färbung besitzt nach einer farbigen Abbildung von H. de Lacaze-Duthiers<sup>3)</sup> eine außerordentliche Ähnlichkeit mit 6,6'-Dibrom-indigo. Die Möglichkeit, die Identität durch eine Untersuchung an Ort und Stelle, in dem Chemisch-Landwirtschaftlichen Institut zu Haifa festzustellen, wurde leider durch den Krieg vereitelt.

Außer diesen Mittelmeer-Schnecken existieren aber noch verschiedene andere, die das gleiche auffallende Verhalten zeigen, in einer Drüse eine zunächst farblose oder schwach gelbliche Substanz zu erzeugen, die im Sonnenlicht in einen Farbstoff übergeht.

Wie zuerst der spanische Gouverneur Don Antonio de Ulloa berichtete (Madrid 1748<sup>4)</sup> verstehen es die Indianer an der Küste des Stillen Ozeans (Costarica, Mexiko), Baumwolle zu färben, indem sie die Fäden durch den ausgepreßten Saft einer Meeresschnecke ziehen und der Sonne aussetzen. Bei diesem mühsamen Verfahren, das auch gegenwärtig noch ausgeübt wird, entsteht eine violette Nuance, die wegen ihrer großen Echtheit außerordentlich geschätzt wird. Die aus dem Garn hergestellten Gewänder werden nur an hohen Festtagen getragen.

<sup>1)</sup> B. 42, 165 [1909].      <sup>2)</sup> B. 45, 2074 [1912].

<sup>3)</sup> Arch. de zool. exp. et gén. [3], 4 [1896]; wiedergegeben von A. Dedeck in seinem umfangreichen Sammelwerk »Ein Beitrag zur Purpkunde«.

<sup>4)</sup> Wiedergegeben von A. Dedeck, 3, 328. Die Angaben sind seitdem in verschiedenen Reisebeschreibungen bestätigt, z. B. ausführlich in den »Reisen in den Vereinigten Staaten, Canada und Mexico« von J. W. v. Müller, 2, 332—339.

Durch Vermittlung von Hrn. F. Ritter in Mexiko, dem ich auch an dieser Stelle für seine liebenswürdigen Bemühungen bestens danke, kam ich in den Besitz einiger dieser Schnecken, sowie einer Probe des damit gefärbten Baumwollgarns. Wie uns Hr. Dr. Haas, Custos am Senckengergschen Institut in Frankfurt, freundlichst mitteilte, führt die Schnecke die zoologische Bezeichnung *Purpura aperta* (Blainv.) und kommt an der mexikanischen Westküste häufig vor.

Das Garn zeigt eine rotviolette Nuance, die beim Auskochen mit Alkohol, wodurch braune Verunreinigungen in Lösung gehen, lebhafter wird. Hierbei wie beim Auskochen mit Wasser ist der unangenehme, entfernt an Mercaptane erinnernde Geruch zu bemerken, der auch beim Belichten der Drüsen von *Murex brandaris* und *Murex trunculus* auftritt und der schon in der antiken Literatur als charakteristische Begleiterscheinung bei der Purpurfärberei hervorgehoben wurde.

Die Färbung ist nach modernen Begriffen, dem primitiven Verfahren entsprechend, sehr unvollkommen. Der Farbstoff sitzt großenteils auf der Faser, die wenig durchgefärbt, im Innern fast weiß ist. Er lässt sich durch Erwärmung mit alkalischem Hydrosulfit zum großen Teil abziehen; die gelbliche Lösung bedeckt sich an der Luft mit einer rotvioletten Blume, und durch Ausblasen kann der Farbstoff in Substanz regeneriert werden. Einfacher war es, das Garn, nach vorhergegangener Reinigung mit Alkohol unter Rückfluss mit siedendem Benzoesäure-äthylester oder  $\alpha$ -Chlor-naphthalin zu extrahieren; aus der blauvioletten Lösung scheidet sich der Farbstoff beim Erkalten vollständig in kleinen, kupferglänzenden, flimmernden Krystallchen aus, die nach dem Auswaschen nochmals in einer Soxhlet-Hülse mit siedendem Chinolin umgelöst wurden.

Nach dem Auswaschen, Auskochen mit Eisessig und Alkohol und Trocknen bei  $120^{\circ}$  wurde bei Mikro-analysen nach Pregl, für deren Ausführungen ich Hrn. Dr. Zima zu Dank verpflichtet bin, auf Dibrom-indigo berechnet etwas zu viel Stickstoff und Kohlenstoff (N 8.00, C 47.60, 17.68, II 2.29, 2.42, Br 34.70) und etwas zu wenig Brom gefunden.

Es wurde deshalb (mittels Soxhlet-Hülse) nochmals aus technischem Dichlor-benzol umkristallisiert, wonach folgende Zahlen erhalten wurden.

5.323 mg Sbst.: 8.9000 mg CO<sub>2</sub>, 0.980 mg H<sub>2</sub>O. — 8.199 mg Sbst.: 0.372 ccm N ( $17^{\circ}$ , 756 mm). — 4.066 mg Sbst.: 0.227 ccm N ( $10^{\circ}$ , 754 mm). — 0.6321 mg Sbst. (aus  $\alpha$ -Chlor-naphthalin umkristallisiert): 0.376 ccm N ( $16^{\circ}$ , 742 mm)

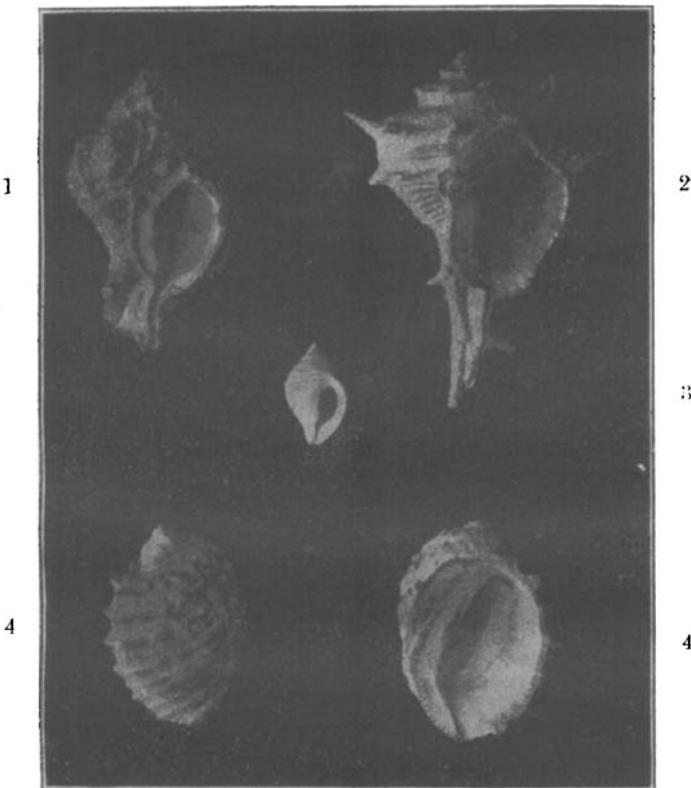
C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 45.71, II 1.90, N 6.67.

Gef. » 45.61, » 2.06, » 7.02, 6.47, 8.86.

Zu einer schärferen analytischen Identifizierung des Farbstoffs mit 6.6'-Dibrom-indigo reichte das vorhandene Material nicht

aus; da sich jedoch bei einem direkten Vergleich mit dem Farbstoff aus *Murex brandaris* hinsichtlich Löslichkeit, Nuance der Küpenfärbung und Absorptionsspektrum keinerlei Unterschiede erkennen ließen, scheint die Identität außerordentlich wahrscheinlich.

Die folgende Photographie gibt die Gestalt und die Größenverhältnisse der bisher untersuchten Purpurschnecken: 1 = *Murex trunculus*, 2 = *Murex brandaris*, 3 = *Purpura lapillus*, 4 = *Purpura aperta*, wieder.



$\frac{2}{3}$  der nat. Größe.

Eine andere europäische Purpurschnecke, *Purpura lapillus*, die an den Felsküsten des Atlantischen Ozeans (Bretagne, Wales, Norwegen) stellenweise recht häufig vorkommt, ist schon wiederholt chemisch untersucht worden. A. Letellier<sup>1)</sup> versuchte die stark ricchende Verbindung zu isolieren, die sich beim Belichten der

<sup>1)</sup> C. r. 109, 82; 111, 307 [1891].

Drüsen zu entwickeln scheint, gelangte aber auch bei Verarbeitung von mehreren tausend Drüsen nicht zu einem entscheidenden Resultat. E. Schunk<sup>1)</sup> isolierte aus 400 Drüsen ca. 7 mg eines offenbar noch unreinen Farbstoffs, konnte aber nur die Ähnlichkeit seines Verhaltens mit dem des Indigoblaus feststellen.

Im Herbst 1913 konnte ich in Roscoff (Bretagne), dank dem Entgegenkommen der dortigen zoologischen Station, ca. 200 Stück *Purpura lapillus* an Ort und Stelle präparieren und den Farbstoff der belichteten Drüsen, der einen durchaus einheitlichen Eindruck macht, isolieren. Auch hier waren hinsichtlich Nuance, Löslichkeitsverhältnissen, Reduktionsfähigkeit usw. keine Unterschiede von Dibrom-indigo zu konstatieren. Der Bromgehalt wurde qualitativ festgestellt; für quantitative Analysen reichte die Menge damals nicht aus. Jedoch ist mir von verschiedenen norwegischen Stationen weiteres Material in liebenswürdiger Weise in Aussicht gestellt.

Es muß auffallen, daß bisher im lebenden Organismus von Substitutionsprodukten des Indigoblaus nur das 6,6'-Dibromderivat nachgewiesen werden konnte (wobei noch aufzuklären bleibt, in welcher Form der Farbstoff in den nicht gefärbten Purpurdrüsen vorliegt). Nach den Erfahrungen bei anderen natürlichen Farbstoffen synthetisiert namentlich der Pflanzenorganismus sehr häufig zahlreiche Oxy- resp. Polyoxyderivate derselben Muttersubstanz (Flavone, Anthocyane, Anthrachinon-Farbstoffe u. a.) und das Vorkommen von Oxy-indoxyl-Derivaten wäre deshalb nicht unwahrscheinlich. Vermutlich hat man derartige Verbindungen aber bisher übersehen, da die aus ihnen entstehenden Oxy-indigos namentlich bei Gegenwart von Alkalien außerordentlich veränderlich sind. Bei einem event. Vorkommen müßte ihr Nachweis gelingen, wenn man sie vor der Oxydation in die Acyl- oder Alkylderivate überführt, da die aus ihnen erhältlichen Acyl- und Alkyloxy-indigos eine normale Beständigkeit besitzen<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Soc. 35, 589 [1879]; 37, 613 [1880].

<sup>2)</sup> vergl. P. Friedländer und O. Schenk, B. 47, 3040 [1914].