

**44. E. Schunck und H. Roemer: Ueber Purpuroxanthincarbon-
säure, eine neue, das natürliche Purpurin begleitende Substanz.**
(Eingegangen am 29. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich der Reinigung einer grösseren Menge Handels-Purpurin, welche wir unter Anderem dadurch bewerkstelligten, dass wir die Thonerdeverbindung aus Wasser umkrystallisirten, bemerkten wir, dass ein Theil derselben durch verdünnte Salzsäure gar nicht oder wenigstens schwierig zersetzt wird. Erst beim Kochen mit einer concentrirten Säure gelang dies. Wir erhielten eine kleine Menge einer orangefarbenen Substanz; einige wenige Versuche überzeugten uns, dass sie kein Purpurin enthielt, auch dass sie mit keinem der bekannten von Schützenberger und Schiffert beschriebenen Begleiter des Purpurins identisch sei.

Da die Thonerdeverbindung des Purpurins selbst, durch verdünnte Salzsäure erst beim Kochen zersetzt wird, so lag die Vermuthung nahe, dass sich auch ein Theil der eben erwähnten Substanz bei dem Purpurin befinden könne. Wir krystallisirten dasselbe aus Alkohol um und fanden in der That den neuen Körper in den Mutterlaugen. Dieselben enthielten daneben noch Purpurin, Alizarin, Purpuroxanthin und eine kleine Menge einer nur in kochenden Barytwasser löslichen Substanz. Um ihn aus diesem Gemenge zu isoliren wurde auf folgende Weise verfahren.

Wir verdampften zunächst die Mutterlauge zur Trockene und behandelten den Rückstand mit kochendem Wasser. Hierin ist die Purpuroxanthincarbonensäure bei weitem leichter löslich, als Alizarin, Purpurin und selbst Purpuroxanthin. Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu der wässrigen Lösung lässt einen orangefarbenen, voluminösen Niederschlag fallen. Zur Entfernung etwa bei gemengtem Purpuroxanthins und der in Barytwasser schwer löslichen Substanz wurde derselbe mit Barytwasser gekocht bis nichts mehr davon aufgenommen wurde, das unlösliche Barytsalz der Purpuroxanthincarbonensäure durch Salzsäure zersetzt und die freie Säure zunächst aus Alkohol umkrystallisirt. In den Mutterlaugen bleiben die geringen Mengen des durch die Behandlung mit Wasser gleichzeitig in Lösung gegangenen Purpurins und Alizarins.

Nach nun folgenden zwei bis dreimaligen Umkrystallisiren aus Eisessig, dem am besten hierzu geeigneten Lösungsmittel, hat die Substanz einen constanten Schmelzpunkt erlangt.

Die am Eingang erwähnte, direct aus der schwer zersetzbaren Thonerdeverbindung gewonnene Substanz hatte, nachdem sie auf ähnliche Weise, wie die aus den alkoholischen Mutterlaugen des Purpurins dargestellte, gereinigt worden war, denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften.

Ihre Gewinnung auf diesem Wege erscheint einfacher, die Schwierigkeit jedoch dabei ist, den Punkt bei der Behandlung des Thonerdelacks mit Säuren zu treffen, wo der Purpurinlack zersetzt und der der neuen Säure noch nicht zersetzt ist.

Dass unsere Substanz nicht identisch ist mit dem von Schützenberger und Schiffert beschriebenen Pseudopurpurin, dem orangenen Farbstoff und dem Purpuroxanthin, lässt sich leicht an folgenden Eigenschaften erkennen.

Schmelzpunkt 231°. Bei 232—233° zerfällt sie geradeauf in Kohlensäure und Purpuroxanthin. Erstere wurde durch die Kalkwasserreaction, letzteres durch den Schmelzpunkt 264° und sonstige Eigenschaften, wie z. B. Ueberführung in Purpurin, identificirt. Sie wird sofort rein und in nahezu theoretischer Menge erhalten.

Kochender, wasserhaltiger Alkohol löst sie leicht mit gelber Farbe. Beim Erkalten krystallisiren gewöhnlich gelbe, goldglänzende Nadeln, die beim Liegen an der Luft allmählig, bei 50° schnell was- und ihren Glanz verlieren. Zuweilen, besonders aus concentrirten Lösungen krystallisiren lebhaft goldglänzende Blättchen, die wasserfrei sind, und auch beim Erhitzen ihren Glanz behalten.

In kochendem Eisessig leicht löslich. In kaltem schwer. Krystalle gewöhnlich die eben beschriebenen goldglänzenden Blättchen.

Bei sehr langsamem Krystallisiren erhält man regelmässig ausgebildete, gelbe, durchsichtige Tetraëder, die beim Trocknen opac werden.

Die Lösung in Eisessig zeigte eine grüne Fluorescenz.

In kochendem Wasser etwas löslicher als Purpurin, beim Erkalten krystallinisch ausfallend.

Löslich in Benzol, Chloroform und Aether, aus letzterem in gelben Nadeln krystallisirend.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung zeigt keine Absorptionen, nur eine Verdunkelung im Blau.

Löslich in Kalilauge mit einer Farbe, die zwischen der des Purpurins und Purpuroxanthins steht. Absorptionserscheinungen zeigen nichts Charakteristisches. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge bildet sich Purpurin.

Löslich in Ammoniak mit derselben Farbe wie in Kalilauge.

In Natriumcarbonat mit gelber Farbe löslich.

Das Barytsalz ist carmoisinroth und unlöslich in Wasser.

Das Kalksalz ebenso.

In kochender Alaunlösung mit intensiv orangegelber Farbe löslich, beim Erkalten zum grossen Theil ausfallend. Keine Absorptionen. Verdunkelung des Blau.

Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen orangegelben Niederschlag, ganz unlöslich in Alkohol und überschüssigem Bleiacetat.

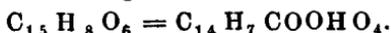
Concentrirte, kochende Eisenchloridlösung nimmt die Substanz mit rothbrauner Farbe auf, ebenso Eisenpernitrat.

Thonerdebeizen werden orangefarben, Eisenbeizen braun gefärbt, jedoch nur schwach; das Weiss wird nicht verändert. Beim Seifen verschwinden die Farben¹⁾.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz lieferte folgende Werthe: I, II und III beziehen sich auf Präparate in verschiedenen Operationen gewonnen.

	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
Kohlenstoff	62.98	62.90	63.01
Wasserstoff	2.98	3.16	3.16.

Diese Zahlen stimmen gut zu der Formel



Sie verlangt:

Theorie.	
Kohlenstoff	63.38
Wasserstoff	2.82.

Die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ die des nächst höheren Homologen des Emodins, ist wegen der Differenz im Wasserstoff ausgeschlossen.

Sie verlangt:

Wasserstoff 3.56 pCt.

Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass sich unsere Säure aus einer solchen Verbindung durch Oxydation gebildet hat.

Gegen die Formel eines Tetraoxyanthrachinons spricht die Analyse entschieden,

$C_{14}H_8O_6$ verlangt C = 61.76, H = 2.94,

sowie das Zerfallen in Kohlensäure und Purpuroxanthin, welches dem Verhalten aromatischer Säuren z. B. den Hydroxybenzoësäuren an die Seite zu stellen ist.

Wir wollen versuchen, die Purpuroxanthincarbonsäure synthetisch darzustellen, zunächst ausgehend von einem Bioxyanthrachinon. Vielleicht liefert das Alizarin eine ähnliche oder identische Carbonsäure.

Wir wählten den Namen Purpuroxanthincarbonsäure nur, um daran zu erinnern, dass der Körper beim Erhitzen in Kohlensäure und Purpuroxanthin zerfällt und verhehlen uns nicht, dass seine Con-

¹⁾ Vergleicht man diese Angaben mit denen die A. Rosenstiehl über das ϵ -Purpurin macht (Compt. rend. LXXXIII, 827), so findet man in fast allen Punkten eine merkwürdige Uebereinstimmung. Nur betreffs des Aussehens, er beschreibt das ϵ -Purpurin als ein Pulver, und des Schmelzpunktes, den er zu 180° angiebt, findet eine merkliche Abweichung statt.

stitution noch näher, z. B. durch Untersuchung der Acetylverbindung festgestellt werden muss. Bis jetzt fehlte uns dazu das Material; das zur Untersuchung dienende Purpurin lieferte uns nur circa 1 pCt. der Säure.

45. E. Schunck und H. Römer: Ueber den Nachweis geringer Mengen von Alizarin im Purpurin.

(Eingegangen am 29. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich kann man auf spectralanalytischem Wege äusserst geringe Mengen Alizarin und Purpurin nachweisen. Es wird der Reaction auch kein merklicher Abbruch gethan, wenn diese Körper stark verunreinigt sind; besonders ist dies beim Purpurin der Fall. Kommen beide Körper zusammen vor, so ist es leicht sehr kleine Mengen Purpurin neben viel Alizarin zu entdecken. Anders liegt die Sache, wenn das Umgekehrte der Fall ist, wenn also geringe Mengen Alizarin, z. B. 1 pCt. im Purpurin nachzuweisen sind. Hier lässt die optische Methode in Stich. Die Absorption der alkalischen Purpurinlösungen ist eine viel intensivere als die der entsprechenden Alizarinlösungen. Die der Ersteren geht bei gewisser Concentration bis zu dem Theil des Spectrums, wo die Bänder des Alizarins liegen. Verdünnt man nach und nach, so treten, wenn ein Gemisch von vielleicht 5 pCt. Alizarin und 95 pCt. Purpurin angewendet wurde, die Bänder der Ersteren noch auf, wenn auch undeutlich, bei einem geringen Alizaringehalt jedoch nicht mehr.

Die bekannten Trennungsmethoden des Alizarins vom Purpurin sind alle mehr oder weniger unscharf und geben, besonders wenn man mit kleinen Quantitäten operirt unbefriedigende Resultate. Erst durch darauf folgendes, oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ist es möglich, die eine Substanz frei von der anderen zu erhalten.

Wir müssen hier darauf aufmerksam machen, dass die Angabe von Schützenberger¹⁾, nach welcher eine kochende, gesättigte Lösung von Purpurin in Alaun beim Erkalten Nichts abscheidet, eine irrthümliche ist. Die Thonerdeverbindung des Purpurins scheidet sich fast vollständig aus, das Filtrat ist farblos und zeigt nur eben noch die charakteristischen Absorptionsbänder des Purpurins. Alizarin hat dieselbe Eigenschaft, doch ist es in Alaun bei Weitem nicht so löslich als das Purpurin.

Das verschiedene Verhalten, welches Alizarin und Purpurin zeigen, wenn man ihre Lösungen in Alkali der Luft aussetzt, giebt uns ein Mittel an die Hand, die geringsten Mengen Alizarin neben gewissen Mengen Purpurin nachzuweisen.

¹⁾ Schützenberger, *Matières color.* II, 128.