

555. A. Rosenstiehl: Ueber Purpuroxanthincarbonsäure und Anthraflavon. — Erwiderung.

(Eingegangen am 21. December 1877.)

Durch äussere Umstände gezwungen, habe ich seit mehr als einem halben Jahre meine Untersuchungen unterbrechen müssen und es ist mir unzmöglich gewesen, den allgemeinen Fortschritt der Chemie in den wissenschaftlichen Zeitblättern zu verfolgen. So ist es denn gekommen, dass ich erst kürzlich auf zwei Artikel der HH. Schunck und Römer aufmerksam gemacht werde, welche sich auf zwei meiner früheren Mittheilungen beziehen. Ich muss bedauern, diesen Angriff, der mir von einer Seite kommt, von wo ich ihn nicht erwartet hätte, nicht eher gekannt zu haben, denn seine auffallende Form kann nicht mit Stillschweigen übergangen werden. Ich will hier beiden Aufsätzen antworten.

Der erste trägt den Titel: Ueber Muinjistin, α -Purpurin und Purpurincarbonsäure (diese Berichte X, 790, Mai 1877).

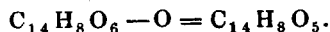
Er bezieht sich auf einen gelben Farbstoff, den ich in geringer Menge erhielt, als ich reines Pseudopurpurin mit Wasser kochte oder Purpuroxanthin mit Kaliummanganat oxydirte.

Im Jahre 1874 habe ich denselben zum ersten Male erwähnt, seine Bildungsweisen angegeben, und seine Aehnlichkeit mit Muinjistin erkannt (Compt. rend. T. LXXIX, p. 767). Aus Mangel an Material konnte ich aber keine Analysen ausführen. Nach und nach gelang es mir vier Gr. Rohprodukt zu sammeln, welches sich als ein Gemenge dieses Farbstoffes mit Purpurinhydrat und Purpurin erwies. Nach dessen Reinigung durch Methoden, die in dem Compt. rend. T. LXXXIII, p. 827 (October 1876) angegeben, führte mich die Analyse zu der Formel $C_{14}H_8O_5$, die noch durch zwei Umwandlungen und die Bildungsweisen unterstützt wurde.

Als ich es nämlich in alkalischer Lösung mit Phosphor kochte, ging es in Purpuroxanthin über; ich erklärte dies als eine Reduction $C_{14}H_8O_5 - O = C_{14}H_8O_4$.

Ich erinnere daran, dass durch meine früheren Untersuchungen festgestellt ist, dass das Purpurin auf diese Weise ganz glatt in Purpuroxanthin übergeht. Wird der gelbe Farbstoff mit Natronlauge bei Gegenwart von Luft gekocht, so geht er in Purpurin über, ein Uebergang, den ich als eine Umlagerung deutete, die ich weiter studiren wollte, doch aus Mangel an Material daran verhindert wurde.

Die Bildungsweisen stimmten auch mit der Formel des Purpurins. Aus Pseudopurpurin, das damals als ein Tetraoxyanthrachinon angesehen wurde, erklärte ich mir seine Bildung wie die des gewöhnlichen Purpurins, durch Sauerstoffverlust



Ich nahm also eine gleichzeitige Bildung zweier isomerer Purpurne an.

Bei der Oxydation aus Purpuroxanthin wäre es durch Anlagerung von Sauerstoff entstanden



ganz ähnlich, wie ich es früher für das gewöhnliche Purpurin gefunden.

Die genannten Reactionen bildeten also ein homogenes Ganzes, und liessen mich an der Richtigkeit der Formel $C_{14}H_8O_5$ nicht zweifeln.

Bald jedoch sollte sich meine Ansicht über die Constitution dieser Körper ändern.

In diesen Berichten erschien eine Abhandlung von den HH. Schunck und Römer über die Purpuroxanthincarbonensäure, die sie in dem käuflichen Purpurin entdeckt hatten (diese Ber. X, 172, Februar 1877). Sie schrieben ihr die Formel $C_{15}H_8O_6$ zu und hatten ihre Spaltungen in CO_2 und $C_{14}H_8O_4$ beobachtet. Die Eigenschaften und der Ursprung waren die nämlichen wie die des isomeren Purpurins, welches ich beschrieben hatte, ein Umstand, den die genannten Autoren in folgenden Worten anerkennen: „Vergleicht man diese Angaben mit denen, die A. Rosenstiehl über das ε -Purpurin macht, 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.“

Ich bemerke nun hier 1) dass ich mit 4 Gr. Rohprodukt gearbeitet hatte, also nach der Reinigung noch viel weniger besass, so dass die Pulverform, in der ich den Körper erhielt, nichts Auffallendes hat und 2) dass ich keinen Schmelzpunkt angegeben, sondern blos gesagt: „bei 180° sickert er zusammen“ (vers 180° il éprouve un commencement de fusion).

Die von den HH. Schunck und Römer angegebenen Unterschiede waren also nicht entscheidend; und als ich mit dem ε -Purpurin die Spaltung in Kohlensäure und Purpuroxanthin beobachtete, musste ich die Identität beider Körper anerkennen. Gegenwart von Purpuroxanthin (von einer unvollständigen Trennung herrührend) hatte den Kohlenstoffgehalt so gehoben, dass er zufälliger Weise mit dem des Purpurins übereinstimmte; merkwürdig ist es auch, dass alle von mir angegebenen Metamorphosen eben so gut mit der Formel $C_{14}H_8O_5$ als mit $C_{15}H_8O_6$ stimmen und dass die Gegenwart von Purpuroxanthin dabei in keiner Weise störend ist, da es entweder selbst sich bildet oder dieselben Umwandlungen erleidet.

Die Deutung der Thatsachen nur ist verschieden: wo ich eine Abspaltung von Sauerstoff oder eine Anlagerung gesehen hatte, war

es ein Molekül Kohlensäure, welche sich abgespalten oder angelagert hatte.

Da ich immer in alkalischen Lösungen gearbeitet, war eine solche Abspaltung leicht zu übersehen. — Die Elementar-Analyse ist es also, welche mich irregeleitet, und damit solcher Irrthum sich nicht weiter fortpflanze, habe ich denselben in dem „Compt. rend.“ öffentlich anerkannt (T. LXXXIV, p. 559, März 1877).

„Diese Arbeit (der HH. Schunck und Römer) vervollständigt und berichtigt die Meinige, die mit zu wenig Material ausgeführt worden ist. Die HH. Schunck und Römer schreiben diesem Körper die Formel $C_{15}H_8O_6$ zu, die ich um so bereitwilliger annehme, als alle Umwandlungen, die ich für das ϵ -Purpurin angegeben, gut mit ihr übereinstimmen. Ich kann dieser Formel meine eigenen Analysen nicht entgegenstellen, aus der Ursache, weil die HH. Schunck und Römer über grössere Quantitäten schön krystallisirter Substanz verfügt haben, während ich nur eine kleine Menge eines amorphen Körpers besass.“ Zugleich habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass auch die Krapporange von Runge als Farbstoff mit der Purpurincarbonsäure identisch sei. Obige Erklärung nun hat den HH. Schunck und Römer die Gelegenheit zu folgenden Betrachtungen gegeben (Berichte X, 791):

„Hr. Rosenstiehl macht in einem der letzten Hefte der Compt. rend. LXXXIV, p. 559 bekannt, dass dasselbe identisch mit der Purpuroxanthincarbonsäure sei. Er erkennt unsere Formel $C_{15}H_8O_6$ an, macht also sein ϵ -Purpurin plötzlich um $2\frac{1}{2}$ pCt. C. ärmer, ohne dafür irgend welche Zahlen anzuführen. Auch mit der Differenz im Schmelzpunkt, beiläufig über 50° betragend, findet er sich stillschweigend ab. Nun, um zwei Körper für identisch zu erklären, ist es doch wohl vor allen Dingen nöthig, dass sie, wenigstens annähernd, denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung haben, zwei Factoren, auf welche Hr. Rosenstiehl gar kein Gewicht zu legen scheint.“

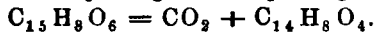
Diese wenig wohlwollende Kritik habe ich im Vorhergehenden, was Zusammensetzung und Schmelzpunkt betrifft, schon beantwortet, habe also darauf nicht zurück zu kommen.

Die HH. Schunck und Römer fahren dann weiter fort: „Doch noch mehr, Hr. Rosenstiehl ändert also die Formel seines ϵ -Purpurins von $C_{14}H_8O_4$ in $C_{15}H_8O_6$ um, leider jedoch vergisst er, auch die Angaben über dessen synthetische Darstellung zu ändern. Auf Seite 829 des 83. Bandes der Compt. rend. behauptet er, das ϵ -Purpurin bilde sich bei der Oxydation des Purpuroxanthins mittelst Kaliummanganats in der Kälte, und er hält diese Behauptung auch aufrecht, nachdem er dem ϵ -Purpurin die Formel $C_{15}H_8O_6$ gegeben hat (Compt. rend. T. LXXXIII, p. 560).“

„Wie sich nun aus $C_{14}H_8O_6$, also Purpuroxanthin, $C_{15}H_8O_6$ die Purpuroxanthincarbonsäure und zwar durch einfache Oxydation bilden soll, scheint uns zum Mindesten ganz unverständlich, und noch dazu soll die Reaction nach den eigenen Worten des Autors glatt vor sich gehen. „La réaction paraît nette et propre à produire de plus grandes quantités de ce corps.“ So in der ersten Abhandlung; in der zweiten wird die Ausbeute auf 1 pCt. herabgesetzt. Natürlich glaubt Hr. Rosenstiehl oder vielmehr er behauptet, bei der Reduction von $C_{15}H_8O_6$, $C_{14}H_8O_4$ zu erhalten. Siehe Compt. rend. LXXXIII, p. 829.“

Wie ich weiter oben bemerkt habe, ist bei der Wirkung des Phosphors in alkalischer Lösung nur das Aetznatron nützlich gewesen, da es Kohlensäure abspaltete, der Phosphor aber nur die sofortige Oxydation des Purpuroxanthins in Purpurin hinderte.

Wo ich eine Reduction gesehen $C_{14}H_8O_5 - O = C_{14}H_8O_4$, hatte eigentlich eine Abspaltung von CO_2 stattgefunden



Ob nun bei der Oxydation sich der gelbe Farbstoff durch wirkliches Anlagern von CO_2 — Beispiele fehlen nicht — gebildet hat, oder ob er sein Entstehen einem in geringer Menge das Purpuroxanthin begleitenden Körpers zuzuschreiben ist, kann ich nicht entscheiden; aber die Anklage der HH. Schunck und Römer, die Bildungsweise als eine glatte angegeben zu haben, muss ich abweisen. Ich habe blos gesagt: „die Reaction scheint glatt vor sich zu gehen“ und diess Aeusserung bloss als eine vorläufige Mittheilung hingestellt, was deutlich aus den sie begleitenden Sätzen hervorgeht; da es zu weit führen würde, alle darauf bezüglichen Stellen hier wieder zu geben, so begnüge ich mich, das Zeugniß des Pariser Correspondenten, Hrn. Henninger's zu Hülfe zu ziehen.

Von der Sitzung der Akademie vom 30. October 1876 sprechend, fasst er folgendermaassen meine erwähnte Mittheilung zusammen (diese Berichte IX, 1808): „Hr. A. Rosenstiehl hat eine neue, mit Purpurin isomere Substanz $C_{14}H_8O_5$ bereitet, und bezeichnet sie als Purpurin ε ; dieselbe entsteht in geringer Menge bei der Reduction des Pseudopurpurins, und bei der Oxydation des Purpuroxanthins in alkalischer Lösung durch Kaliummanganat.“

„Leider hat Hr. Rosenstiehl noch kein Verfahren auffinden können, welches es möglich machte, etwas grössere Mengen des ε -Purpurins zu bereiten“ ... und weiter unten: „diese interessante Reaction konnte wegen Mangel an Substanz noch nicht weiter verfolgt werden.“

Was die Uebereinstimmung der Eigenschaften des gelben Farbstoffes mit der Krapporange von Runge betrifft, so würde mich diese Besprechung zu weit führen. Es soll dies ausführlicher geschehen,

wenn ich meine Arbeit in den „Annales de Physique et de Chimie“ veröffentlichen werde.

Wenn man nun das Vorhergehende zusammen fasst, so wird man mir zugeben müssen, dass, als ich die Purpuroxanthincarbonsäure als ein Isomer des Purpurins ansah, ich keinen grösseren Fehler begangen als diejenigen Chemiker, welche denselben Körper als ein Homologen des Purpurins auffassten (Munjistin) oder das Pseudopurpurin für ein Tetraoxyanthrachinon nahmen, während es, wie ich kürzlich bewiesen, auch eine Carbonsäure ist.

Solche Fehler sind wegen der Schwierigkeit ähnliche Körper vollständig zu trennen, schwer zu vermeiden. Die Purpuroxanthincarbonsäure besonders bietet von dieser Schwierigkeit ein ganz merkwürdiges Beispiel, da die Umwandlungen noch die falsche Formel zu bestätigen schienen. Jedenfalls sollte dieses Versehen nicht so strenge gerügt werden, wie es die HH. Schunck und Römer sich mir gegenüber erlaubt haben. Sollte diese grosse Strenge daher kommen weil ich meinen Irrthum selbst berichtet? Oder weil vielleicht Hr. Schunck sicher ist sich nie geirrt zu haben? . . . Nun ich will nicht Böses mit Bösem vergelten, und die Formeln aufzählen, die Hr. Schunck aufgestellt, und die dann später von anderen Chemikern als unrichtig erkannt worden sind.

Noch ein Wort muss ich berichtigen, das in der Kritik der HH. Schunck und Römer ausgesprochen ist. Eine Fussnote, diese Ber. X, 792, lautet also:

„1) Dabei möchten wir erwähnen, dass wir das Pseudopurpurin, diesen bisher nur oberflächlich gekannten Körper, etwas näher untersuchen wollen. Da Hr. Rosenstiehl uns brieflich mittheilt, dass seine Mitheilungen über die rothen Krappfarbstoffe abgeschlossen sind. . . .“

Das ist ein offenkundiges Missverständniss; ich habe meine Briefe durchgelesen und nur die einzige folgende Stelle gefunden, die dazu Anlass gegeben haben kann: Am 25. Februar schrieb ich an Hrn. Schunck: „après avoir établi les relations qui existent entre les diverses matières rouges, j'en suis venu à étudier les matières jaunes. . . .“

Auf deutsch: „Nachdem ich die Beziehungen zwischen den rothen (Krapp-) Farbstoffen festgestellt, bin ich dazu gekommen auch die gelben zu studiren. . . .“ Von einem Abschluss in dem Sinne, den die HH. Schunck und Römer ihm geben, ist hier keine Rede, und wenn darüber ein Zweifel bestehen sollte, so würde derselbe durch den Beweis beseitigt, dass Hr. Schunck, als er am 23. April 1877 obige Note schrieb, wusste, dass ich damals mit dem Pseudopurpurin beschäftigt war; denn am 12. April, nachdem wir Proben von unseren Produkten ausgetauscht hatten, schrieb er mir: „Your view of the

composition of pseudopurpurine is interesting and probably correct. I am only surprised that doubts should not already have arisen as regards the formula hitherto given, for I find that on heating a small quantity of the specimen you were so kind as to send to me, there was a very manifest evolution of CO_2 , while the residue left consisted of purpurine.“

Hr. Schunck kann es mir nicht als Unbescheidenheit auslegen, seinen Brief citirt zu haben, da er selbst zuerst von meinen brieflichen Mittheilungen in diesen Berichten gesprochen hat.

In einer vorläufigen Notiz über „Anthraflavon und ein neues Bioxyanthrachinon“ (diese Berichte X, 1226) hatten die HH. Schunck und Römer Gelegenheit, zwei frühere Mittheilungen, die ich über denselben Gegenstand veröffentlicht, zu citiren. Statt aber einfach mir das meinige zu lassen, wie es unter Fachgenossen der Gebrauch ist, bemühen sie sich meinen Beitrag so viel wie möglich zu schmälern, indem Sie eine Notiz von 1874 mit einer zweiten von 1876 verwickeln. Welches nun auch die Meinung der HH. Schunck und Römer über den Werth meiner Mittheilungen sein mag, so will ich nur den wichtigsten Punkt hervorheben.

Darüber schreiben die HH. Schunck und Römer folgendes:

„Ob dabei (durch die Condensation der Oxybenzoesäure) Anthraflavinsäure entsteht, wird ebenfalls verdunkelt, indem Hr. Rosenstiehl diese Substanz ohne Weiteres mit der Anthraxanthinsäure für identisch erklärt; die Entdecker derselben, die HH. E. Ullrich und J. von Perger legen in ihrer Notiz, in welcher sie die Verschiedenheit zeigten, besonderes Gewicht darauf, dass die Anthraxanthinsäure bisher auf keine Art durch Schmelzen mit Aetznatron verwandelt werden konnte, eine bisher ebenfalls nicht modificirte Behauptung. Nun aus der Anthraflavinsäure macht man jetzt durch denselben Process das Flavopurpurin fabrikmässig. Die Bildung oder Nichtbildung der Anthra- und Isoanthraflavinsäure aus der Metaoxybenzoesäure ist aber für uns besonders interessant, weil sie uns den Schlüssel für die Constitution beider Körper giebt.“

Das ist der Hauptpunkt.

Die Anthraxanthinsäure bildet sich aus Anthracen bei der Bereitung des künstlichen Alizarins; ist sie identisch mit einem der beiden Anthraflavone, so ist dadurch bewiesen, dass sie die zwei Hydroxyle in den zwei verschiedenen Benzolkernen besitzt.

Für die HH. Schunck und Römer nun wäre dieser Beweis gegeben, wenn die Anthraxanthinsäure durch Schmelzen mit Aetznatron in ein Isomer des Purpurins verwandelt werden könnte. Nun diesen Beweis habe ich vor mehr denn einem Jahre gegeben. Man schlage nach in diesen Berichten IX, 947 (Juni 1876). Dort heisst

es: „3) Das Nebenprodukt der Alizarinfabrikation, welches mir unter dem Namen „Anthraxanthinsäure“ von den HH. Ulrich und von Perger übergeben wurde, besitzt wesentlich die Eigenschaften des β -Anthraflavons, und ich habe es bis jetzt nicht von demselben unterscheiden können; namentlich verwandelt es sich durch Oxydation in alkalischer Lösung bei 200° C. in ein Isomer des Purpurins, das alle Eigenschaften desjenigen besitzt, das ich aus Anthraflavon erhalten habe. Dieses Purpurin habe ich noch nicht genauer untersucht.“

Ich will nur noch hinzufügen, dass dieses Trioxyanthrachinon wirklich auch Flavopurpurin ist.

Ob nun auch das andere Bioxyanthrachinon, das die HH. Schunck und Römer neben der Anthraflavinsäure im künstlichen Alizarin entdeckt haben, identisch ist mit dem α -Anthraflavon, kann ich nicht entscheiden, da ich nie Gelegenheit hatte dasselbe mit dem Vorhergehenden zu vergleichen; ich besitze von dem Letzteren nur ein halbes Gramm. Aber von dem davon abgeleiteten Purpurin habe ich mehrere Gramm darstellen können und dasselbe mit Isopurpurin verglichen. Dabei habe ich bestätigt gefunden, dass Form, Löslichkeitsverhältnisse, Verhalten gegen die Basen und Färbevermögen dieselben sind; auch die Acetylverbindungen können nicht von einander unterschieden werden ¹⁾.“

Wenn nun auch, wie die HH. Schunck und Römer gefunden haben, dass α -Anthraflavon von der Isoanthraflavinsäure verschieden ist, so folgt daraus nur, dass zwei verschiedene Bioxyanthrachinone ein einziges Trioxyanthrachinon bilden können; was kein einzelner Fall ist, da das gewöhnliche Purpurin bis jetzt aus drei Bioxyanthrachinonen erhalten worden ist.

Daraus ist aber auch zu schliessen, dass das Isopurpurin zwei Hydroxyle in zwei verschiedenen Benzolkernen besitzt, was im Grunde das Interessanteste ist.

Noch einen gemeinsamen Charakter der aus Anthraflavon und aus künstlichem Alizarin gezogenen Trioxyanthrachinone will ich im Vorbeigehen angeben. Er besteht in der Wirkung der Reductionsmittel. Das gewöhnliche Purpurin, das drei Hydroxyle in demselben Benzolkerne besitzt, wird in alkalischer Lösung durch Zinnoxidul, Phosphor oder Natriumamalgam leicht in ein Bioxyanthrachinon, das Purpuroxanthin Schützenberger's, übergeführt; dies ist mir mit den obengenannten Trioxyanthrachinonen nicht gelungen. Man erhält in diesen Umständen wie mit den Bioxyanthrachinonen, nur Additionsprodukte, die an der Luft sich sofort wieder oxydiren.

Dieselben enthalten auch in der That nur zwei Hydroxyle in einem Kerne.

¹⁾ In den Annales de physique et de chimie werde ich ausführlicher darüber berichten.

Ich komme nun zu der vorher angezogenen Mittheilung zurück; ich schloss dieselbe mit folgenden Worten:

„4) Beide von mir im Anthraflavon aufgefundenen Bioxyanthrachinone sind denen von den HH. Schunck und Römer entdeckten so ähnlich, dass ich an die Identität derselben glaube. Den genauen Vergleich werde ich weiter ausführen und hoffe, später darüber berichten zu können.“

Daraus geht also hervor, dass ich mir vorbehalten hatte die verschiedenen Körper mit einander zu vergleichen. Hr. Caro war so freundlich mir eine kleine Probe der zwei Bioxyanthrachinone zu übersenden. Auch Hr. Schunck sandte mir kleine Mengen der von ihm entdeckten Körper.

Die HH. Schunck und Römer wussten also, dass ich mit demselben Gegenstande beschäftigt war; indem sie nun das Anthraflavon bearbeiteten, sind sie von der Regel abgewichen, die bis jetzt unter Fachgenossen galt.

Wenn sie geneigt wären mir den Vorwurf zu machen, dass ich mein Versprechen nicht eher gelöst, so ist meine Antwort einfach: Ich stehe einem Fabrikgeschäfte vor; meine Untersuchungen werden oft längere Zeit hindurch unterbrochen. Ich kann ihnen nur meine Erholungsstunden widmen; und eine Erholung ist es für mich, in mein Fach eingreifende theoretische Fragen zu bearbeiten.

Wenn nun ein bevorzugter Chemiker mit Wissen in ein von mir erschlossenes Gebiet eingreift (und solches ist denn auch die Ueberführung der Bioxy- in Trioxyanthrachinone durch Kochen mit Natronlauge und die Untersuchung des Anthraflavon von diesem Standpunkte), so darf ich wenigstens von ihm erwarten, dass er meine vorläufigen Mittheilungen citire ohne sie zu verstümmeln, und ihnen von ihrem Werthe zu rauben, wie gering solcher für ihn auch sein mag.

Paris, den 16. December 1877.

556. E. Ador u. J. Crafts: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Toluol in Gegenwart von Chloraluminium.

(Eingegangen am 21. December.)

In einer früheren Notiz haben wir gezeigt, dass man durch die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium zuerst Benzoylchlorid, dann als Endprodukt Benzophenon erhält:



und

