

Zur Kenntnis des Farbstoffs des antiken Purpurs aus *Murex brandaris*

von

P. Friedlaender.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1907.)

Die Kenntnisse über die Natur des berühmtesten Farbstoffs der alten Welt, des aus verschiedenen Schnecken (*Murex*- und *Purpura*-Arten) hergestellten antiken Purpurs, sind in chemischer und physikalischer Hinsicht sehr unvollkommen. Nicht einmal über die Nuance der alten Purpurfärbungen herrscht Klarheit und nur so viel scheint nach den verschiedenen Literaturangaben festzustehen, daß es verschiedene Arten von Purpur gab, die, anscheinend aus verschiedenen Schnecken gewonnen, im Ton etwas voneinander abwichen, im allgemeinen aber eine wesentlich blaustichigere Färbung lieferten, als wir sie heute unter der Bezeichnung Purpur verstehen. Auch über die Herstellung der Färbungen mit Hilfe der Schnecken liegen aus dem Altertum nur so dürftige und unklare Mitteilungen vor, daß ein Nacharbeiten keine Garantie für den erzielbaren Effekt bietet. Die sehr hoch bezahlte Kunst des antiken Färbens bestand offenbar darin, die Bildung gefärbter Zersetzungsprodukte des Schneckenorganismus beim Färbeprozess möglichst zu vermeiden, respektive dieselben beim Färben auszuschalten und den eigentlichen Purpurfarbstoff in reiner Form auf die Faser zu bringen. Diese Kunst ging in der Völkerwanderung vollständig verloren und ist auch seit dieser Zeit nicht wieder zu neuem Leben erweckt. Erst im XVIII. Jahrhundert begannen sich verschiedene Naturforscher wieder mit den Purpur liefernden Schnecken zu beschäftigen. Weiterhin verdanken wir dem bekannten Zoologen Lacaze-

Duthiers u. a. den exakten Nachweis, daß es sich bei der Farbstoffbildung um einen photochemischen Vorgang handelt und daß sich der Purpur durch die Einwirkung des Lichts aus einer zunächst farblosen Substanz der Purpurdrüsen der verschiedenen *Murex*- und *Purpura*-Arten bildet. Neuere Untersuchungen von R. Dubois¹ haben es wahrscheinlich gemacht, daß hiebei außer dem Licht noch ein gleichzeitig in der Drüse vorhandenes Enzym eine Rolle spielt.

Chemische Arbeiten über den (oder die) durch Belichtung der Drüsen gewonnenen Farbstoffe liegen dann vor von A. und G. de Negri (1875) und von B. Bizio (1833 bis 1835), ferner von A. Letellier² und Schunk.³ Die letztgenannten Forscher verarbeiteten die im Mittelmeer nicht vorkommende *Purpura lapillus*, die im Altertum nicht verwertet wurde und vielleicht einen vom antiken Purpur abweichenden Farbstoff produziert. Aus den Untersuchungen von de Negri und Bizio über die Farbstoffe der in Frage kommenden Mittelmeerarten *Murex brandaris* und *Murex trunculus* kann man nicht die Überzeugung gewinnen, daß es diesen Forschern gelungen sei, auch nur einigermaßen reine Substanzen zu isolieren. Immerhin konnten alle genannten Chemiker konstatieren, daß die von ihnen untersuchten Produkte eine auffallende Ähnlichkeit mit Indigblau besaßen, die soweit geht, daß Bizio und de Negri sogar eine Identität annahmen und einen roten Begleitfarbstoff aus *Murex trunculus* und *brandaris* für Indigrot (Indirubin) ansprachen. Diese Ansicht ist (ohne nähere experimentelle Begründung) später auch von anderen geteilt und O. N. Witt hat die Vermutung ausgesprochen, die Färbungen des antiken Purpurs enthielten im wesentlichen Indigblau, das nur mit einem (weniger echten) roten Farbstoff nuanciert war.

Vor einiger Zeit⁴ konnte ich auf synthetischem Wege einen Farbstoff gewinnen, der sich vom Indigblau in seiner chemischen Konstitution durch den Ersatz der NH-Gruppen

¹ Compt. rend., 134, 245 (1902).

² Compt. rend., 109, 82 (1891), 111, 307 (1891).

³ Journ. chem. Soc., 35, 589 (1879), 37, 613 (1880).

⁴ Lieben-Festschrift, p. 587; Liebig's Ann., 351, 390; Ber. d. Deutschen chem. Ges., 39, 1060.

durch Schwefel unterscheidet. Seine Nuance, auf Schafwolle oder Baumwolle gefärbt, ist ein sehr reines bläuliches Karmoisinrot, in seiner Widerstandsfähigkeit gegen Licht übertrifft er fast alle bekannten Farbstoffe. Er zeigt ferner in seinem Verhalten verschiedene Analogien mit dem Indigoblau: Sublimierbarkeit, Küpenbildung, die von Schunk auch an dem Farbstoff von *Purpura lapillus* konstatiert waren. Da endlich von Letellier nachgewiesen war, daß in der Purpurdrüse neben (vielleicht zusammen mit) der Farbstoff gebenden Substanz auch schwefelhaltige organische Verbindungen produziert werden, hielt ich eine Verwandtschaft des antiken Purpurs mit dem »Thioindigo« nicht für ausgeschlossen und nahm das Studium der Schneckenfarbstoffe wieder auf.

Die Untersuchung wird hier erschwert durch die Schwierigkeit der Materialbeschaffung und das Fehlen präparativer Methoden, die auch für größere Quantitäten anwendbar sind. Schunk präparierte aus *Purpura lapillus* die Drüsen, extrahierte mit Alkohol und Äther und gewann den Farbstoff durch Belichtung der Extrakte. Er gewann aus 400 Schnecken nur 7 mg. De Negri belichtete die extirpierten Drüsen, extrahierte nach dem Trocknen und Zerreiben mit Eisessig, fällte den gelösten Farbstoff mit Wasser und brachte ihn durch Schütteln mit Chloroform wieder in Lösung. Das Verfahren erfordert aber außerordentlich große Mengen Lösungsmittel und gibt gleichfalls nur eine geringe Menge an stark verunreinigtem Farbstoff, weil derselbe in der getrockneten Drüsensubstanz durch koaguliertes Mucin oder Eiweiß eingeschlossen wird und sich nur unvollständig extrahieren läßt. Nach einigen Versuchen blieb ich schließlich bei folgendem Verfahren, das auf der Unempfindlichkeit des Farbstoffs gegen verdünnte Salzsäure basiert ist.

Die Drüsen wurden möglichst dünn auf reines Filtrierpapier gestrichen und durch $\frac{1}{2}$ stündige Belichtung an der Sonne entwickelt; hierauf digeriert man mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene, nimmt den rötlichviolett gefärbten Zellulosebrei mit heißem Wasser auf, nutsch auf dem Saugfilter ab und wäscht wiederholt mit heißem Wasser, schließlich mit Alkohol und Äther. Hiedurch

gehen bräunliche Zersetzungsprodukte, Mucin- und Schleimsubstanzen in Lösung und es bleibt fast nur reine Zellulose und Farbstoff zurück. Die Extraktion desselben wird zweckmäßig in einer Soxhlethülse, die wie bei der Indigoanalyse innerhalb eines Kolbens unter einem Steigrohr befestigt wird, vorgenommen, und zwar mit hochsiedenden indifferenten Lösungsmitteln. Als das bequemste erwies sich bisher Azetylen-tetrachlorid oder Anisol; von letzterem genügen 100 g für 500 Schnecken. Der Farbstoff scheidet sich schon während des Extrahierens allmählich kristallinisch aus dem siedenden Anisol aus und wird nach dem Erkalten filtriert und nochmals aus viel siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Beim Abkühlen scheidet er vollständig in Form kupferglänzender derber Kriställchen ab, die unter dem Mikroskop einen völlig einheitlichen Eindruck machen und sich auch bei allen Reaktionen wie ein chemisches Individuum verhalten. Kleine Mengen von leichter löslichen, braun bis braunrot gefärbten Substanzen, die sich aus den (auch nicht mit Salzsäure behandelten) belichteten Drüsen extrahieren lassen, machen durchaus den Eindruck von Zersetzungsprodukten und besitzen kaum Farbstoffnatur, wenn sie auch die Nuance des Purpurs auf der Faser etwas nach braunrot nuancieren und trüben können.

Die obigen Angaben beziehen sich auf die Drüsen der in der nördlichen Adria häufig vorkommenden *Murex brandaris*, deren zertrümmerte Schalen sich zusammen mit denen von *Murex trunculus* noch heute an der Stätte einer antiken Purpurfärberei in Aquileja massenhaft vorfinden. Ich verdanke die Schnecken der k. k. zoologischen Station in Triest und möchte auch an dieser Stelle Herrn Dir. Cori für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen besten Dank aussprechen. Es erwies sich sehr bald als notwendig, die Präparation der Drüsen unmittelbar nach dem Fang der Schnecken in Triest vorzunehmen, da dieselben schon nach einigen Tagen sehr viel weniger Farbstoff produzieren. Die Ausbeute nach obigem Verfahren ist jedenfalls erheblicher gewesen als die von Schunk erzielte, doch reichte die (bisher aus 750 Schnecken) erhaltene Menge (zirka 0·15 g) vorläufig erst zur Durchführung einiger qualitativen Reaktionen und die quantitative Analyse steht noch aus.

Der Farbstoff ist in der Kälte unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in kochendem Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol, die damit nur eine schwache rotviolette Färbung annehmen. In etwas erheblicheren Mengen wird er mit derselben Farbe aufgenommen von höher siedenden Teerkohlenwasserstoffen (Solvent-Naphtha), von Petroleum-Kohlenwasserstoffen vom Siedepunkt zirka 200 bis 230° (mit rosenroter Farbe), von Anisol, Nitrobenzol, Chinolin, Phenol und Anilin mit stark blautichig violetter Farbe. Aus letzteren Lösungsmitteln scheidet er sich beim Erkalten in kupferglänzenden dunkelvioletten Kriställchen aus, die denen des aus gleichen Lösungsmitteln umkristallisierten Indigblau zum Verwechseln ähnlich sehen. Auch die Färbung der heißen Lösungen ist denen des Indigblau sehr ähnlich, ebenso wie das Absorptionsspektrum, das einen nach Rot hin schärfer abgegrenzten Streifen in Gelb und Orange zeigt. Bei vorsichtigem Erhitzen des trockenen Farbstoffs verdampft er und sublimiert in Kriställchen. Auch die Farbe des rotvioletten Dampfes ist der des Indigodampfes so ähnlich, daß bei oberflächlicher Untersuchung eine Identität beider angenommen werden könnte.

Prägnante Unterschiede sind folgende: Indigblau ist in allen Lösungsmitteln durchgängig leichter löslich als Purpur. Kochendes wasserfreies Pyridin nimmt Indigo mit intensiv blauvioletter Farbe reichlich auf, während es sich auch bei längerem Kochen mit Purpur nur ganz schwach violett färbt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Indigblau in Kälte zunächst gelbgrün, bei kurzem Stehen oder ganz geringem Erwärmen schlägt die Farbe nach rein Blau um, auf Wasserzusatz entsteht eine klare blaue Lösung der Sulfosäure.

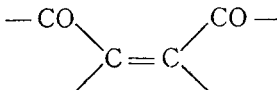
Purpur löst sich unter gleichen Bedingungen in Schwefelsäure nur ganz unbedeutend in der Kälte mit rotvioletter Färbung, bei gelindem Erwärmen mit bräunlich-violetter Farbe, Wasser erzeugt eine rotviolette Fällung anscheinend des ursprünglichen Farbstoffs. Erst mit rauchender Schwefelsäure tritt Sulfurierung ein unter Bildung einer mit blauer Farbe löslichen Sulfosäure, die sich beim Stehen zum Teil wieder in rotvioletten Flocken abscheidet.

Gegen alkalische Reduktionsmittel verhalten sich Indigblau und Purpur sehr ähnlich, indem sie mit alkalischem Hydrosulfit (in kristallisiertem Zustand langsam) mit schwach gelber Farbe in Lösung gehen und eine Küpe bilden. Aus einer solchen scheidet sich jedoch Indigo in Berührung mit Luft in blauen Häutchen, Purpur in rotvioioletten Flocken aus. Zu Färbeversuchen reichte die Menge vorläufig nicht aus.

Die qualitative Analyse des Purpurs ergab die Abwesenheit von Schwefel, die Anwesenheit von Stickstoff.

Die vorstehenden, leider noch sehr unvollständigen Beobachtungen genügen, um eine Identität des Purpurs mit Thioindigo sowohl wie mit Indigblau auszuschließen, doch ergibt sich aus ihnen gleichzeitig eine außerordentliche Ähnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten mit beiden Indigofarbstoffen.

Es ist mir nun kürzlich gelungen, das Gebiet der Chemie des Indigblau, das ja lange Zeit eine ganz isolierte Rolle unter allen bekannten Farbstoffen spielte, erheblich zu erweitern durch Synthesen sogenannter »indigoïder« Farbstoffe. Dieselben enthalten den die wichtigsten Eigenschaften des Indigos bedingenden Atomkomplex



ringförmig gebunden an andere Atome oder Atomkomplexe der aliphatischen oder aromatischen Reihe und ähneln in ihren Eigenschaften mehr oder weniger dem Purpurfarbstoff. Die Zugehörigkeit desselben zu dieser noch nicht genügend durchgearbeiteten Gruppe scheint mir sehr wahrscheinlich, ist aber durch weitere Untersuchungen noch zu bestätigen, wofür ich mir das erforderliche Material beschaffen zu können hoffe.
