©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Chrysophansäure.

Von dem w. M. Med. Dr. **Friedrich Rochleder**,

Im Sommer des Jahres 1843 habe ich in Gemeinschaft mit Heldt in Liebig's Laboratorium einige Flechten untersucht. Unter diesen befand sich auch die *Parmelia parietina*. Die gelbe, krystallisirte daraus dargestellte Substanz erhielt den Namen Chrysophansäure. Im Winter desselben Jahres fanden Schloßberger und Döpping im Laboratorium zu Gießen die Chrysophansäure in der Rhabarber. Im Jahre 1856 stellten Warren de la Rue und Hugo Müller die Chrysophansäure aus dem Absatze dar, der sich in Rhabarbertinctur beim Stehen gebildet hatte und fanden außer den Bestandtheilen, welche Schloßberger und Döpping in der Rhabarber nachgewiesen hatten, eine krystallisirte Substanz, die sie Emodin nannten. Im Jahre 1858 hat v. Thann die Identität des Rumicin (aus *Rumex obtusifolius*) mit Chrysophansäure nachgewiesen. Grothe fand 1860 Chrysophansäure in *Rheum pyramidale* und 5 Rumexarten.

Im Jahre 1861 machte Fr. Pilz in meinem Laboratorium Versuche über das Verhalten der Chrysophansäure zu Chloracetyl. Im Jahre 1862 machten Warren de la Rue und Hugo Müller gleichfalls Versuche über die Einwirkung von Chloracetyl, so wie auch von Chlorbenzoyl und Salpetersäure auf Chrysophansäure.

Abgesehen von einer Notiz über eine einfachere Darstellungweise der Chrysophansäure aus Flechten und Rhabarber (1854) von mir und einer Abhandlung von Professor C. D. Schroff in dem Wochenblatte der k. k. Gesellschaft der Ärzte in Wien: Über die wirksamen Bestandtheile der Rhabarber wurden keine Untersuchungen über Chrysophansäure veröffentlicht.

In einem Vortrage: „Über Farbstoffe aus der Anthracengruppe" gehalten in der Sitzung der deutschen, chemischen Gesellschaft in

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Berlin, am 11. Mai 1868, geben die Herren Graebe und Liebermann an, daß sie durch Erhitzen von Chrysophansäure mit Zinkstaub Anthracen erhalten haben und knüpfen daran eine Reihe von Bemerkungen, auf die ich alsbald näher eingehen werde.

Bei der Analyse der Chrysophansäure hatten ich und Heldt Schloßberger und Döpping und Pilz folgende Zahlen erhalten:

	F. H. u. Heldt		Schlossb. u. D.	Pilz
C	67·90	68·09	68·12	68·00
H	4·57	4·60	4·24	4·51

Die von mir aufgestellte Formel der Chrysophansäure: $C_{10}H_8O_3$ verlangt:

C	68·18
H	4·55

Gerhardt stellte die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ als wahrscheinlich richtiger für die Chrysophansäure auf, sie verlangt:

C	69·42
H	4·12

Das Material zu den oben angeführten Analysen war bei 100° C. getrocknet.

v. Thann erhielt bei der Analyse der aus *Rumex obtusifolius* dargestellten, bei 100° C. getrockneten Chrysophansäure

C	69·59	69·64
H	4·36	4·59

Ich habe vor Kurzem Chrysophansäure, dargestellt aus *Parmelia parietina* bei 100° C. getrocknet (durch 4 Stunden in einem Strom von Kohlensäure) analysirt.

I. 0·119 gaben 0·2963 Kohlensäure und 0·0497 Wasser.

Chrysophansäure aus Rhabarber bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gab folgende Zahlen:

II. 0·1675 gaben 0·419 Kohlensäure und 0·0684 Wasser.

III. 0·1661 gaben 0·4155 Kohlensäure und 0·0644 Wasser.

Die Substanz zu dieser Analyse war bei 105° C. getrocknet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	67·91	68·22	68·22
H	4·64	4·54	4·31

Wir haben somit, wenn wir die Analysen v. Thann's weglassen, 6 Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz, ausgeführt von verschiedenen Chemikern, zu verschiedenen Zeiten, mit Material aus verschiedenen Pflanzen, und nach verschiedenen Methoden analysirt und dabei in vollkommener Übereinstimmung unter einander, mit Ausnahme der geringeren Wasserstoffmenge bei der Analyse von Schloßberger und Döpping.

Dieser Mindergehalt rührt aber ganz sicher von nichts Anderem her als von dem Mischen der Substanz mit über 100° C. erwärmtem chromsaurem Blei.

Die Zahlen, welche v. Thann erhalten hat, stimmen ganz zufällig mit den Zahlen nahe überein, welche die Formel von Gerhardt verlangt. Die analysirte Substanz war, wie v. Thann selbst angibt, unrein.

Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Chrysophansäure entspricht somit nicht der Formel Gerhardt's.

Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Chrysophansäure wird durch die Formel $C_{56}H_{42}O_{17}$ ausgedrückt.

Die bei 100° C. getrocknete Chrysophansäure enthält Krystallwasser, welches erst bei einer zwischen 110° und 115° C. liegenden Temperatur weggeht. $C_{56}H_{42}O_{17}$ muß daher geschrieben werden $4\ (C_{14}H_{10}O_4) + OH_2$.

Daß sich die Sache so verhält, habe ich durch den Versuch bestätigt.

Chrysophansäure, die zur Analyse II. gedient hatte, wurde im Kohlensäurestrom 4 Stunden bei einer zwischen 110° und 115° C. schwankenden Temperatur erhalten.

0·1798 geben 0·456 Kohlensäure und 0·0706 Wasser oder in 100 Theilen:

C	69·17
H	4·36

Der bei 115° C. getrockneten Säure kömmt die Formel zu, die Gerhardt aufgestellt hat.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Vermuthung von v. Thann, daß die Methode der Verbrennung die Ursache der Nicht-Übereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den nach Gerhardt's Formel berechneten sei, ist nicht begründet.

Graebe und Liebermann geben an, bei den Analysen der Chrysophansäure 4·0 und 4·1 pCt. Wasserstoff gefunden zu haben. Wieviel sie Kohlenstoff erhalten haben, ist nicht gesagt. Da sie ferner nicht angeben, bei welcher Temperatur die Substanz getrocknet war, die sie analysirten, da sie zwar sagen, daß die Chrysophansäure schwer zu reinigen sei, aber nicht angeben, wie sie gereinigt wurde, kann hier auf diese Zahlen weiter kein Werth gelegt werden.

Aus allen bis jetzt gemachten Analysen geht aber mit Bestimmtheit hervor, daß die von Graebe und Liebermann aufgestellte Formel $C_{14}H_8O_4$ nicht der Ausdruck der Zusammensetzung der Chrysophansäure ist, sie verlangt:

C	70·00
H	3·33
O	26·67

Wie Warren de la Rue und Müller angeben, ist das Emodin ein Begleiter der Chrysophansäure in der Rhabarber. Die Zusammensetzung des Emodin wurde von ihnen der Formel $C_{40}H_{30}O_{13}$ entsprechend gefunden, welche in 100 Theilen

C	66·85
H	4·18
O	28·97

verlangt.

Ob die Chrysophansäure, welche Graebe und Liebermann analysirten, frei von Emodin war, ist nicht zu ersehen aus dem, was in dem Sitzungsberichte der Berliner chemischen Gesellschaft gedruckt ist. Die Trennung des Emodin von der Chrysophansäure durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist oder Esssigsäure u. s. w. führt nur nach sehr ofter Wiederholung zum Ziel.

Ich habe folgende Trennungsmethode zweckmäßig befunden. Sogenanntes Rhein von Dr. Marquardt aus Bonn bezogen, ein Gemenge von Chrysophansäure, Emodin und etwas amorphen, anderweitigen Substanzen wurde mit 80 pCt. Alkohol enthaltendem Weingeist

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zu einem Brei vertheilt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durch Filtriren und Pressen entfernt. Die Masse wurde hierauf mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen Essigsäurehydrat und Wasser zum Sieden erhitzt, nachdem sie in der Flüssigkeit zu dünnem Brei vertheilt worden war. Die Flüssigkeit wurde noch warm von der Substanz, die ungelöst blieb, abfiltrirt und abgepreßt und letztere mit siedender Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, worin sich von der Chrysophansäure nicht mehr löst als in heißem Wasser. Die Flüssigkeit ist blutroth gefärbt, sie wird heiß durch ein Filter von der Chrysophansäure getrennt und diese mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Durch Auflösen in siedendem, 90% Weingeist und Erkaltenlassen der siedend filtrirten Lösung erhält man die Chrysophansäure rein. Die blutrothe abfiltrirte Lösung wird nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wodurch das Emodin gefällt wird. Man wäscht die gelben Flocken mit Wasser, löst sie in siedendem Weingeist und setzt heißes Wasser der weingeistigen, filtrirten Lösung zu, bis sich eine leichte Trübung zeigt. Beim Erkalten krystallisirt das Emodin heraus. Die Krystalle sind orange gefärbt.

Die bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrockneten Emodin-Krystalle enthalten noch Wasser.

0·1895 gaben 0·4573 Kohlensäure und 0·0733 Wasser

In 100 Theilen:

C	65·75
H	4·29

Wollte man die Formel $C_{40}H_{30}O_{13}$ als die wahre ansehen, so wäre die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz $C_{40}H_{30}O_{13} + \frac{1}{4}(OH_2)$, was C 66·02 H 4·26 entspricht.

Dieser Rest von Wasser geht erst bei einer über 100° C. liegenden Temperatur weg.

Ein bei 115° C. im Kohlensäurestrom getrocknetes Emodin gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1641 gaben 0·4009 Kohlensäure und 0·0634 Wasser oder in 100 Theilen:

C	66·63
H	4·29
O	29·08

was der Formel $C_{40}H_{30}O_{12}$ entspricht.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Substanz, welche sich aus der rothen siedenden Sodalösung beim Erkalten abgesetzt hatte und auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser so lange gewaschen worden war, bis dieses nicht mehr röthlich gefärbt abfloß, blieb auf dem Filter als blaßrother schleimiger, das Filter verstopfender Überzug zurück, der mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen, hochgelbe Farbe annahm und sich nun leicht mit Wasser auswaschen ließ. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist wurde diese Portion von Emodin rein erhalten.

0·1617 bei 115° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0·3943 Kohlensäure und 0·0624 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	66·47
H	4·27
O	29·26

Eine Quantität Emodin wurde, in Weingeist gelöst, mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und der Lösung Salzsäure zugesetzt. Es trat keine Spaltung ein. Die Analyse der Substanz gab die Zusammensetzung des unveränderten Emodin.

0·1509 gaben 0·3635 Kohlensäure und 0·056 Wasser oder in 100 Theilen:

C	65·70
H	4·12
O	30·18

Die Formel $C_{40}H_{30}O_{13}$ ist vielleicht der richtige Ausdruck der Zusammensetzung des Emodin, aber wahrscheinlich ist diese Formel nicht.

Es lassen sich viele andere Formeln aufstellen, die ebenso gut zu den Daten der Analysen passen.

Da es mir nicht um die Untersuchung aller Bestandtheile der Rhabarber zu thun war, habe ich mich mit dem Emodin weiter nicht beschäftigt.

Das Emodin löst sich in wässeriger Ätzammoniakflüssigkeit mit blutrother Farbe, die Chrysophansäure aber nicht.

Dieses ungleiche Verhalten beider Körper ist zum Nachweis von Emodin in der Chrysophansäure, nicht aber zur Trennung beider Stoffe mit Vortheil anwendbar.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Graebe und Liebermann legen Werth darauf, daß sich in der Chrysophansäure nur 2 Atome Wasserstoff durch Acetyl oder Benzoyl ersetzen lassen. Pilz hat gefunden, daß auf C_{10} in der Chrysophansäure C_4 in der Form von Acetyl eintreten, und daraus folgt, daß auf C_{14} in der Chrysophansäure C 5·6 als Acetyl aufgenommen wurden, was also 3 Atomen Acetyl näher liegt, als 2 Atomen.

Warren de la Rue und Müller geben an, daß eine alkalische Lösung der Chrysophansäure roth sei und beim Eindampfen blau werde. Sie nehmen an, daß diese Farbenänderung von der Veränderung der Chrysophansäure herstamme. Schon Schloßberger und Döpping haben diese Beobachtung gemacht, aber gefunden, daß die blaue Verbindung sich in Wasser mit rother Farbe löst.

Ich habe Chrysophansäure in Natronlauge gelöst zur Trockne verdampft und die blaue Masse wieder in Wasser gelöst. Die durch Salzsäure aus der rothen Lösung gefällte Chrysophansäure gab bei der Analyse die Zahlen, welche der Zusammensetzung der unveränderten Chrysophansäure entsprechen.

Erst bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat findet eine Einwirkung auf die Chrysophansäure statt, und es wird dabei ein Körper gebildet, der eine starke Fluorescenz zeigt.

Der Chrysophansäure höchst ähnliche Körper aus dem Krapp werde ich nächstens kennen zu lehren Gelegenheit haben.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Rochleder Friedrich

Artikel/Article: Über die Chrysophansäure. 156-162